

ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ БОРОСИЛИКАТОВ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИОНОВ

Р. Л. МЮЛЛЕР

1. Все тугоплавкие неорганические диэлектрики являются в известной мере ионизированными телами. Этим обуславливается наблюдаемая у таких диэлектриков ионная проводимость. Последняя же не может быть сколько-нибудь глубоко изучена без учета тех химических факторов, которые обуславливают не только ионизацию, но и определенную для данных диэлектриков степень электролитической диссоциации. В этом отношении мы не ошибемся, если перестанем рассматривать электропроводность диэлектриков и связанные с ней явления в качестве главы чистой физики, но будем рассматривать как составную часть электрохимии твердых тел. Другими словами, всякое изучение ионогенных свойств диэлектриков требует со стороны исследователя достаточное знакомство с накопленным опытом в области электрохимии. К сожалению, этого мы еще не имеем на сегодняшний день. Именно этим досадным обстоятельством объясняется то, что в нашей отечественной и зарубежной литературе бытуют наиболее примитивные механические представления о природе ионной проводимости диэлектриков. Здесь имеются в виду и механическая теория проводимости сложных щелочных стекол Бела фон-Ленгьеля [1] и в связи с этим ошибочное определение им чисел переноса в стеклах [2]; имеется в виду и распространенная у нас идея о „нейтрализации“ двух щелочных окислов в стеклах [3]; сюда следует отнести и непонимание Аппеном явления суперпозиции электропроводности у щелочных стекол [4].

Вместо того, чтобы открывать здесь дискуссию по этим вопросам, мы воспользуемся этой трибуной для того, чтобы осветить наиболее важную для нас всех проблему природы концентрационной ионной зависимости электропроводности диэлектриков, ограничив свой анализ вопросами электропроводности простейших стекол, содержащих лишь один окисел щелочного металла. Такое ограничение оправдано тем, что непонимание именно простейших случаев электропроводности приводит большинство исследователей к ошибочным суждениям об электропроводности более сложных систем.

2. Существует мнение, что быстрое возрастание электропроводности щелочных стекол с увеличением содержания в них щелочного окисла обуславливается разрыхлением сеточной структуры в результате разрывов связей. Недавно было показано, что в случае борных стекол введение щелочного окисла не только не сопровождается разрывом валентной связи между атомами бора, но наблюдается обратное явление возрастания числа валентных связей. В результате перехода атомов бора из трехвалентного нейтрального в четырехвалентное отрицательно ионизированное состояние сетка связей упрочняется, возрастает температура плавления, повышаются критические температуры, и борное стекло становится химически более стойким [5].

Сказанное может быть наглядно представлено в виде рис. 1, относящегося к системе $B_2O_3-Na_2B_4O_7$ [6]. На оси абсцисс отложено молярное процентное содержание буры. На левой ординате (нижняя кривая) отложена скорость растворения при $100^\circ C$, выраженная в 10^5 кратном значении $г/см^2 \cdot сек$. На правой ординате (верхняя кривая) отложен логарифм молярной электропроводности при $250^\circ C$. Из рисунка видно, что в то время, как электропроводность борных стекол с увеличением содержания

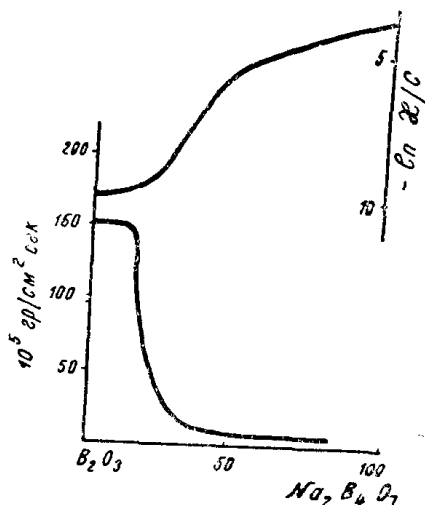


Рис. 1

окисла натрия возрастает в сотни тысяч раз,—растворение при этих же условиях в сотню раз замедляется. Столь резкое падение растворения свидетельствует об упрочнении стеклообразующей сетки. Что же касается электропроводности, то ее экспоненциальное возрастание обуславливается не степенью прочности сетки валентных связей, которые определяют вязкость стеклообразующих тел. Электропроводность же определяется в основном состоянием ионогенной составной частью. В этом нас убеждает тщательный анализ экспериментальных данных электропроводности.

