高濃度のアルカリを含む混合アルカリ硼酸塩ガラスの密度*

門 側 幸 宏** 山 手 有***

Density of Mixed-Alkali Borate Glasses with High-Alkali Content

by

Yukihiro KADOGAWA and Tamotsu YAMATE

(Faculty of Engineering, Kansai University, Suita)

The glass forming regions in the mixed-alkali borate systems with high-alkali contents were determined. The densities of the resultant glasses at room temperature were measured by the buoyancy method, from which the apparent molar volumes were calculated. The relationships between these properties and compositions of glasses were investigated.

The main results obtained were:

(1) The effectiveness of alkali ions for the glass formation in the single- and mixed-alkali borate systems is in the order of $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$.

(2) The apparent molar volume-composition curve is nearly linear for the Li-K glasses. On the other hand, the curve has a negative deviation from linearity for the Li-Na glasses and a positive one for the Na-K glasses. The experimental results were discussed in terms of the theory of field strength.

(Received Dec. 2, 1974)

1 緒 言

ガラスの密度に及ぼす異種アルカリの影響については、すでに多くの報告がある。たとえば、B. Lengyel¹⁾らは、混合アルカリ硼酸塩ガラスにおいて、また、R. M. Hakim⁴⁾らは、 Cs_2O と Rb_2O を含む珪酸塩ガラスにおいて、それぞれ分子容一組成曲線にほぼ直線関係を認めている。これに対して、R. V. Caporali³⁾は、 Li_2O と K_2O を含む珪酸塩系の固体および熔融ガラスの分子容が加成性から正および負のずれを示すこと、また、R. M. Hakim⁴⁾らは、 Cs_2O と Li_2O , Na_2O , または K_2O とのアルカリ二成分を含む珪酸塩ガラスの分子容が正のずれを示すことを認めている。このように、ガラスの種類とか、アルカリ酸化物の組合せによってガラスの分子容と組成との関係曲線の模様には、相違がみられる。また、このような分子容の挙動の相違に対する説明はこれまでのところ充分なされていない。したがって、この点を明確にすることは充分意義があると思われる。

この種の研究は、従来、珪酸塩系において行なわれており、硼酸塩系はあまり取り扱われていない。また、

ガラス組成中のアルカリ含有量も最高45モル%⁶⁾までで、それ以上のアルカリを含むガラスについての報告はほとんど見当たらない。

アルカリ全量として50モル%以上含有する高濃度のアルカリを含むアルカリ硼酸塩系のガラス形成については、これまで、わずかに、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系の Na_2O 70モル%⁸⁾付近および $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系の Li_2O 60~65モル%⁹⁾の狭い組成域におけるガラス化現象が報告されているにすぎない。これらの系のガラス形成については、著者らも、すでにほぼ同様の組成域¹⁰⁾においてガラス化現象が起こることを認めている。

本研究では、高濃度 (60モル%以上) のアルカリ酸化物を含む $\text{R}_2\text{O}-\text{R}'_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系 (R, R' は $\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ のうちのいずれかを表わす) のガラス化範囲を調べ、得られたガラスの常温での密度測定を行ない、密度の測定値から相当分子容を求めて、これらの特性とアルカリ置換量との関連性について検討した。その結果、この種の混合アルカリ硼酸塩系のガラス化現象は、4配位のB (ホウ素) が存在することによって起こること、また、アルカリ二成分を組み合わせた場合のガラス化範囲の広さの相違と相当分子容の変化の相違は、アルカリイオンの電場の強度と密接な関係があることが判明した。

* 原稿受理 昭和49年12月2日

** 正会員 関西大学工学部 吹田市千里山

*** 関西大学工学部 吹田市千里山

2 実験方法

2・1 ガラス化の検討

調査原料には, Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , および無水硼酸 (いずれも一級試薬) を使用した.

