

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. А. КЕФЕЛИ

ОКРАСКА СТЕКЛА СОЕДИНЕНИЯМИ КОБАЛЬТА

(Представлено академиком И. В. Гребенщиковым 10 XII 1946)

Стекла, окрашенные соединениями кобальта, значительно отличаются по кривым спектрального поглощения в зависимости от химического состава их. Кривые спектрального поглощения стекол аналогичны кривым поглощения различных растворов солей кобальта, строение красителя в которых достаточно хорошо изучено (1). Сопоставляя вид кривой поглощения стекла и раствора и пользуясь эмпирическим правилом, что сходство спектров поглощения определяется сходством химического строения красителя, можно с достаточной степенью уверенности говорить о структуре красящего комплекса в стеклах. В настоящей работе исследовалось влияние химического состава на кривую спектрального поглощения окрашенного кобальтом стекла.

Были исследованы силикатные, боратные и боросиликатные стекла с систематически изменяющимся составом. Кобальт вводился в стекло в виде окиси, в количестве 0,1 часть на 100 частей стекла. Измерение спектрального поглощения стекол в видимой области спектра (720 — 420 м μ) производилось на спектрофотометре Кёниг — Мартенса.

Результаты измерений представлены в виде кривых удельного поглощения, рассчитанных по формуле:

$$E_{\lambda} = \frac{D - D_r}{lcd},$$

где D — оптическая плотность; D_r — потеря на отражение; l — толщина стекла; c — концентрация красителя; d — удельный вес стекла.

Из опубликованных разными авторами работ (2) известно, что изменение окраски растворов солей кобальта и его солей в кристаллическом состоянии связано с изменением строения кобальтового комплекса, т. е. изменением числа групп, координирующихся вокруг иона кобальта. Синяя окраска кобальтовых соединений объясняется наличием иона кобальта с координационным числом, равным четырем; розовая окраска связана с увеличением координационного числа до шести.

Кривые спектрального поглощения этих двух красящих центров, изображенные на рис. 1, могут быть трех типов.

Для розового центра (нижняя кривая) имеется лишь один тип кривой спектрального поглощения, с одним максимумом $\lambda = 550$ м μ , для синего красящего центра известны два типа, отличающиеся некоторой тонкостью структуры (верхние кривые). Незначительные изменения спектра поглощения синего красящего центра, вероятно, связаны с разной

электрической природой молекул, окружающих красящую группу и оказывающих большее или меньшее возмущающее воздействие на нее.

С современной точки зрения изменение спектрального поглощения объясняется изменением взаимной поляризации ионов красителя и окружающих его ионов.

Как известно (3), в стекле наиболее сильно поляризующимся ионом является ион кислорода, поляризация которого в поле иона красителя будет обуславливаться степенью поляризованности его в поле ионов, составляющих данное стекло.

Изложенное позволяет рассматривать спектральное поглощение стекла как результат взаимодействия иона кислорода, с одной стороны, и иона кислорода с ионами, составляющими стекло, с другой. Более точные представления об этом мы можем получить, учитывая особенности структуры стекла. Как показало наше исследование, силикатные стекла окрашиваются кобальтом в интенсивно синий цвет, мало отличающийся при переходе от одного состава стекла к другому. Строение кривой спектрального погло-

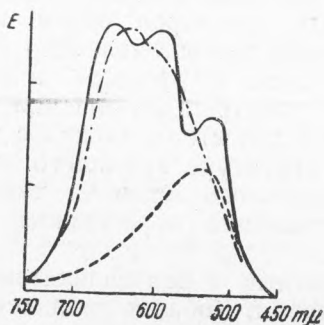


Рис. 1. Кривые спектрального поглощения розового и синих красящих центров иона кобальта

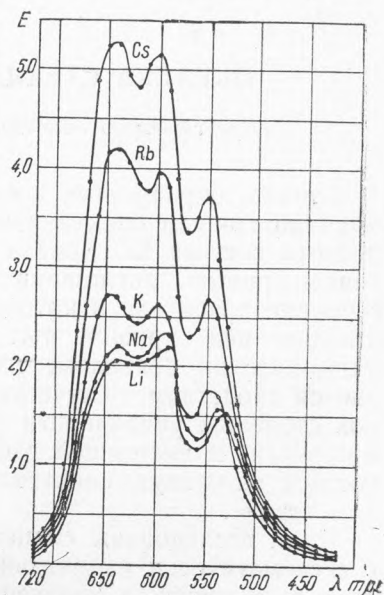


Рис. 2. Кривые спектрального поглощения двухкомпонентных силикатных стекол состава $1R_2O \cdot 3SiO_2$

щения этих стекол по своему характеру отвечает синему красящему центру иона кобальта.

