

стикам значительно превосходят их (кристаллизационные свойства, коэффициент термического расширения и т. д.).

Составы синтезированных нами малосвинцовых стекол внедрены в производство на Борисовском стекольном заводе им. Ф. Э. Дзержинского и на стекольном заводе «Неман» для массового выпуска изделий сортовой посуды и декоративно-художественных изделий.

Литература

1. Н. А. Шмелева. Бюлл. ВНИИСВ, 1956, № 4 (3).
2. С. Г. Ковчур. «Стекло и керамика», 1963, № 5, стр. 31—34.
3. С. Е. Савицкий и др. «Промышленность Белоруссии», 1970, № 9, стр. 46—48.
4. С. Г. Ковчур. Исследование влияния окиси празеодима в присутствии окислов Со, Ni и Сг на спектральную абсорбцию и некоторые физико-химические свойства силикатных стекол. Канд. дисс. БПИ, Минск, 1968.

С. Г. КОВЧУР, А. П. ГАЙДУК, С. Е. САВИЦКИЙ

ОКРАШИВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ СОЕДИНЕНИЯМИ ВАНАДИЯ

Ванадий как колорант схож с хромом и ураном, хотя с последним в меньшей степени. В различных стеклах ванадий может проявлять высшую и низшую степени валентности, образуя анионы или катионы. Кривые спектрального поглощения зеленого ванадиевого стекла идентичны с кривыми поглощения хромовых стекол [1].

Интересна роль в стекле ванадия как активатора. Его окислительно-восстановительное равновесие $V_2O_3 \rightleftharpoons V_2O_5$ можно сравнить с равновесием между $Cr_2O_3 \rightleftharpoons CrO_3$, но для ванадия равновесие смещается больше в сторону V_2O_5 . V_2O_3 обуславливает окрашивание стекла в зеленый цвет, V_2O_5 — в коричнево-желтый. Как и для хромосодержащих стекол, здесь также на состояние окислительно-восстановительного равновесия влияет атмосфера печи, температура варки и кислотность основного стекла.

Образование V_2O_5 в стекле обуславливает сильное поглощение в ультрафиолетовой части. Благодаря этому свойству ванадиевые стекла очень часто применяются в производстве защитных очков.

В некоторых случаях ванадий находится в стекле в двухвалентном состоянии. Согласно наблюдением И. Леффлера [2], стекла, содержащие окись ванадия и церия, окрашиваются в розовый цвет, если их подвергнуть воздействию дневного света. Этот цвет получается, по всей вероятности, вследствие присутствия двухвалентного иона ванадия. Г. Тамман [3] описал получение коричневого стекла путем закаливания расплавленного V_2O_5 , М. Фоекс [4] изучил смешиваемость V_2O_5 с другими стеклообразующими окисями. Г. Диандер и Аден [5] исследовали изменение светопоглощения растворов при образовании поливанадатов. Возрастающие количества соляной кислоты, добавляемой к бесцветному водному раствору ванадата калия, дают желтый цвет. Из изменений диффузии было обнаружено, что анион ортованадиевой кислоты $[VO_4]^{3-}$ при этом превращался в анион $[V_2O_7]^{4-}$. Это изменение влияет на кривые спектрального поглощения таким образом, как изменения, связанные с переходом хроматов в бихроматы в кислой среде. При значительном уменьшении рН среды эти комплексы разрушаются и переходят в катионы пятивалентного ванадия. Как катион пятивалентный ванадий может легко восстанавливаться даже HCl с образованием четырех-, трех- и двухвалентных катионов, цвет которых изменяется сначала до голубого $[V^{4+}]$, потом зеленого $[V^{3+}]$, и, наконец, до серовато-пурпурного $[V^{2+}]$.

В. Лучер и М. Фишнер [6] обнаружили, что поглощение красных лучей характерно только для четырехвалентного ванадия $[V^{4+}]$, который называется ванадилем. Согласно исследованиям Т. Дрейша и О. Кальшеру [8], растворы хлорида и сульфита трехвалентного ванадия имеют максимум поглощения при $\lambda = 610$ нм и не имеют инфракрасного поглощения, ион двухвалентного ванадия $[V^{2+}]$ дает широкую полосу поглощения в видимой области с максимумом поглощения при 550 нм и имеет характерное инфракрасное поглощение.

Одной из первых работ о ванадии как активаторе стекла была работа К. Фува [8]. Он указывал на близкое сходство между цветами стекол, окрашенных соединениями хрома и ванадия. К. Фува объяснял разнообразие цветов, предполагая изменение состояния равновесия между трехвалентными и пятивалентными соединениями ванадия. М. Фриц, Г. Гельгоф и М. Томас [9] изучали спектральное поглощение ряда ванадиевых стекол, в которых возрастающие количества

SiO_2 были замещены V_2O_5 . Все кривые спектрального поглощения этих стекол имели относительно сильную полосу поглощения в инфракрасной области около 1150 $\mu\text{м}$. В. Вейль, А. Пинкус и А. Бадгер [10] провели изучение влияния основного состава стекла на цвет, сообщаемый ванадием, при постоянном количестве ванадия. В результате ими установлено, что зеленая окраска становится более интенсивной по мере увеличения в стекле содержания SiO_2 , а также V_2O_5 и P_2O_5 , а небольшие добавки борной или фосфорной кислот к силикатному стеклу положительно влияют на процесс окрашивания стекол.

