

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Действительный член АН БССР М. А. БЕЗБОРОДОВ

КОЛЛОИДНЫЕ КРАСИТЕЛИ И МИКРОПОРИСТОСТЬ СТЕКЛА

Некоторое время назад нам пришлось наблюдать интересный и редкий случай окраски прозрачного кварцевого стекла в красный цвет. Как известно, оно вообще чрезвычайно трудно поддается окраске в своей массе. Красная окраска кварцевого стекла произошла случайно и по ошибке — как предполагалось, из-за попадания кусочка металлической меди в тигель с горным хрусталем, предназначенным для плавки.

Плавка кварцевого стекла в высокочастотной индукционной вакуумной печи ведется при температурах 1800—1900° в графитовых тиглях (1). Газовая среда в рабочем пространстве печи восстановительная.

Сплавленное стекло было выработано в виде палочек диаметром около 5 мм. Оно приобрело светлорубиновый цвет, подобный тому, который наблюдается в тонких слоях многокомпонентных силикатных стекол, окрашенных коллоидной медью. Не вся толща стекла оказалась одинаково окрашенной; некоторая часть палочек по длине, по направлению вытягивания осталась бесцветной. Для выяснения причины окраски и проверки сделанного предположения был выполнен спектрографический анализ стекла, как окрашенной его части, так и бесцветной. Спектрограмма подтвердила присутствие меди не только в окрашенном стекле, но и в бесцветном.

Металлическая коллоидная медь дает «медный рубин» — темнокрасное прозрачное стекло. Нет сомнений в том, что упоминаемый образец кварцевого стекла также оказался окрашенным коллоидной медью.

Недавно Бейерсдорфер производил исследование медного рубина в электронном микроскопе; оказалось, что медь находится в стекле в виде иглообразных и пластинчатых кристаллов, а также октаэдров, имеющих в поперечнике 100—200 Å (2). Можно сделать тогда заключение, что там, где частицы меди выросли до указанных размеров, кварцевое стекло приобрело рубиновую окраску; в другой части стекла частицы меди, наоборот, не достигли упомянутой величины, и оно осталось бесцветным.

Окраска кварцевого стекла коллоидной медью интересна в связи с представлениями об его структуре. Простой химический состав кварцевого стекла облегчает рассмотрение ряда явлений, которые труднее анализировать в многокомпонентных стеклах.

Прежде всего сопоставим размеры коллоидных частиц меди с размерами основных структурных компонентов кварцевого стекла. Согласно ныне существующим и общепринятым положениям, элементарной структурной ячейкой кристаллического кремнезема и кварцевого стекла является тетраэдр, состоящий из одного атома (иона) кремния, окруженного 4 атомами (ионами) кислорода; символ этой элементарной ячейки $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (3-5).

Расстояние между атомом кремния и ближайшим атомом кислорода около 1,62 Å; два соседних кислорода одного и того же тетраэдра удалены друг от друга на расстояние около 2,6 Å. Эти междуатомные расстоя-

ния всегда и везде одинаковы независимо от того, принадлежит ли $[\text{SiO}_4]^{4-}$ кристаллической или стеклообразной модификации кремнезема (4-8).

Можно с достаточной смелостью утверждать далее, что изолированные, отдельные тетраэдры не существуют самостоятельно и что они объединяются в комплексы. По подсчетам М. П. Воларовича и А. А. Леонтьевой, основанным на измерениях вязкости, число кремнекислородных тетраэдров, объединяющихся в кварцевом стекле при 1250° , достигает 540 (9). На основании своих экспериментальных определений вязкости кварцевого стекла в широком температурном интервале Н. В. Соломин пришел к заключению, что при $1300\text{--}2000^\circ$ комплексы содержат несколько сотен тетраэдров (10). Тогда, исходя из размеров элементарного тетраэдра и числа тетраэдров в комплексе, можно было бы принять перечень такого комплекса равным несколько сотням ангстрем; их размеры, следовательно, соизмеримы с величиной частиц коллоидной меди и, очевидно, значительно превосходят последние.