3. Для правильного понимания экспериментального материала по электропроводностям стекол необходимо кратко остановиться на особенностях стеклообразующих материалов с электрохимической точки зрения.

Вследствие низких диэлектрических постоянных у B_2O_3 (3,2) и SiO_2 (3,8) ионы натрия и калия даже в расплаве прочно связаны с ионизированными кислородными атомами. Это, очевидно, из того, что величина энергии их

$$W_{ac} = - \frac{e^2 N}{r} \cong 150 \div 180 \text{ ккал/моль}$$

сохраняет еще большое значение в среде с диэлектрической проницаемостью 3—4, несоизмеримо большее значение, чем в водном растворе с диэлектрической проницаемостью около 80. Поэтому даже при температуре около $2000^\circ K$ степень диссоциации щелочных катионов остается еще весьма незначительной. Здесь, понятно, предполагается расплав с низкой концентрацией щелочных окислов, ибо лишь в этом случае расплав сохраняет низкую диэлектрическую проницаемость, близкую к наблюдаемой у B_2O_3 и SiO_2 . Такие расплавы с малым содержанием щелочных окислов по электрохимическим свойствам близки к растворам электролитов с низкой диэлектрической проницаемостью. Сольватация ионов в этих условиях чрезвычайно слаба и электростатическое взаимодействие катионов с ионизированными кислородными атомами будет велико, и потому они будут спарены. Исключение будет составлять незначительная часть катионов, имеющих статистически избыточную энергию диссоциации [7].

Существенное структурное отличие сетчатых тугоплавких структур от легкоплавких молекулярных растворов не вносит никаких изменений в процессы ассоциации ионов. Это понятно, поскольку процесс ассоциации ионов в молекулярных растворах протекает статистически посредством молекулярной диффузии; процесс же ассоциации щелочных ионов и ионизированных кислородных атомов в сетчатой структуре расплава стекла протекает статистически с неменьшим успехом путем элементарной диффузии

щелочных ионов и при высоких температурах также путем более сложной диффузии всех составных частей сетчато-валентноувязанных атомов. В другом месте было показано, что механизм сложной диффузии атомных узлов в сетке должен идти посредством статистического переключения связей [8].

Однако взаимодействие ионогенной составной части боросиликатов не ограничивается процессом ассоциации катионов и ионизированных атомов кислорода. Вследствие все той же низкой диэлектрической проницаемости происходит интенсивное взаимодействие между диполями ионогенных структурных единиц

$\text{B}^-\text{O}_{1/2}\text{M}^+$ в борном ангидриде или $-\text{SiO}_{3/2}\text{O}^-\text{M}^+$ в кремнеземе.

Согласно известному соотношению [9], энергия взаимодействия двух диполей W_{pp} лежит в пределах:

$$-\frac{28,9_p^2}{\epsilon r^3 \text{ \AA}} \leq W_{pp} \leq -\frac{14,45_p^2}{\epsilon r^3 \text{ \AA}} \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}.$$

Принимая во внимание пределы диэлектрической проницаемости $3 \leq \epsilon \leq 4$ и расстояний между центрами ионизированных атомов Li^+B^- и K^+B^- $1,66 \leq d_{\text{A}} \leq 2,21$ — получаем пределы молярных энергий взаимодействия пар диполей (при $r_{\text{A}} \cong 3 \text{ \AA}$) равными:

$$8,4 \leq W_{pp} \leq 39,8 \text{ ккал/моль}.$$

Эти значения достаточно велики и заметно больше значения $R T$ даже при двух тысячах градусах Кельвина (4 ккал/моль).

Таким образом, уже в расплаве должна происходить ассоциация ионогенных структурных узлов. Согласно же закону действия масс с увеличением содержания ионогенных полярных узлов в сетке (с возрастанием содержания металлических ионов) число ассоциированных групп будет возрастать так же, как будут расти размеры ассоциированных группировок ионогенных узлов сетки. Нетрудно представить себе, что в результате достаточного возрастания содержания ассоциирующих полярных узлов в сетке должно наступить их сплетение. На рис. 2 дано схематическое изображение такого перехода от единичных диполей и немногих ассоциированных групп (рис. 2а) к укрупненным ассоциированным группировкам, сплетенным между собою.