ガラス10gが得られるように所定のモル比に調査した原料混合物 (バッチ) を半融アルミナるつぼ (容量15 cc) に入れて, $1000^\circ\sim 1100^\circ\text{C}$ に保持した SiC 電気炉中に収めて, 約15~30分間熔融した後, 常温の鉄板 (厚さ 15 mm) 上に流し出して, 急冷固化させ, 凝固物の表面および破面の肉眼観察によって結晶のみられないものをガラスとした. なお, るつぼからの Al_2O_3 のガラス中への溶け込みについては調べなかったが, 融液を流し出した後のるつぼの状態から判断して, Al_2O_3 の溶け込みによる影響は無視できると考えた. また, バッチ熔融の際の B_2O_3 の揮発による生成ガラスの組成変化に及ぼす影響についてもとくに調べ

Table I. Chemical composition of $(10-x-y)\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{K}_2\text{O} \cdot z\text{B}_2\text{O}_3$ glasses and molar concentration ratio of three alkali.

Glass No.	Chemical composition			Molar concentration ratio		
	x	y	z	β_{Li}	β_{Na}	β_{K}
1	0	0	3.5	1.00	0	0
2	1.0	0	3.5	0.85	0.15	0
3	2.0	0	3.5	0.69	0.31	0
4	3.0	0	3.5	0.54	0.46	0
5	4.0	0	3.5	0.38	0.62	0
6	5.0	0	3.5	0.23	0.77	0
7	0	0	4.0	1.00	0	0
8	1.0	0	4.0	0.83	0.17	0
9	2.0	0	4.0	0.67	0.33	0
10	3.0	0	4.0	0.50	0.50	0
11	0	0	3.0	1.00	0	0
12	0	1.0	3.0	0.86	0	0.14
13	0	2.0	3.0	0.71	0	0.29
14	0	3.0	3.0	0.57	0	0.43
15	0	1.0	3.5	0.85	0	0.15
16	0	2.0	3.5	0.69	0	0.31
17	7.5	0	2.5	0	1.00	0
18	6.5	0	2.5	0.13	0.87	0
19	5.5	0	2.5	0.27	0.73	0
20	4.5	0	2.5	0.40	0.60	0
21	3.5	0	2.5	0.53	0.47	0
22	2.5	0	2.5	0.67	0.33	0
23	7.0	0	3.0	0	1.00	0
24	6.0	0	3.0	0.14	0.86	0
25	5.0	0	3.0	0.29	0.71	0
26	4.0	0	3.0	0.43	0.57	0
27	3.0	0	3.0	0.57	0.43	0
28	2.0	0	3.0	0.71	0.29	0
29	1.5	0	3.0	0.79	0.21	0
30	6.5	1.0	2.5	0	0.87	0.13
31	5.5	2.0	2.5	0	0.73	0.27
32	4.5	3.0	2.5	0	0.60	0.40
33	3.5	4.0	2.5	0	0.47	0.53
34	6.0	1.0	3.0	0	0.86	0.14
35	5.0	2.0	3.0	0	0.71	0.29
36	4.0	3.0	3.0	0	0.57	0.43
37	3.0	4.0	3.0	0	0.43	0.57

なかったが, 熔融時間が比較的短時間である点を考慮すると, B_2O_3 の揮発の影響は無視できるものと考えた.

2・2 密度の測定

試料ガラスの密度は前報¹¹⁾と同様の方法, すなわち直してんびんを用いたアルキメデス法によって測定した. 浸せき液には, ケロシン油を用いた. なお, 密度を測定した試料ガラスの組成 (バッチ組成) を Table I に示した. 同表では総アルカリ量を1として各アルカリの含有モル比をそれぞれ β_{Li} , β_{Na} , および β_{K} で示した.

3 実験結果

密度の測定結果および密度の測定値に基づいて求めた相当分子容の結果を Table II に示した.

Table II. Density and apparent molar volume of mixed-alkali borate glasses with high-alkali content.

