

5. R. Neeb. L. analyt. Chem, 1961, 182, 10.
6. Uoshimura Yuzo, Ueno Kaogu. Mem. Fac. Sci Kyushu Univer, 1961, 4, 63.
7. А. С. Бабенко, В. Н. Толмачев. Украинский химический журнал, 1961, 27, 732.
8. М. М. Тананайко. Труды комиссии по аналитической химии, 1963.
9. М. И. Булатов, И. П. Калинин. Практическое руководство по фотокolorиметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. М., 1968, стр. 178.

С. Г. КОВЧУР, А. П. ГАЙДУК, С. С. САВИЦКИЙ, В. В. КУЗНЕЦОВА,  
Т. Н. КОЖАН

## СПЕКТРАЛЬНО-АБСОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРАЗЕОДИМОВОХРОМОВЫХ И НЕОДИМОВОХРОМОВЫХ СТЕКОЛ

Для активированных стекол весьма важной характеристикой является спектральное светопропускание в диапазоне длин волн 400—750 нм. В связи с этим подробно изучались спектрально-абсорбционные характеристики легированных стекол, пригодных для массового производства изделий сортовой посуды, декоративно-художественных изделий, светофильтров, специальных защитных стекол и т. д. Характерно, что влияние окисей празеодима и неодима в композиционном сочетании с окисью хрома на спектральные свойства стекол, а также влияние исходного состава стекла на эти параметры изучено мало. В ряде исследований [1—6] приводятся некоторые качественные параметры активированных стекол  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

Настоящая работа представляет систематическое исследование влияния композиционного сочетания колорантов  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Pr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$  в различных соотношениях на спектры абсорбции свинцовокалиевосиликатных, синтезированных нами малосвинцовых и натриевокальциевосиликатных стекол. Исходные составы стекол для исследования приведены в табл. 1. Все сырьевые материалы применялись химически чистыми.

Таблица 1

## СОСТАВЫ СТЕКОЛ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Окислы	Стекло А		Стекло Б		Стекло В		Стекло Г	
	свинцовокалие- восиликатное		малосвинцовое		малосвинцовый хрусталь		натриевокальци- евосиликатное	
	вес %	мол. %	вес. %	мол. %	вес. %	мол. %	вес. %	мол. %
StO <sub>2</sub>	51,00	71,42	60,2	72,65	61,00	72,95	74,50	75,35
PbO	30,00	11,27	9,8	3,19	13,00	4,28	—	—
BaO	3,00	1,68	7,0	3,34	5,00	2,67	—	—
ZnO	3,00	3,11	3,0	2,68	3,00	3,11	—	—
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	1,5	1,67	1,00	1,12	—	—
CaO	—	—	3,0	3,92	—	—	9,00	9,77
K <sub>2</sub> O	11,00	9,83	14,00	10,81	—	—	4,00	2,62
Na <sub>2</sub> O	—	—	—	—	15,0	11,5	11,75	11,53
Na <sub>2</sub> O (седит- рой)	2,0	2,62	1,5	1,74	2,00	2,37	0,75	0,72

Колоранты Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вводились сверх 100 вес. % основного состава в следующих количествах: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—0,15; 0,30 и 0,60 вес. %, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—1; 2; 3; 6; 9 и 12 вес. % и Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—1; 2; 3 и 4 вес. %.

Опытные варки проводились при температуре 1450±10° на Борисовском стекольном заводе им. Ф. Э. Дзержинского. Спектрально-абсорбционные характеристики активированных стекол изучались по кривым спектрального пропускания в диапазоне длин волн 400—750 нм, полученным на спектрофотометре СФ-4а на образцах размером 20×10×1 мм.

Свинцовокалиевокалиевосиликатные стекла 2—4 (рис. 1) с содержанием 0,15 вес. % окиси хрома и переменными количествами Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеют две широкие полосы поглощения в видимой области спектра, принадлежащие, по-видимому, иону трехвалентного хрома. В синей полосе поглощения имеется три максимума с длинами волн 443, 470 и 480 нм, что соответствует кривым светопропускания стекол, легированных одной окисью празеодима.

Положение этих максимумов соответствует электронным переходам  $^3H_4 \rightarrow ^3P_{0-2}$  в ионе Pr<sup>3+</sup> [7].