Тонкая атомовалентная сетка пронизывает все — как изображенные на рисунке в виде кружочков дипольные ионогенные узлы, так и белое поле, представляющее собою неионогенную среду борного ангидрида или кремнезема. Это тонкое атомовалентное строение стекла должно совмещаться с более грубыми амикронодисперсными ветвисто-структурными образованиями. В случае щелочных стекол эти образования должны быть амикронодисперсными, ибо такие стекла являются оптически однородными. При из-

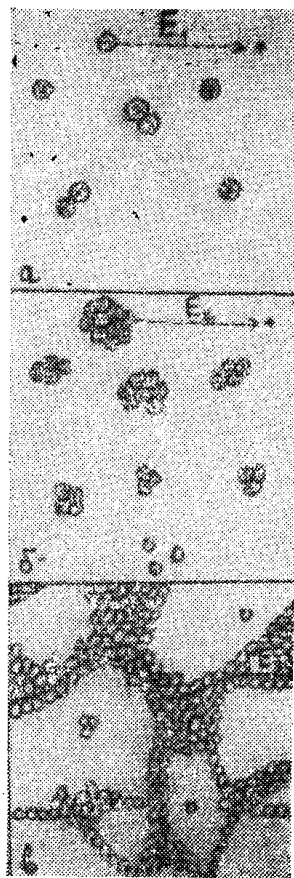


Рис. 2

вестном увеличении энергии взаимодействия дипольных узлов сетки могут образоваться достаточно крупные ассоциированные группировки, чтобы обусловить в стекле опалесценцию. Это наблюдается у стеклообразных боратов щелочноземельных металлов [10].

В полном соответствии с высказанными здесь соображениями можно ожидать наличие у щелочных стекол трех областей концентрации, характеризующихся специфическими особенностями энергии диссоциации полярных групп:

а) Область наиболее низкого содержания ионогенов (рис. 2а). Ассоциированных группировок мало. Диссоциация катионов происходит в неполярную ангидридную среду. Энергия диссоциации E_1 высокая. Низкая электропроводность с высоким температурным коэффициентом.

б) Область более высоких концентраций. Некоторое возрастание энергии диссоциации E_2 вследствие укрупнения ассоциированных группировок (коэффициент Маделунга > 1 (рис. 2б). Некоторое падение электропроводности.

в) Область образования и роста сплетений из ассоциированных структурных ионизированных узлов атомновалентной сетки (рис. 2в).

Сквозная проводимость в непрерывной ионогенной среде. Последующее убывание энергии диссоциации при возрастании концентрации полярных групп. Резкое возрастание электропроводности и убывание ее температурного коэффициента [12]. Диссоциация катионов в полярной среде требует относительно меньшей энергии благодаря взаимодействию диссоциированных катионов с окружающими диполями.

Взаимодействие это сводится к поляризационному смещению в окружающих полярных группах $\text{>B-O}^+ \text{M}^+$ или $\text{>SiO}_{3/2}\text{O}^- \text{M}^+$ металлических

ионов. Эффективно такие смещения равноценны ориентации диполей [13], и в целом все явление носит характер сольватации диссоциированных катионов окружающими полярными группировками.

4. В свое время Френкелем был предложен приближенный метод расчета только что описанного сольватационного эффекта для молекулярно-дисперсных сред [14]. Проведение аналогичного расчета для ионновалентноатомной среды дает следующие значения энергии диссоциации $\Delta\Phi$ для случаев диссоциации в среде, бедной полярными группами ($\epsilon = 6$) и в полярной среде ($\epsilon = 18$) [15].

М	$\Delta\Phi$ ккал/моль	
	$\epsilon = 6$	$\epsilon = 18$
Li	110	35
Na	114	48
K	139	95

Эти приближенные расчеты не только подтверждают вышеизложенные теоретические соображения, но одновременно показывают, что электропроводность стекол будет расти от калиевых к литиевым вследствие уменьшения дипольных моментов и уменьшения, благодаря этому, взаимодействия диполей между собой [15].