Glass No.	Density (g/cm ³)	Molar volume (cm ³ /mole)	Glass No.	Density (g/cm ³)	Molar volume (cm ³ /mole)
1	2.277	19.23	20	2.427	22.36
2	2.339	20.10	21	2.386	21.40
3	2.363	21.25	22	2.341	20.44
4	2.379	22.46	23	2.439	26.36
5	2.394	23.66	24	2.433	25.10
6	2.401	24.26	25	2.421	23.90
7	2.283	20.05	26	2.395	22.82
8	2.320	21.12	27	2.372	21.69
9	2.339	22.32	28	2.337	20.64
10	2.354	23.54	29	2.320	20.10
11	2.259	18.51	30	2.454	27.35
12	2.229	21.64	31	2.443	28.79
13	2.271	24.07	32	2.432	30.25
14	2.277	26.84	33	2.436	31.52
15	2.241	22.41	34	2.402	28.10
16	2.244	25.25	35	2.384	29.67
17	2.470	25.87	36	2.377	31.11
18	2.465	24.62	37	2.389	32.30
19	2.453	23.43			

3・1 ガラス化範囲

$\text{R}_2\text{O}-\text{R}'_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系 (R , R' は Li , Na , K のうちのいずれかを示す) のガラス化範囲を Fig. 1 (a)~(c) に示した.

これらの図から明らかなように, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系 (a 図), $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系 (b 図), および $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系 (c 図) のガラス化範囲 (実線で囲った斜線部分) は今岡によるこれらの系のガラス化範囲 (点線で囲った斜線部分) とはわずかに相違する. この相違は, 熔融バッチ量, 冷却条件などの実験条件に関係するものと思われる. また, $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系の Li_2O ⁹⁾ 60~70モル%の組成域でのガラス形成は, S. Lee らの結果と一致する. 全体的には, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系のガラス化範囲が最も広く, ついで, $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系である. $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系では, ごくわずかの組

Fig. 1. (a)–(b) Regions of glass formation in the $R_2O-R'_2O-B_2O_3$ systems.

成範囲でのみガラス形成が認められた。

3・2 密度とアルカリ置換量との関係

密度とアルカリ置換量（分子濃度比）との関係を Fig. 2 (a), (b) と Fig. 3 (a), (b) に示した。

Fig. 2 (a), (b) からわかるように、 Li_2O を Na_2O で置換した場合 (a 図) には、 B_2O_3 量によってその模様は多少異なるが、 β_{Na} 値の増加につれて密度は増大傾向を示している。これに対して、 Li_2O を K_2O で置換した場合 (b 図) には、 $\beta_K = 0.14 \sim 0.15$ (B_2O_3 30 ~ 35 モル%) 付近すなわち、 $Li_2O : K_2O = 6 \sim 5.5 : 1$ のモル比において密度に極小値が現われている。

また、Fig. 3 (a), (b) から、 Na_2O を Li_2O で置換した場合 (a 図) には、 β_{Li} 値の増加につれて密度は減少

傾向を示している。これに対して、 Na_2O を K_2O で置換した場合 (b 図) には、 $\beta_K = 0.4 \sim 0.43$ (B_2O_3 25 ~ 30 モル%) すなわち、 $Na_2O : K_2O = 4.5 \sim 4 : 3$ のモル比において密度に極小値が現われている。

3・3 相当分子容とアルカリ置換量との関係

いま、ある組成のガラスを構成している各成分酸化物のモル分率をそれぞれ x_i ($\sum x_i = 1$)、また、それらの分子量をそれぞれ M_i ($i = 1, 2, 3, \dots$) で表わすと、この組成ガラスの相当分子量は、 $M = \sum_i M_i x_i$ となる。つぎに、このガラスの $t^\circ C$ での密度を d_t とすると、この温度におけるその相当分子容は次式によって算出できる。

$$V = \frac{M}{d_t} = \frac{\sum_i M_i x_i}{d_t} \quad (1)$$

たとえば、 Na_2O 75 モル%、 B_2O_3 25 モル% 組成のガラスの場合には、 $M = 61.98 \times 0.75 + 69.64 \times 0.25 = 63.90$ として、このガラスの常温での密度は 2.47 (g/cm³) であるから、この温度におけるその相当分子容は、

$$V = 63.90 / 2.47 = 25.87 \text{ (cm}^3/\text{mole)}$$

となる。

このようにして求めた相当分子容とアルカリ置換量（分子濃度比）との関係を Fig. 4 (a), (b) および Fig. 5 (a), (b) に示した。

これらの図からわかるように、アルカリの組合せによって相当分子容とアルカリ置換量との関係曲線の模様には相違がみられる。リチアをカリで置換した場合 (Fig. 4(b)) には、この関係曲線はほぼ直線性を示し、加成性が成立している。これに対して、Li-Na 系 (Fig. 4 (a) と Fig. 5 (a)) では、その関係曲線は負のずれ（容積減少）を、また、ソーダをカリで置換した場合 (Fig. 5 (b)) には、それは正のずれ（容積増加）を示している。