Эти три максимума поглощения для стекла 4 значительно сглажены по вертикали и приближены друг к другу, так как большая оптическая плотность образцов обеспечивает полное поглощение лучистой энергии в области электронных перехо-

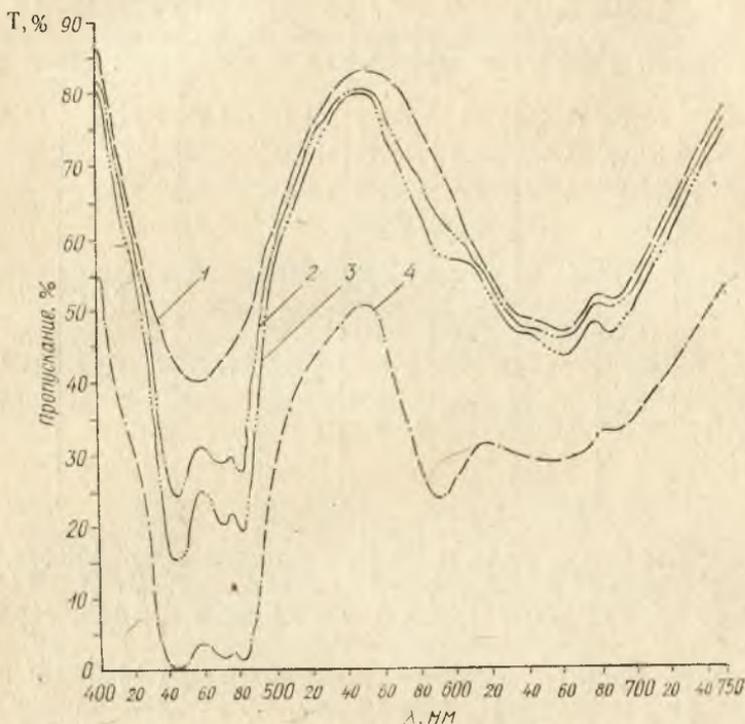


Рис. 1. Спектрально-абсорбционные кривые стекол, активированных  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ :

- 1 — стекло А, 0,15 вес. %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;
- 2 — стекло А, 0,15 вес. %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и 3 вес. %  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ;
- 3 — стекло А, 0,15 вес. %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и 6 вес. %  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ;
- 4 — стекло А, 0,15 вес. %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и 12 вес. %  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ .

дов. Сдвигов максимумов и минимумов поглощения в сторону коротких или длинных лучей не наблюдается. Характер кривых спектральной абсорбции этих стекол не меняется.

Стекла 2—4 имеют также два максимума в красной полосе поглощения с длинами волн 660 и 690 нм, что соответствует кривым пропускания свинцовокалиевосиликатных стекол, активированных одной окисью хрома. Для стекла 3 заметен мак-

симум поглощения с длиной волны 595 нм, который переходит в полосу поглощения для стекла 4 с увеличением концентрации  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  до 12 вес.%. Этот максимум также принадлежит иону  $\text{Pr}^{3+}$  и соответствует электронному переходу  ${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^1\text{D}_2$ . Совпадение максимумов в синей полосе поглощения  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  для стекол 2—4 приводит к усилению окрашивания и получению более глубоких цветов празеодимовых хромовых стекол при тех же концентрациях колоранта [8].

Стекла 2—4 прозрачны для всех волн, кроме синих лучей, в интервале длин волн 440—480 нм, и поэтому они окрашены в стабильный желто-зеленый цвет.

Увеличение концентрации  $\text{Sr}_2\text{O}_3$  для свинцовокальциевосиликатных стекол 5—9 до 0,60 вес.% в сочетании с  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  привело к увеличению оптической плотности по всему спектру. Наиболее интенсивно поглощаются все синие и красные лучи. Кривые пропускания стекол 6—9, легированных  $\text{Sr}_2\text{O}_3 + \text{Pr}_2\text{O}_3$ , накладываются друг на друга. Разница в пропускании света стекол 8 и 9 по всему видимому спектру составляет не более 1,5%. Этот факт свидетельствует о том, что добавка в свинцовокальциевосиликатные стекла  $\text{Sr}_2\text{O}_3$  более 0,30 вес.%, а  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  более 6 вес.% нецелесообразна, так как появляется реальная угроза массового брака празеодимового стекла в виде выделения изумрудно-зеленых пластинок вследствие ограниченной растворимости  $\text{Sr}_2\text{O}_3$ .