5. Вышеизложенное находится в согласии с наблюдаемыми экспериментальными закономерностями электропроводностей стекол.

Логарифмическая кривая молярной электропроводности Δ , отложенная относительно содержания в борнатровом стекле полярных групп

$[\text{Na}] = [\text{B}^-\text{O}_{1/2} \text{Na}^+]$ имеет минимум, подтверждающий явление ассоциации полярных групп (рис. 3). Что касается крутого роста электропроводности после достижения некоторой критической концентрации, то он явно обусловлен среднестатистическим сближением полярных групп в стекле. Об этом свидетельствует кривая среднего расстояния между полярными

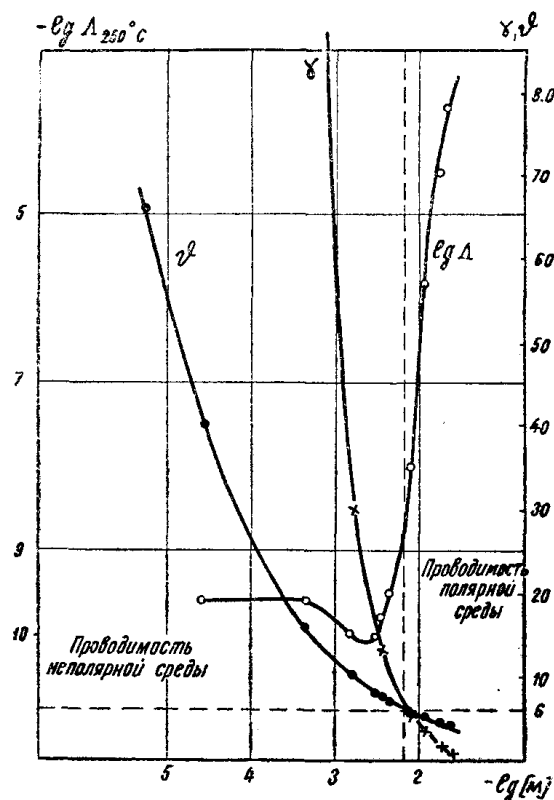
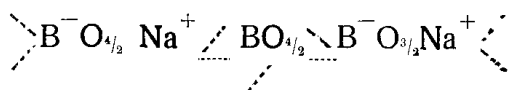


Рис. 3

узлами сетки $\theta = (6 \cdot 10^{23} [\text{Na}])^{-1/3} \cdot 10^8 \text{ Å}$. Быстрый рост электропроводности наступает вблизи значения $\theta = 6 \text{ Å}$ очень близкого к расстоянию между центрами двух полярных групп, разобщенных одной неполярной:



В полном соответствии с этим в критической области соотношение γ неполярных структурных узлов $\text{BO}_{1/2}$ к полярным $\text{B}^-\text{O}_{1/2}\text{M}^+$ близко к шести [16]. Это означает, что рост электропроводности начинается при составах стекол, отвечающих статистически разрыву последних слоев неполярных элементов $\text{BO}_{1/2}$, еще октаэдрически до того изолировавших полярные структурные элементы $\text{B}^-\text{O}_{1/2}\text{M}^+$ друг от друга.

6. Рассмотрим детальнее логарифмическую концентрационную зависимость молярной электропроводности от содержания полярных $\text{B}^-\text{O}_{1/2}\text{M}^+$ при

200 и 300°C. На рис. 4 помимо такой зависимости даны еще кривые зависимости энергии диссоциации от того же содержания полярных групп в стекле. Начальное значительное, 630-кратное возрастание содержания ионогенного компонента сопровождается незначительным, всего лишь 6-кратным изменением молярной электропроводности при 200°C. Дальнейшее в сто раз меньшее (всего лишь 6 кратное) изменение содержания натрия сопровождается уже чрезвычайно крутым, сорока миллион н-

