

А. П. ГАЙДУК

ВЛИЯНИЕ TiO_2 НА СПЕКТРАЛЬНО-АБСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ Nd^{3+}

Титан — ближайший аналог кремния. Он образует окислы Ti_2O_3 и TiO_2 , из которых второй (аналог SiO_2) значительно устойчивее первого даже при высоких температурах. Поэтому Ti_2O_3 в стекле образуется лишь при действии сильных восстановителей и высокой температуры. Двоокись титана (TiO_2) белого цвета, а соли четырехвалентного титана бесцветны.

Небольшие количества TiO_2 , которые в качестве неизбежных примесей непосредственно вводятся в стекло вместе с песком или огнеупорными материалами, не влияют на цвет силикатных стекол. Только в боросиликатных или фосфатных стеклах эти небольшие количества (менее 1% TiO_2) могут дать фиолетовый или пурпурный цвета, так как в некоторых типах таких стекол Ti^{4+} сравнительно легко может быть восстановлен до Ti^{3+} . Рядом исследователей [1—4] установлено, что силикатные стекла, содержащие ион Ti^{4+} , могут быть бесцветны даже при введении TiO_2 до 10,0%, так как в силикатных стеклах трудно восстановить TiO_2 . Ион Ti^{4+} оказывает значительное сопротивление восстановлению, когда он находится в стекле как решеткообразователь. Тем не менее, титан — одна из самых интересных составных частей стекла с точки зрения его окрашивания.

Наиболее удивительно то, что на окрашивающее действие ряда колорантов стекла большое влияние оказывает введение в стекло двуокиси титана. Так, железосодержащие стекла, или глазури, окрашиваются в глубокие оранжевые цвета при вводе до 10,0% TiO_2 . Прежде, чем изменение цвета железосодержащего стекла при вводе двуокиси титана было полностью объяснено, это изменение в цвете с зеленого на оранжевый относили за счет окислительного процесса и считали, что TiO_2 выполняет роль катализатора. Сейчас известно, что усиление оранжевого окрашивания стекла железом в присутствии двуокиси титана указывает на сдвиг Fe^{3+} из модифицирующего в решеткообразующее состояние [1].

Таким же образом TiO_2 действует на церий. Здесь наиболее отчетливо проявляется возможность перехода окрашивающего иона Ce^{4+} из положения модификатора в положение решеткообразователя. Это явление и вызывает желтый цвет церия — титана. Оно благоприятствует образованию цератов, т. е. солей церия вместо цериевого силиката.

Интересно влияние TiO_2 на цвет шестивалентного урана. Как и в случае с железом, медью и церием, она сдвигает U^{6+} из модифицирующего положения в решеткообразующее; при этом желтая окраска углубляется и флюоресценция исчезает. Связанная с этим химическая трансформация состоит в переходе иона U^{6+} в бесцветный ион (UO_2^{2+} [2]).

Двуокись титана значительно повышает светопреломление стекол. Это свойство TiO_2 позволяет получить на основе стекол, содержащих TiO_2 , бессвинцовые хрусталы [5].

Настоящим исследованием ставилась цель изучить влияние двуокиси титана на спектральную абсорбцию трех титров силикатных стекол, активированных ионами Nd^{3+} . Составы указанных стекол приведены в табл. 1.

Таблица 1

Исходные составы стекол для исследования

Окислы	Стекло А			Стекло Б			Стекло В			
	свинцовокалиевое стекло			малосвинцовый хрусталь			натриевокальциевосиликатное стекло			
	вес, %	мол. доля	мол. %	вес, %	мол. доля	мол. %	вес, %	мол. доля	мол. %	
R_2O	SiO_2	51,00	0,850	71,42	61,00	1,014	74,85	74,50	1,241	75,35
	B_2O_3				1,00	0,014	1,03			
	PbO	30,00	0,134	11,27	13,00	0,058	4,27			
	BaO	3,00	0,020	1,68	3,00	0,020	1,48			
	ZnO	3,00	0,037	3,11	3,00	0,037	2,73			
	CaO							9,00	0,161	9,77
	K_2O	11,0	0,117	9,83	17,00	0,180	13,28	4,00	0,043	2,62
	Na_2O							11,75	0,190	11,53
	Na_2O (сеантром)	2,00	0,032	2,69	2,00	0,032	2,36	0,75	0,012	0,73
	Итого . . .	100,00	1,190	100,00	100,00	1,355	100,00	100,00	1,647	100,00

В состав всех стекол Nd_2O_3 вводилась сверх 100,0% основного состава в количестве 1—4 г на 100 г стекла. Количество SiO_2 замещалось на TiO_2 в количестве 3,0; 5,0; 8,0% основного состава.

Композиционные сочетания Nd_2O_3 и TiO_2 приведены в табл. 2.