Наличие частиц равномерно распределенной коллоидной меди в структуре кварцевого стекла позволяет сделать вывод о «микropористости» его, о наличии в нем «пустот», в которых может помещаться медь.

Температура кристаллизации меди 1084° . Кварцевое стекло начинает приобретать при остывании свойства твердого тела, не способного к деформации, примерно при 1140° ; как показал экспериментально Н. В. Соломин, при этой температуре кварцевое стекло имеет вязкость 10^{13} пуаз (11). К моменту кристаллизации меди кварцевое стекло находится уже в высоковязком состоянии; тогда, находясь еще в жидком состоянии, медь распределяется равномерно в затвердевшей структуре кварцевого стекла и находит между образовавшимися комплексами тетраэдров «пустоты», размеры которых должны быть $> 200 \text{ \AA}$.

Такие пустоты вполне объяснимы, если сравнить удельный вес кварцевого стекла с удельным весом горного хрусталя (кристаллического кварца), из которого оно получается при плавке. Удельный вес кварца 2,65 (округляем до второго десятичного знака); кварцевого стекла 2,20. Каждое из этих веществ построено из одинаковых элементарных кремнекислородных тетраэдров, и отличаются они, следовательно, прежде всего способом «упаковки»: расположение тетраэдров в теле кварца и кварцевого стекла различно — более плотное у первого и менее плотное у второго. Кварцевое стекло имеет почти на 17% пустот больше, чем кварц. Очевидно, что именно наличие в структуре кварцевого стекла пустот, размеры которых, по крайней мере местами, достигают 200 \AA и больше, дает возможность помещаться в них частицам коллоидной меди, вызывающим рубиновую окраску. Отметим, что исследования кристаллических тел подтверждают также и в решетке реального кристалла наличие пустот, представляющих собой щели — разрывы между отдельными блоками, размеры которых достигают $100\text{--}10000 \text{ \AA}$ (12-14). Представление о «микropористой» структуре кварцевого стекла, содержащей в себе субмикроскопические пустоты, может быть перенесено и на многокомпонентные стекла, а также на стекла, не имеющие в своем составе кремнезема. Основанием для этого могут служить наблюдения над диффузией серебра, вызывающего изменения цвета стекла и образование в нем лимонно-желтой окраски. «Пористость» стекол представляет собой, очевидно, более широкое явление и наблюдается не только в кварцевом стекле и не только в силикатных стеклах вообще.

Способность стекол воспринимать коллоидное окрашивание позволяет распространить это наблюдение на различные стеклообразные системы, содержащие минеральные компоненты.

В практике стеклоделия давно применяется способ поверхностного окрашивания стеклянных изделий в лимонно-желтый цвет при помощи пасты, содержащей соединение серебра; паста намазывается на поверх-

ность изделия и прогревается вместе с ним в течение известного времени при температуре, близкой к интервалу размягчения стекла. После такой тепловой обработки стеклянного изделия в печи оно охлаждается и затем освобождается от пасты; изделие остается блестящим, но приобретает окраску, проникающую на некоторую глубину в толщу стекла.

Явление диффузии серебра в стекле было изучено Э. Э. Мазо несколько лет назад в Лаборатории химии и технологии стекла Белорусского политехнического института им. И. В. Сталина (15). Автор экспериментально показал, что окраске поддаются силикатные и боратные стекла, как содержащие в своем составе щелочные компоненты, так и не имеющие их.

Окраска стекла в лимонно-желтый цвет зависит и в данном случае от размеров частиц коллоидного металла. Можно считать, что желтый цвет в проходящем свете имеют те золи серебра, у которых размеры частиц от 100 до 200 Å. Эти данные могут быть распространены и на стекла (16-17). По М. В. Савостьяновой, в желтом стекле размеры частичек серебра $< 300 \text{ Å}$ (18).