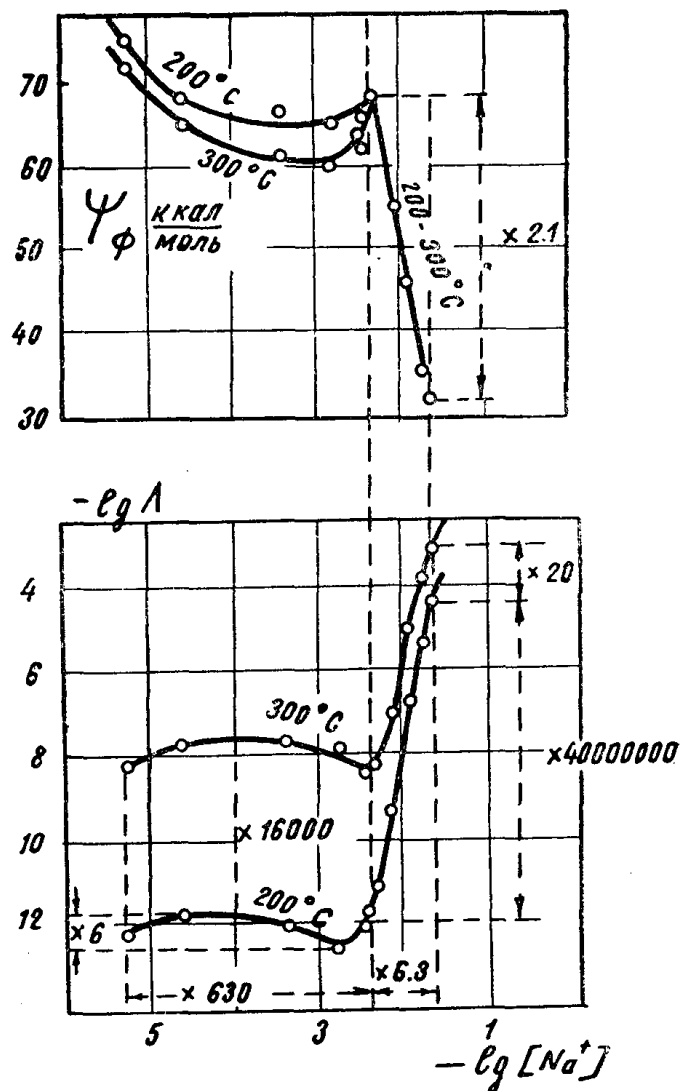


Рис. 4

нократным подъемом молярной электропроводности. Соответственно этому энергия диссоциации Ψ_ϕ , в начале относительно мало меняясь, в области крутого подъема электропроводности резко уменьшается более чем в два раза.

Детальный анализ цифрового экспериментального материала подтверждает, что скачок электропроводности определяется в основном снижением энергии диссоциации в области концентраций полярных составных частей стекла, достаточных для обеспечения непосредственного взаимодействия полярных структурных элементов.

7. Если сопоставить совокупность данных зависимости энергии диссоциации Ψ_ϕ от концентрации металлических ионов у боратов различных

металлов в логарифмической форме (рис. 5), то в области крутого подъема электропроводности получается известная линейная логарифмическая зависимость энергии диссоциации от объемной концентрации щелочных ионов.

$$\left. \begin{aligned} \lg \psi_{\phi} &= b - x \lg [M] \\ \psi_{\phi} [M]^x &= \text{const.} \end{aligned} \right\} \quad \text{или} \quad (1)$$

Эта зависимость была экспериментально установлена более 20 лет назад [6]. Здесь у борных стекол $x=0,5$, а $\text{const}=3,5 \text{ ккал/моль}$ (у натровых стекол [6] и 3,9 (у калиевых и литиевых стекол [17])).