Светопропускание активированных стекол в видимой области спектра в диапазоне 400—750 нм определялось на спектрофотометре СФ-4А. Измерения производились по образцам $20 \times 10 \times 1$ мм.

Полученные кривые спектрального пропускания свинцовокальциевосиликатных 37/1—39/1, малосвинцовых 40/1—42/1 и натриевокальциевосиликатных стекол 43/1—45/1 показывают, что поглощение света в видимой области спектра у титансодержащих стекол происходит по всему спектру почти одинаково. Характерно для этих стекол то, что у них вообще отсутствуют максимумы поглощения, а светопропускание в диапазоне длин волн 400—750 нм равно 78—86%, т. е. это по существу бесцветные стекла. Эти данные указывают на то, что титан в стеклах 37/1—45/1 находится в виде решеткообразующего иона Ti^{4+} .

О красящем действии окиси титана в сочетании с неодимом можно судить по полученным спектрально-абсорбционным кривым свинцовокальциевосиликатных 1/6—3/6; 10/6—12/6 и 28/6—30/6, малосвинцовых 4/6—6/6; 13/6—15/6 и 31/6—33/6 и натриевокальциевосиликатных стекол 7/6—9/6; 16/6—18/6 и 34/6—36/6, содержащих TiO_2 взамен SiO_2 в количестве 3,0; 5,0 и 8,0% в сочетании с Nd_2O_3 от 1 до 4 г на 100 г стекла.

Анализ кривых показывает, что в титановонеодимовых стеклах изменение концентрации двуокиси титана и Nd_2O_3 не приводит к изменению характера спектральной абсорбции. Для всех исследованных сте-

Таблица 2

Стекла с Nd_2O_3 , в которых SiO_2 частично замещена на TiO_2

Колоранты	Количество Na_2O_3 в $\Gamma/100$ г стекла, TiO_2 , %	Номера опытных стекол по исходным составам		
		А	Б	В
TiO_2	3,0	37/1	40/1	43/1
	5,0	38/1	41/1	44/1
	8,0	39/1	42/1	45/1
$\text{TiO}_2 + \text{Nd}_2\text{O}_3$	3,0 + 1,0	1/6	4/6	7/6
	5,0 + 1,0	2/6	5/6	8/6
	8,0 + 1,0	3/6	6/6	9/6
$\text{TiO}_2 + \text{Nd}_2\text{O}_3$	3,0 + 2,0	10/6	13/6	16/6
	5,0 + 2,0	11/6	14/6	17/6
	8,0 + 2,0	12/6	15/6	18/6
$\text{TiO}_2 + \text{Nd}_2\text{O}_3$	3,0 + 3,0	19/6	22/6	25/6
	5,0 + 3,0	20/6	23/6	26/6
	8,0 + 3,0	21/6	24/6	27/6
$\text{TiO}_2 + \text{Nd}_2\text{O}_3$	3,0 + 4,0	28/6	31/6	34/6
	5,0 + 4,0	29/6	32/6	35/6
	8,0 + 4,0	30/6	33/6	36/6

кол не наблюдается сдвигов максимумов поглощения в сторону коротких или длинных лучей. Характер кривых спектральной абсорбции всех титановнеодимовых стекол соответствует кривым пропускания неодимовых стекол; для них так же, как и для стекол, активированных только неодимом, характерно селективное поглощение света с узкой, но крутой и интенсивной полосой поглощения, которая находится между 570—590 нм и разделяет видимый спектр на две части, т. е. для них характерна сравнительно тонкая структура спектра поглощения неодимовых стекол.

В результате проведенных спектральных исследований кривых пропускания в свинцовокалиевосиликатных, малосвинцовых и натриево-кальциевосиликатных стеклах, активированных Nd^{3+} в присутствии двуокиси титана, в них выявлена полная индифферентность окраски, присущей ионам Nd^{3+} , установлено, что двуокись титана не оказывает свойственного ей в случае сочетания с рядом других молекулярных красителей стекла влияния на окрашивающее действие иона Nd^{3+} .

Эти факты подтверждают, что титан в стеклах 1/6—36/6, как и в стеклах 37/1—45/1, находится в виде решеткообразующего иона Ti^{4+} , а спектры поглощения стекол 1/6—36/6 изменяются вследствие энергетических переходов экранированных орбитальных электронов 4f-подуровня, специфичного для РЗЭ, в данном случае для неодима.

Литература

- [1] W. A. Weyl. Coloured Glasses. Sheffield, 213, 1951. [2] H. Salmang. Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Glasfabrikation. Berlin, 278, 1957. [3] Б. Лонг. Физические свойства и варка стекла. М., 1938, 141. [4] В. В. Варгин. Производство цветного стекла. М., 1940, 131. [5] А. Н. Даувальтер. Хрустальные, цветные и опаловые стекла. М., 1957, 124.