На рис. 1, 2 не наблюдается сдвигов максимумов поглощения свинцовокальциевосиликатных стекол, активированных  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  в сочетании с  $\text{Sr}_2\text{O}_3$ , характерных для стекол 10—11 [8] на основе состава А, легированных только  $\text{Sr}_2\text{O}_3$ . Это явление можно связывать с упрочнением структуры свинцовокальциевосиликатных стекол окисью празеодима, частичной отдачей кислорода избыточным красящим центрам хрома с последующим образованием соединений  $\text{Cr}^{3+}$ , т. е. создаются условия, при которых образование больших красящих ионных комплексов  $[\text{CrO}_4^{2-}]$  становится невозможным [5].

Нами установлено, что сочетание колорантов  $\text{Sr}_2\text{O}_3 + \text{Pr}_2\text{O}_3$  оказывает аналогичное действие на активирование малосвинцовых и натриевокальциевосиликатных стекол, как и на стекло состава А.

Нами исследовался характер спектрально-абсорбционных кривых свинцовокальциевосиликатных, малосвинцовых и натриевокальциевосиликатных стекол, активированных окисью хрома в сочетании с окисью неодима в различных сочетаниях

для длин волн 400—750 н.м. В случае активирования стекол А, Б, В и Г сочетанием  $\text{Sr}_2\text{O}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3$ , как и для уже описанного сочетания  $\text{Sr}_2\text{O}_3 + \text{Pr}_2\text{O}_3$ , получаем комбинированные

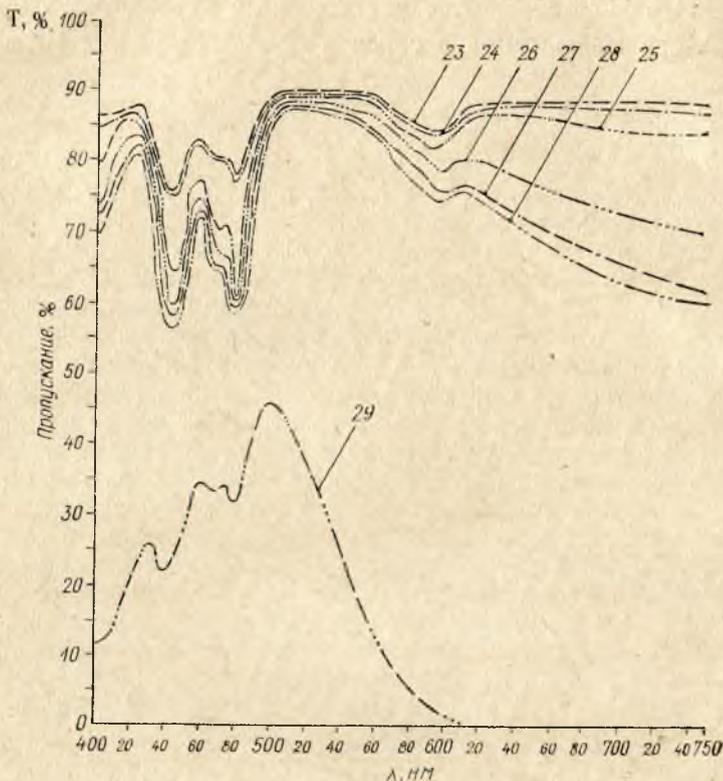


Рис. 2. Спектральные кривые абсорбции празеодимоведенных стекол:

- 23 — стекло Б, 0,1 вес. %  $\text{CuO}$ , 2 вес. %  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ;
- 24 — стекло Б, 0,1 вес. %  $\text{CuO}$ , 3 вес. %  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ;
- 25 — стекло Б, 0,25 вес. %  $\text{CuO}$ , 3 вес. %  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ;
- 26 — стекло Б, 0,50 вес. %  $\text{CuO}$ , 1 вес. %  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ;
- 27 — стекло Б, 0,75 вес. %  $\text{CuO}$ , 1 вес. %  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ;
- 28 — стекло Б, 0,75 вес. %  $\text{CuO}$ , 3 вес. %  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ;
- 29 — стекло Б, 3 вес. %  $\text{CuO}$ , 3 вес. %  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ .