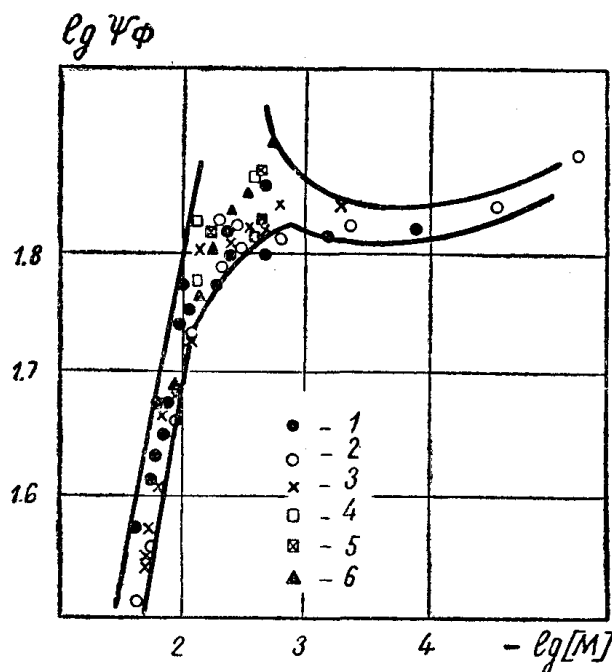


Рис. 5. Зависимость энергии диссоциации от концентрации металлических ионов. Стабильное состояние 200°C. Бораты: 1—лития, 2—натрия, 3—калия, 4—рубидия, 5—цезия, 6—серебра.

Была получена общая для борных стекол, богатых щелочными окислами, эмпирическая формула зависимости молярной электропроводности от температуры и концентрации

$$\Lambda = C \cdot \exp \left(- \frac{a}{TV [M]} \right) \frac{\text{ом}^{-1} \text{см}^2}{\text{моль}}, \quad (2)$$

где $a = 930 \pm 50$, T —абсолютная температура, $[M]$ —молярная объемная концентрация щелочных ионов.

Аналогичная зависимость была установлена у натровых силикатных стекол. В отличие от борных стекол у силикатных в выражении (1) степень $x=0,25$ [11], [18].

Выражение (1) с физической точки зрения неудобно, ибо при переходе от боратов к силикатам меняется размерность константы. Поэтому здесь предлагается более рациональная линейная зависимость энергии диссоциации ψ_{ϕ} от соотношения γ числа неионизированных узлов сетки $\text{BO}_{3/2}$ или

$\text{SiO}_{1/2}$ к числу ионизированных $\text{B}^{-}\text{O}_{1/2}\text{M}^{+}$ или $\text{SiO}_{3/2}\text{O}^{-}\text{M}^{+}$.

$$\psi_{\phi} = \psi_0 + \beta \gamma,$$

$$\text{где } \gamma = \frac{[\text{BO}_{3/2}]}{[\text{B}^{+}\text{O}_{1/2}\text{M}^{+}]} \text{ или } \gamma = \frac{[\text{SiO}_{4/2}]}{[\text{SiO}_{3/2}\text{O}-\text{M}^{+}]} \quad (3)$$

при этом при $\gamma \leq 6$ имеем следующие значения констант ψ_0 и β :

	$\psi_0 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$\beta \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
бораты лития	27,5	6,00
бораты натрия	27,0	5,50
бораты калия	28,25	6,75
силикаты натрия	30,0	1,88

Таким образом, и у боратов и у силикатов при ионизации всех структурных узлов стеклообразующей сетки ($\gamma=0$) энергия диссоциации становится близкой с среднему значению $\psi_\phi = \psi_0 \cong 28 \text{ ккал/моль}$.

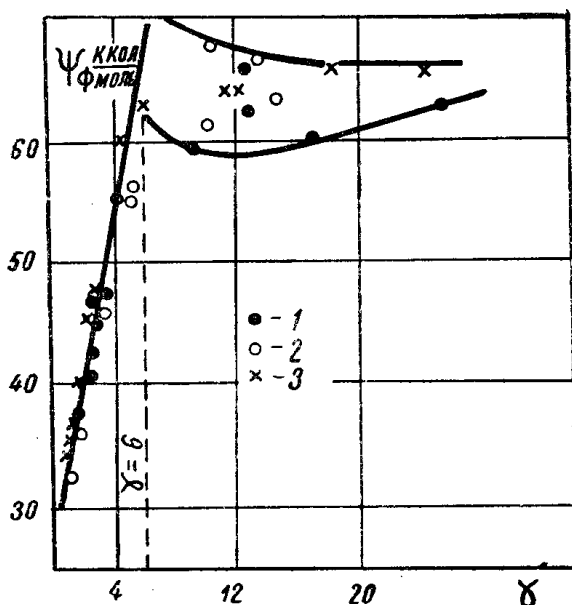


Рис. 6. Зависимость энергии диссоциации от величины атомно-ионного соотношения.