Li-Na 系の相当分子容-組成曲線の負のずれ（容積減少）は、Kobeko¹³⁾をはじめ若干の研究者によって得

Fig. 2. (a), (b) Density of $(10-x-y) Li_2O \cdot xR_2O \cdot yB_2O_3$ glasses.

Fig. 3. (a), (b) Density of $(10-x-y) Na_2O \cdot xR_2O \cdot yB_2O_3$ glasses.

Fig. 4. (a), (b) Apparent molar volume of $(10-x-y) \text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{R}_2\text{O} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3$ glasses.

Fig. 5. (a), (b) Apparent molar volume of $(10-x-y) \text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{R}_2\text{O} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3$ glasses.

られている結果と一致する。また、Na-K系のこの関係曲線が加成性から正のずれ（容積増加）を示すことは、R. M. Hakim⁴⁾らによって得られている結果と一致する。

4 考 察

S. Greenblatt¹⁶⁾らは、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系および $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスについて、NMRの研究によって、4配位硼素の割合(N_4)とアルカリ組成との関係を、また、S. E. Svenson¹⁷⁾らは、 $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスについて、同様の研究によって、 N_4 とアルカリ組成との関係をそれぞれ明らかにしている。それらの結果によると、4配位硼素の割合、 $N_4=0$ となるのは、Li系およびNa系では、 Li_2O および Na_2O それぞれ70モル%付近であり、K系では K_2O 50モル%付近であるとされている。したがって、これらのアルカリを上述の濃度以下において組み合わせた場合には、当然のことではあるが、 $N_4 \neq 0$ となる。このことは、本研究の混合アルカリ系の場合にもあてはまり、それぞれのアルカリの組合せにおいて、上述の事実から判断して、 $N_4 \neq 0$ となり、ガラス化するのは $N_4 \neq 0$ の領域に限定されることが容易にわかる。(Fig. 1 (a)~(c))

このように、高濃度のアルカリを含む混合アルカリ硼酸塩系のガラス化現象は、4配位硼素の存在と密接な関係のあることが理解される。

つぎに、アルカリを組み合わせた場合のガラス化範

囲の広さの相違と得られたガラスの密度値に基づいて求めた相当分子容の変化の相違について考察する。

いま、ある種のイオンの周囲における電場の強度(Field strength, 以下、 F と略記する)は、次式の¹⁸⁾ように表わされる。

$$F = \frac{|Z|}{r^2} \quad (2)$$

ここで、 Z はイオン価、 r はÅで表わしたイオン半径である。

したがって、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ および O^{2-} イオンの電場の強度は、上式から計算できる。たとえば、 Li^+ イオンの電場の強度(F_{Li} と略記する)は、 $F_{\text{Li}} = 1/(0.60)^2 = 2.8$ となる。同様に、 Na^+ 、 K^+ 、および O^{2-} イオンの電場の強度(それぞれ、 F_{Na} 、 F_{K} および $F_{\text{O}^{2-}}$ と略記する)は、それぞれ $F_{\text{Na}} = 1.1$ 、 $F_{\text{K}} = 0.57$ および $F_{\text{O}^{2-}} = 1.02$ となる。(ここに引用したイオン半径の値はPaulingによる)これを整理すると、アルカリイオンの電場の強度の大きさは、 $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$ の順序となる。本研究において、アルカリを単独で含む場合に、Li系、Na系の順序でガラス化範囲が広いという実験結果を得たが、この結果は、上述のアルカリイオンの F の大きさの順序に対応していることがわかる。