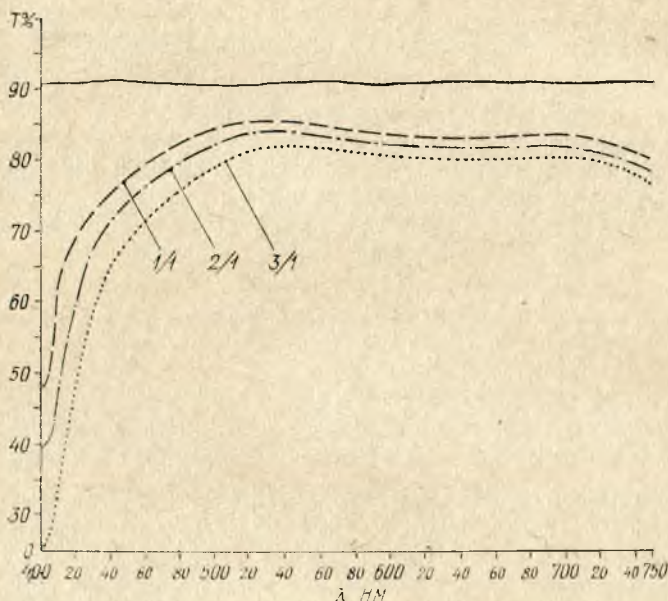


Рис. 1. Кривые спектрального пропускания свинцовокальциево-силикатных стекол (состав А), окрашенных 1/1 — 0,40; 2/1 — 0,60 и 3/1 — 1,0 вес. % V_2O_5 .

Таким образом, рядом исследователей установлено, что ванадиевые стекла могут быть окрашены в голубой, желто-зеленый, коричневый и иногда серый цвета. Цвет стекла зависит от валентного состояния ванадия. Чистые голубые и желто-зеленые стекла содержат ванадий в трехвалентном состоянии, коричневые — в виде V_2O_5 , а бесцветные стекла получаются,

когда ванадий вводится в основные стекла в окислительной среде.

Следует указать на работы П. В. Букариновой и Т. И. Вайнберг [11], Л. И. Демкиной и П. В. Букариновой [12] и Т. В. Вайнберг [13], в которых изучались спектры поглощения ионов ванадия.

Кривые спектрального пропускания ванадиевых стекол 1/1—9/1, активированных V_2O_5 в количестве 0,4; 0,6 и 1 г на 100 г стекла, изображены на рис. 1—3. Составы исследуемых стекол приведены в работе [14]. Для этих стекол характерно высокое пропускание в зеленой, желто-зеленой, желтой, оранжевой и красной областях спектра. Из указанных рисунков видно, что ванадиевые стекла 1/1—9/1 не имеют поглощения в

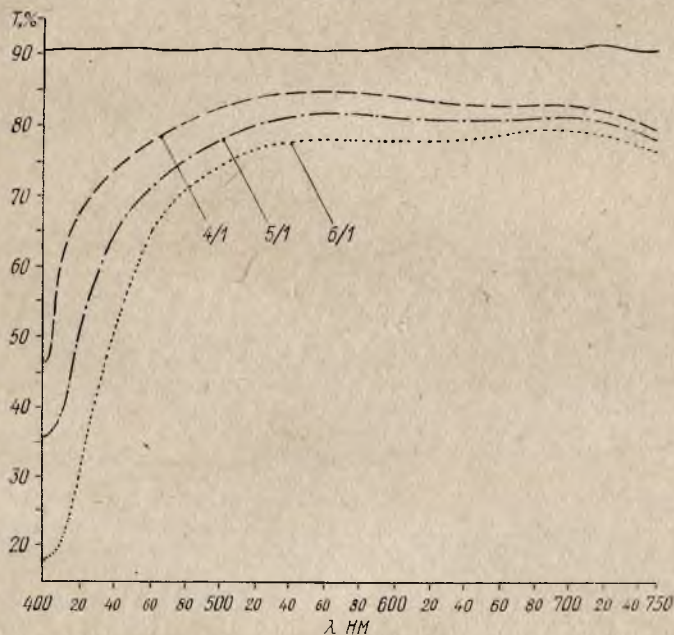


Рис. 2. Спектрально-абсорбционные характеристики синтезированных малосвинцовых стекол состава Б, окрашенных 4/1 — 0,40; 5/1 — 0,60 и 6/1 — 1 вес. % V_2O_5 .

красной области спектра, а поэтому могут быть использованы для получения «александритового» эффекта. Весьма высокое пропускание красных лучей стеклами 1/1—9/1 свидетельствует о том, что ион ванадия находится в исследуемых свинцовока-

лиевосиликатных натриевокальциевосиликатных стеклах в виде V^{3+} .