Стабильное состояние 260°C .

Бораты: 1—лития, 2—натрия, 3—калия.

Следует еще указать на сближение точек вдоль одной прямой на графике при рассмотрении линейной зависимости энергии диссоциации ψ_ϕ от величины атомно-ионного соотношения γ (рис. 6). При этом для боратов щелочных металлов получается единая линейная зависимость:

$$\psi_\phi = 27,0 + 6,25 \gamma \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}, \quad (4)$$

а для молярной электропроводности обобщенное выражение

$$\Lambda = C \cdot \exp \left(- \frac{6800 + 1,588}{T} \right) \frac{\text{ом}^{-1}\text{см}^2}{\text{моль}}. \quad (5)$$

Наконец, практически пригодным для любых боросиликатов щелочных металлов будет теперь выражение

$$\Lambda = C \cdot \exp \left(- \frac{7000 + 0,25 \beta \gamma}{T} \right) \frac{\text{ом}^{-1} \text{см}^2}{\text{моль}}. \quad (6)$$

Выводы

1. Помимо температурной зависимости электропроводность боросиликатов определяется концентрацией ионизированных составных частей ионно-атомновалентной структурной сетки. При этом решающее значение имеет концентрационная зависимость величины энергии диссоциации ионизированных полярных узлов сетки. Последние не только очень слабо диссоциированы электролитически, но находятся еще в ассоциированном состоянии в соответствии с законом действия масс.

2. Отмечается слабое изменение молярной электропроводности у боросиликатов в области малых концентраций щелочных ионов и крутое возрастание электропроводности в области повышенных концентраций. При низких концентрациях проводимость обуславливается движением диссоциированных катионов вне полярной среды; при высоких концентрациях наблюдается сквозная проводимость в полярной среде ионизованных составных частей валентно-атомной сетки.

Переходная область концентрации соответствует возникновению сквозной проводимости благодаря образованию непрерывной увязки между ионизованными элементами атомно-валентной сетки боросиликатов.

3. Предложено новое математическое выражение для концентрационной зависимости энергии диссоциации щелочных катионов в полярной среде боросиликатов и для обобщенной формулы молярной электропроводности боросиликатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bela Lengyel, Zoltan Boksay. ZS Phys. Chem. **203**, 93, 1954; **204**, 157, 1955.
2. Bela von Lengyel, glastechn. Ber. **18**, 177, 1940.
3. Г. И. Сканави. Физика диэлектриков. Москва, 1949; Диэлектрическая поляризация и потери в стеклах и керамических материалах с высокой диэлектрической проницаемостью. Москва-Ленинград. Госэнергоиздат, 1952.
4. А. А. Аппен. ЖТФ. **23**, 1870, 1953; Р. Л. Мюллер ЖТФ. **23**, 1874, 1953.
5. Р. Л. Мюллер ЖФХ. **28**, № 12, 2170, 1954.
6. R. L. MÜLLER. Phys. ZS. der Sowjetunion **1**, 407, 1932; Nature, **129**, 507, 1932.
7. P. Walden. Das Leitvermögen der Lösungen, Leipzig, 1924; N. Bjerrum, Ergebn. der exakten Naturwiss **6** 125, 1926; Г. Фалькенгаген. Электролиты. Ленинград-Москва. Химтеоретиздат, 1936.
8. Р. Л. Мюллер Ж. Пр. Х. **28**, вып. 4 и 9, 1955.
9. В. Н. Кондратьев. Структура атомов и молекул. Изд. АНССР, Москва-Ленинград, стр. 271, 1946.
10. Guertler Z. anorg. Chem. **40**, 325, 1904.
11. Р. Л. Мюллер ЖФХ **6**, 616, 1935 Acta Physicochimica USSR. **2**, 103, 1935.
12. Р. Л. Мюллер. Бюллетень Всесоюз. хим. О-ва им. Д. И. Менделеева, 1939, стр. 12; учен. записки ЛГУ. **54**, 159, 1940; Изв. АНССР, сер. физ. IV, № 4, 607 1940, Wilhelm Eitel. Physikalische Chemie der Silikate 2 Auflage, Leipzig 1941.
13. Р. Л. Мюллер. О поляризации атомно-ионного диэлектрика во внешнем поле. Предыдущий доклад на совещании 1955 г. настоящий том, стр. 240.
14. J. Frenkel. Journal of Physics, **5**, 31, 1941.
15. Р. Л. Мюллер ЖТФ **25**, № 9, 1575, 1955.
16. Р. Л. Мюллер ЖТФ **25** № 11, 1700, 1955.
17. Р. Л. Мюллер и Б. И. Маркин ЖФХ **5**, 1272, 1934 Acta Physice Chimica URSS, **1**, 266, 1934.
18. Р. Л. Мюллер. Ученые записки Ленгосуниверситета, № 54, 170, 1940.