一般に、陽イオンの F が陰イオンの F よりも大きい場合には、陰イオン同志の接近によって、それらの間の反発効果は著しくなり、物質の液相温度は低下する。たとえば、 LiI ($F_{\text{I}^-} = 0.21$)の融点(450℃)は NaI (663℃)、および KI (680℃)に比べてかなり低い。

上述したように、 F_{Li} (2.8)は $F_{\text{O}^{2-}}$ (1.02)よりもはるかに大きいのにに対して、 F_{Na} (1.1)と $F_{\text{O}^{2-}}$ とはほぼ等しいので、Li系、Na系の順序でガラス化範囲が広いことは、これらのアルカリイオンの F の相違が関係しているものと考えられる。このことは、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系の Li_2O 60~70モル%におけるガラス化現象が、この系の Li_2O に富む組成域の状態図(Fig. 6)と関係があること、また、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系の Na_2O に富む狭い組成域(Na_2O 70~75モル%)でのガラス化現象が、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (融点, 966℃) $\rightarrow$ $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (融点,

Fig. 6. Phase diagram for the $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ system.²⁰⁾

625℃)なる共融混合物の形成と関係があるという事実²³⁾とを考慮すれば一層明確である。

つぎに、アルカリ二成分を組み合わせた場合のガラス中のアルカリイオンの総モル数を1モル、その中の一種類のアルカリイオンのモル数を x で表わすと、アルカリ二成分を含むガラス中のアルカリイオンの電場の強度は、全体として次式のように表わされる。

$$F_{x=0-1} = (1-x)F_R + xF_{R'} \quad (3)$$

ここで、 F_R , $F_{R'}$ はLi, Na, Kのうちのいずれかのアルカリイオンの電場の強度を示す。たとえば、RイオンとR'イオンを等モル含む場合には、

$$\text{Li-Na系では, } F_{x=0.5} = 0.5(2.8+1.1) = 1.95$$

$$\text{Na-K系では, } F_{x=0.5} = 0.5(1.1+0.57) = 0.84$$

$$\text{Li-K系では, } F_{x=0.5} = 0.5(2.8+0.57) = 1.69$$

となる。

このようにして求めた F の値を組成に対してプロットするとFig. 7に示すような結果が得られる。 F の値は B_2O_3 の濃度に関係なくアルカリイオンの種類が決まれば、全混合比にわたり算出できるが、図中のプロットは代表的なガラス化組成範囲にとどめた。この図から明らかなように、アルカリ二成分を組み合わせた場合の F の大きさは、 $\text{Li-Na} > \text{Li-K} > \text{Na-K}$ の組合せの順序である。本研究において、 $\text{Li-Na系} > \text{Li-K系} > \text{Na-K系}$ の順序でガラス化範囲が広いという実験結果を得たが、これは、上述の F の大きさの順序に対応していることが明らかである。

Fig. 7. Relationship between field strength and molar concentration ratio in the $R_2O-R'_2O$ systems.

同様に、相当分子容と組成との関係曲線にみられる相違は以下のように説明される。

Li-Na系では、上述したように、 F_{Na} と $F_{O^{2-}}$ とはほぼ等しいので、相当分子容の加成性からの負のずれ(容積減少)は全体として、 F_{Li} に著しく依存していることになる。したがって、この現象は、次のように説明される。すなわち、 Li^+ イオンのイオン半径が小さいので、 O^{2-} イオンとの間のイオン間距離は短くなる。そのために、構造はひき締まり、緊密化されるものと考えられる。

Na-K系では、先程と同じく $F_{Na} \approx F_{O^{2-}}$ の関係が

あるので、相当分子容の加成性からの正のずれ(容積増加)は、 F_K に著しく依存していることになる。このことは、Li-Na系の場合とは逆の現象として説明される。すなわち、 K^+ イオンのイオン半径が大きいので、 O^{2-} イオンのイオン間距離は長くなる。その結果として、構造は広げられ、開放化されるものと考えられる。また、Li-K系の場合には、Li-Na系およびNa-K系の考察からもわかるように、 Li^+ イオンによる構造の緊密化と K^+ イオンによる構造の開放化とが相互に打ち消し合う結果、それらの中間的な構造配列をとることによるものと考えられる。このことは、この系の相当分子容-組成曲線がほぼ直線性を示し、加成性が成立することに対応している。