спектрально-абсорбционные кривые путем наложения спектров пропускания стекол, легированных  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , и стекол, активированных  $\text{Sr}_2\text{O}_3$ .

Анализ кривых спектрального пропускания празеодимово-хромовых и неодимово-хромовых стекол показывает, что характерной особенностью этих стекол является то, что они обладают высоким пропусканием в красной полосе поглощения. По этой причине хром не следует никогда применять в качестве основного колоранта в зеленом сигнальном стекле. Окись меди поглощает красную часть спектра (рис. 2). Поэтому стекла для дорожных знаков или сигнальных фонарей на судах следует активировать окисью меди в сочетании с  $\text{Pr}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ , так как для хромосодержащих стекол характерно явление дихроизма в зависимости от изменения источника освещения. Синевато-зеленое окрашивание такого стекла можно модифицировать также путем применения титансодержащего исходного состава с содержанием  $\text{TiO}_2$  от 3 до 10 вес. %.

К сожалению, по одним только результатам измерений спектрального поглощения невозможно установить, играет ли  $\text{Cr}^{3+}$  в исследуемых стеклах роль решеткообразователя или модификатора.

### Выводы

Установлены следующие оптимальные концентрации колорантов для получения зеленых стекол: окиси празеодима не более 6 вес. %, окиси неодима до 3, окиси хрома не более 0,30 и окиси меди до 3 вес. %.

Показано, что состав стекла и изменение концентраций колорантов не приводит к смещению полос поглощения в фиолетовой, синей и красной частях спектра и изменению характера кривых спектральной абсорбции.

Установлено, что координационное число празеодима и неодима в изучаемых стеклах постоянно, а Pr и Nd в этих стеклах находится в виде трехвалентных катионов.

Стекла, активированные  $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + \text{Pr}_2\text{O}_3$ , нашли широкое применение для массового производства изделий бытовой посуды и художественно-декоративных изделий на Борисовском стекольном заводе им. Ф. Э. Дзержинского. Кроме того, эти стекла пригодны для имитации изумрудно-зеленых драгоценных камней, специальных защитных светофильтров и сигнальных устройств.

## Литература

1. I. Hobrecht. Glastechn. Berichte, 1926, 59, 2680—2691.
2. H. Lütge. Glastechn. Berichte, 1932, 10, 374—380.
3. Ф. Граве, С. Проктер. Рефераты IV Международного конгресса по стеклу в Париже. 1936.
4. V. Ctyrocy. Journ. Soc. Class. techn., 1940, 112—116.
5. В. Вейль. Окрашенные стекла. Шеффилд, 1951.
6. R. Vickerly. Amer. Ceram. Soc. 1958, 41, 11, 541—542.
7. М. А. Ельяшевич. Спектры редких земель. М., 1953.
8. 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. Минск, БПИ, 1968.

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

### ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-АБСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ НИКЕЛЕВЫХ СТЕКОЛ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ $\text{Pr}^{3+}$ И $\text{Nd}^{3+}$

С целью получения стекол, обладающих определенными оптическими характеристиками, нами проведена работа по изучению влияния NiO в присутствии ионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$  на спектральную абсорбцию свинцовокалиевосиликатных, мало-свинцовых [1, 10] и натриевокальциевосиликатных стекол.

В связи с тем что ионы празеодима, неодима и других редкоземельных элементов имеют характерные спектры поглощения в узком диапазоне волн видимого спектра (рис. 1), они пригодны для активирования стекол с целью получения различных цветов и оттенков. Следует заметить, что влияние окисей празеодима и неодима в сочетании с закисью никеля на спектральное поглощение стекол, а также влияние состава стекла на эти характеристики изучено мало. В некоторых исследованиях указываются только качественные характеристики некоторых свойств стекол, активированных  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и другими окислами редкоземельных элементов [2—9].

Настоящее исследование представляет систематическое изучение влияния композиции активаторов NiO+ $\text{Pr}_2\text{O}_3$  и NiO+ $\text{Nd}_2\text{O}_3$  в различных соотношениях на спектры абсорбции четырех типов стекол. Составы указанных стекол приведены в табл. 1.