Кемерово, Горный
институт.

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
5	15 сверху	Зинерман	Зингерман
9	2 снизу	пробивкой напряженности	пробивной напряженностью
13	4 сверху	$\varepsilon_m \cong 4 \frac{h}{2\pi}$	$\varepsilon \cong 4 \frac{h}{2\pi} \omega$
24	подпись под рисунком	рис.	рис. 9.
50	14 сверху	$\frac{1}{M_L^{a\kappa}} = \left\{ \frac{1}{M} \right.$	$\frac{1}{M_L^{a\kappa}} = \left\{ \frac{1}{M_-} \right.$
53	10 сверху	$\frac{df^{1/2}}{d\varepsilon}$	$\frac{df^{1/2}}{d\varepsilon}$
57	5 сверху	$\left(1 - \sqrt{1 - \frac{1}{1,3\varepsilon}}\right) e^{-\frac{q}{E}(\varepsilon - I)^2}$	$\left(1 - \sqrt{1 - \frac{1}{1,3\varepsilon}}\right) e^{-\frac{q}{E}(\varepsilon - I)^2}$
64	Уравнение (87)	$l_2(\varepsilon_2, \varepsilon_1) = l_1 e^{-\frac{1}{l_0}}$	$l_2(\varepsilon_2, \varepsilon_1) = l_1 e^{-\frac{l_1}{l_0}}$
65	18 снизу	$I \div 2\varepsilon_p$	$I + 2\varepsilon_p$
85	7 снизу	$10^{14} \cdot \frac{\pi \cdot 0,52 \cdot 10^{-2}}{4} \cdot 10^{-}$	$10^{14} \cdot \frac{\pi \cdot 0,52 \cdot 10^{-2}}{4} \cdot 10^{-2}$
111	2 сверху	производимости	проводимости
111	8 и 10 сверху	активизации	активации
120	5 сверху	прочности химического	прочности от химического
135	литерат. 6	стр. . .	стр. 113
147	11 снизу	$\varepsilon \cong 1000$	$\varepsilon \approx 1000$
148	подпись к рис. 4.	Иразр. Ипроб.	Иразр. / Ипроб.
204	рис. 1	KbBr	RbBr
253	подпись к рис. 6	$2 - f = 4 \cdot 10^3 \text{ гц}; 3 - f = 10^2 \text{ гц}$	$2 - f = 4 \cdot 10^2 \text{ гц}; 3 - f = 10^3 \text{ гц}$
273	7 сверху	KCl	KCl
290	подпись к рис. 4	210 ⁵	2.10 ⁵
294	1 снизу	от 10	от 10 ⁻⁴ при $f = 2 \cdot 10^7$ до 6 10
282		таблица	таблица 2
324	3 сверху	стр. 269	стр. 251
336	16 снизу	[3,4]	[3]
337	10 сверху	[5]	[4]
337	4 снизу	[6]	[5]
337	1 снизу	[7]	—
338	2 сверху	[8]	[6]
338	4 и 5 сверху	[9,10]	[7,8]
339	8 снизу	[11,12]	[9,10]
340	14 сверху	[13]	[11]
347	23 снизу	[14]	[12]
347	3,4 снизу	[15]	—
348	17 снизу	[16]	[13]
350	4 сверху	$\psi_\varphi [M] x = \text{Const}$	$\psi_\varphi [M] x = \text{Const}$
451	1 снизу	механический	технический