5 総 括

高濃度のアルカリを含む混合アルカリ硼酸塩系のガラス化範囲を調べ、得られたガラスの常温の密度を決定し、密度値から相当分子容を求めて、これらの特性とアルカリ置換量との関連性について検討し、次の結果が得られた。

(1) この種の混合アルカリ硼酸塩系のガラス化現象は、4配位のB(ホウ素)が存在することによって起こることがわかった。

(2) アルカリを単独で含む場合には、Li系、Na系の順序で、また、アルカリ二成分を含む場合には、 $\text{Li-Na系} > \text{Li-K系} > \text{Na-K系}$ の順序でガラス化範囲は広く、ガラス化に寄与するアルカリイオンの効果の大きさは、 $Li > Na > K$ の順であった。

(3) Li-Na系では、相当分子容と組成との関係曲線は加成性から負のずれ(容積減少)を、また、Na-K系では、その関係曲線は正のずれ(容積増加)を示すことが認められた。これに対して、Li-K系では、その関係曲線は直線性を示し、加成性の成立することが認められた。

(4) アルカリ二成分を組み合わせた場合のガラス化範囲の広さの相違と相当分子容の変化の相違は、アルカリイオンの電場の強度と密接な関係があることが判明した。

(昭和48年4月4日 日化第28春季年会講演会, 昭和49年10月3日 日化第31秋季年会講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Lengyel, B., M. Somogyi, and Z. Boksay, Z. Phys. Chem., **15**, 209 (1958).
- 2) Urusovskaya, L.N., Zh. Prikl. Khim., **33**, 1992 (1960).
- 3) Caporali, R.V., J. Am. Ceram. Soc., **47**, 412 (1964).
- 4) Hakim, R.M., and D.R. Uhlmann, Phys. Chem. Glasses, **8**, 174 (1967).
- 5) Ipat'eva, V. V., Z. U. Borisova, and V. S. Mol-

- chanov, Zh. Prikl. Khim., **40**, 1424 (1967).
- 6) Ipat'eva, V. V., Z. U. Borisova, and V. S. Molchanov, Zh. Prikl. Khim., **41**, 2134 (1968).
- 7) Ipat'eva, V. V., Z. U. Borisova, and V. S. Molchanov, Zh. Prikl. Khim., **42**, 49 (1969).
- 8) 今岡 稔, 窯協誌, **69**, 282 (1961).
- 9) Lee, S., and P. J. Bray, J. Chem. Phys., **40**, 2982 (1964).
- 10) 門側幸宏, 山手 有, 日化第26春季年会, 633 (1972).
- 11) 門側幸宏, 山手 有, 材料, **23**, 104 (1974).
- 12) 竹内昌三, 山手 有, 功刀雅長, 材料, **15**, 567 (1966).
- 13) Kobeko, P. P., "Amorphous Materials" (1952).
- 14) Stevels, J., Philips Technische Rundschau., **13**, 350 (1952).
- 15) Mazurin, O. V., and E. S. Borisovskii, Soviet Phys. Techn. Phys., **2**, 243 (1957).
- 16) Greenblatt, S., and P. J. Bray, Phys. Chem. Glasses, **8**, 213 (1967).
- 17) Svanson, S. E., E. Forslind, and J. Krogh-Moe, J. Phys. Chem., **66**, 174 (1962).
- 18) McMillan, P. W., "Glass-Ceramics", p. 15 (1964).
- 19) Pauling, L., "Nature of Chemical Bond", p. 346 (1945).
- 20) Rollet, A. P., and R. Bouaziz, Comp. Rend., **240**, 2417 (1955).
- 21) Levin, E. M., C. R. Robbin, and H. F. McMurdie, "Phase Diagrams for Ceramists", p. 601 (1964).
- 22) Morey, G. W., and H. E. Merwin, J. Am. Chem. Soc., **58**, 2252 (1936).
- 23) Rawson, H., "Inorganic Glass-forming Systems", p. 101 (1967).