Визуальная оценка окрашивания ванадиевых стекол серии 1/1—9/1 выявляет заметную разницу в окраске и оттенках в зависимости от состава стекла и концентрации красителя. Стекла малосвинцовые (состав Б) и в особенности свинцово-калиевые (состав А) имеют выраженную тенденцию к усилению желто-зеленого цвета с увеличением концентрации красителя. Подтверждается влияние на окрашивание ванадиевых стекол основности состава стекла, которая в данных исходных составах стекол неодинакова и изменяется не только в зависимости от разных количеств в стекле двуокиси кремния, но и в значительной мере зависит от степени связанности SiO_2 окисью калия.

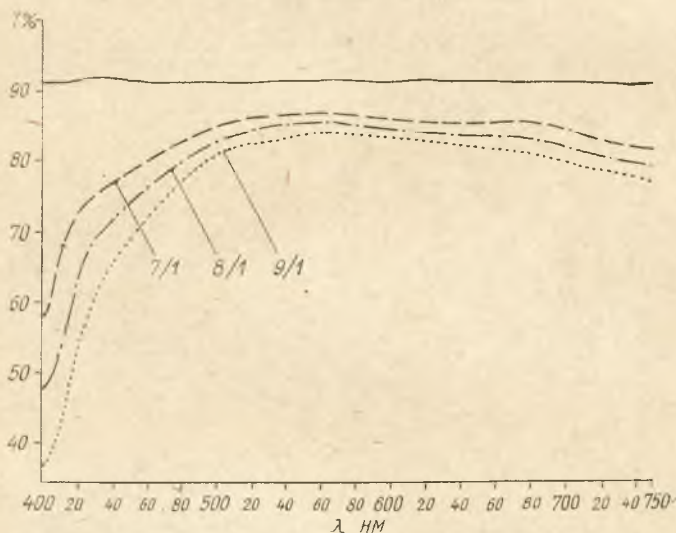


Рис. 3. Кривые пропускания натриевокальциевосиликатных стекол состава В, окрашенных 7/1 — 0,40; 8/1 — 0,60 и 9/1 — 1,0 вес. % V_2O_5 .

Мнение некоторых исследователей [3, 5] о том, что стекла обычных составов при нормальных условиях окрашиваются соединениями ванадия в зеленовато-коричневые цвета, не подтвердилось. Вместе с тем следует согласиться с мнением авторов, что изменение соотношения между ионами 3- и 5-ва-

лентных состояний ванадия приводит к различному окрашиванию стекол. Так, зеленую окраску стекол исходного состава В можно объяснить смещением равновесия в сторону иона V^{3+} , спектр поглощения которого состоит из двух полос в видимой области с максимумами $\lambda=625$ и $\lambda=425$ нм, и полосы в инфракрасной области $\lambda=1000$ нм, что видно на кривых светопропускания стекол 1/1—9/1 и наиболее выражено для стекла состава В (7/1—9/1), а также в стеклах 3/1 состава Б и 1/1 состава А.

Анализ рис. 1—3 также показывает, что увеличение концентрации ванадия в исследуемых стеклах 1/1—9/1 не приводит к существенному изменению характера кривых спектральной абсорбции. Полученные экспериментальные данные по окрашиванию стекол ванадием хорошо согласуются с данными некоторых исследователей [8—13]. Окраска всех синтезированных ванадиевых стекол устойчива. Варка ванадиевых стекол затруднений не вызывает.

Литература

1. W. A. Weyl. Coloured Glasses, Sheffield, 1954.
2. J. Löffler. Glastechn. Ber., 1937, № 15, 389—393.
3. G. Tamman. Aggregatzustände, Leipzig, 1922, 230.
4. M. A. Föex. Ann. Chim., 1939, 11, 359—452.
5. C. Lander. Th. Aden, 2, Physicai Chem., 1929, 144, 197—212.
6. W. Luder, M. Fichnen. Comt. rend., 1927, 185, 208.
7. T. Dreisch, O. Z. Kaleschauer. Phisikal Chem., 1939, 45, 19—41.
8. K. Fuwa. Journ. Japan Ceram. Assoc., 1939, 47, 367—569.
9. M. Fritz, G. Gelehoif, M. Tomas. Z. Tech. Physik, 1939, 11, 289—326.
10. W. A. Weyl, A. G. Pincus, A. E. Badger. J. Amer. Soc., 1939, 22, 374—377.
11. П. В. Букаринова, Т. И. Вейнберг. Отчет Государственного оптического института К-8-46. Л., 1946.
12. Л. И. Демкина, П. В. Букаринова. Отчет Государственного оптического института К-3-47. Л., 1947.
13. Т. И. Вейнберг. «Оптико-механическая промышленность», 1958, № 9.
14. С. Г. Ковчур. «Стекло и керамика», 1963, № 5, стр. 31—34.