Исследование Э. Э. Мазо показало несостоятельность гипотезы о том, что процесс диффузии серебра в стекле следует объяснить реакцией обмена основаниями (19-21). Э. Э. Мазо обнаружил диффузию серебра в бесщелочных боратных стеклах, также вызывающую окрашивание их; это опрокинуло указанную гипотезу: опытные стекла не содержали щелочей, однако диффузия происходила. Вместо отвергнутой гипотезы была высказана справедливая догадка о том, что в стекле находятся пустоты, серебро проникает в них и выделяется там в коллоидно-дисперсном состоянии; наряду с диффузией совершается восстановление серебра до металла из той соли, в виде которой оно введено в пасту. О размере этих пустот можно судить по величине частиц коллоидного серебра, помещающихся в них. Пустоты эти в многокомпонентных силикатных и различных боратных бескремнеземных стеклах, содержащих щелочи и без них, таких же примерно размеров, как и в кварцевом стекле, т. е. $> 200 \text{ Å}$.

При получении золотого рубина окраска стекла происходит вследствие выделения частиц коллоидного золота, имеющих размеры от 200 до 370 Å (22).

Таким образом, возможность коллоидного окрашивания стекла медью, серебром, золотом, а также, очевидно, и другими коллоидными красителями следует рассматривать в связи с микропористой природой стекла, содержащего в себе субмикроскопические полости, размеры которых достигают 200 Å, а может быть, и более, соединенные «каналами», наличие которых подтверждается проницаемостью стекол для газов (23-27).

Белорусский политехнический институт
им. И. В. Сталина
Минск

Поступило
7 1 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. А. Безбородов, В. П. Прянишников, *Оптико-механическая промышленность*, 7 (36), 3 (1934). ² K. Beyersdorfer, *J. Soc. Glass Technology*, 36, No. 172, 209 (1952). ³ В. Л. Брэгг, *Структура силикатов*, 1934, стр. 31-37. ⁴ О. Гассель, *Кристаллохимия*, М.—Л., 1936, стр. 70-74. ⁵ В. М. Гольдшмидт, *Кристаллохимия*, Л., 1937, стр. 17. ⁶ G. Morey, *The Properties of Glass*, N. Y., 1938, p. 526. ⁷ А. А. Аппен, *Усп. хим.*, 6, в. 5, 662 (1937). ⁸ А. А. Аппен, *Усп. хим.*, 8, в. 10, 1461 (1939). ⁹ М. П. Волярович, А. А. Леонтьева, *Acta Physicochim. URSS*, 7, 357 (1937). ¹⁰ Н. В. Соломин, *ЖФХ*, 14, в. 2, 235 (1940). ¹¹ Н. В. Соломин, там же, стр. 239. ¹² М. В. Савостьянова, *Усп. физ. наук*, 22, в. 1, стр. 2 и 3 (1939). ¹³ В. Д. Кузнецов, *Физика твердого тела*, 1, Томск, 1937, стр. 179-181. ¹⁴ В. П. Барзаковский, *Природа*, № 4, 12 (1943). ¹⁵ Э. Э. Мазо, *ДАН*, 68, № 4, 745 (1949). ¹⁶ Н. П. Песков, Е. М. Александрова-Прейс, *Курс коллоидной химии*. М.—Л., 1948.

¹⁷ W. Weyl, Coloured Glasses, Sheffield, 1951, p. 407. ¹⁸ М. В. Савостьянова, Усп. физ. наук, **22**, в. 1, 28 (1939). ¹⁹ W. Weyl, Coloured Glasses, Sheffield, 1951, p. 411. ²⁰ В. Эйтель, Физическая химия силикатов, Л., 1936, стр. 87. ²¹ P. Gilard, L. Dubrul, Verre et silicates industriels, 7, Nos. 28, 29, 30 (1936). ²² В. Наумов, Химия коллоидов, Л., 1932, стр. 93. ²³ С. П. Глаголев, Кварцевое стекло, М.—Л., 1931, стр. 89—91. ²⁴ F. J. Norton, J. Am. Ceram. Soc., **36**, No. 3, 90 (1953). ²⁵ G. A. Williams, J. B. Ferguson, J. Am. Chem. Soc., **44**, 2160 (1922). ²⁶ W. Eitel, M. Pirani, K. Scheel, Glastechnische Tabellen, Berlin, 1932, S. 202. ²⁷ G. Morey, *ibid.*, S. 402.