На рис. 2 изображены кривые спектрального поглощения двухкомпонентных силикатных стекол состава $1R_2O \cdot 3SiO_2$. Этот ряд стекол дает отчетливую картину поляризационных взаимодействий элементов, составляющих стекло, т. е. по мере возрастания радиуса иона щелочного металла происходит увеличение кривой спектрального поглощения.

Исходя из этих положений, можно представить, что литий, имеющий малый радиус иона и большую силу электрического поля, чем ионы других щелочных металлов, с большей силой взаимодействует с ионом кислорода и тем самым ослабляет взаимосвязь последнего с ионом кобальта, что влечет за собой более слабую окраску литиевого стекла по сравнению с другими щелочными стеклами этого молекулярного состава.

На трехкомпонентных стеклах состава $1R_2O \cdot 1RO \cdot 5SiO_2$, где R_2O представляют собой окисел натрия или окисел калия, а RO — окислы двухвалентных металлов, мы не наблюдаем такой закономерности, что, вероятно, можно объяснить различным строением внешних электронных оболочек ионов двухвалентных металлов.

Изменение соотношения щелочных и кислотных компонентов в стекле изменяет лишь величину кривых спектрального поглощения, в то время как характер вида кривых остается неизменным.

Изменение величины спектрального поглощения, повидимому, может быть объяснено изменением соотношения красящих комплексов, которые, как это следует из литературных данных (4), находятся в равновесии при окрашивании солями кобальта различных сред.

Постоянство характера кривой спектрального поглощения силикатных стекол, независимо от природы одновалентного и двухвалентного окислов и от взаимного соотношения в стекле щелочных и кислотных окислов, позволяет предположить, что образование красящих центров

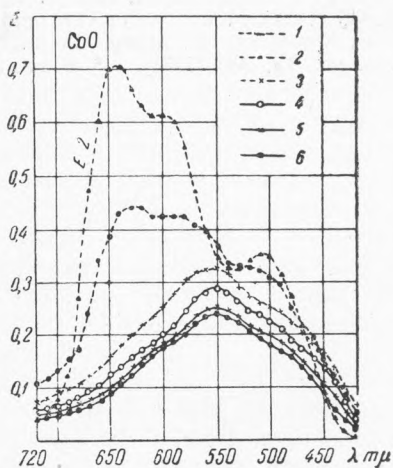


Рис. 3. Влияние увеличения B_2O_3 на спектральное поглощение стекла состава $1K_2O \cdot nB_2O_3$;

1 — $n=3$; 2 — $n=4$; 3 — $n=5$;
4 — $n=10$; 5 — $n=30$; 6 — $n=300$

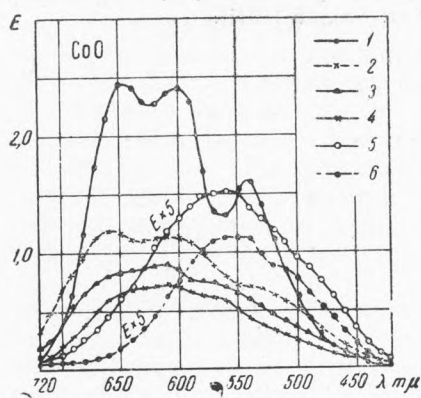


Рис. 4. Влияние увеличения B_2O_3 на спектральное поглощение боросиликатного стекла состава

$1K_2O \cdot nB_2O_3 \cdot 5SiO_2$; 1 — $n=1$;
2 — $n=3$; 3 — $n=4$; 4 — $n=5$;
5 — $n=10$; 6 — $n=20$

иона кобальта обуславливается, главным образом, особенностями строения структурной сетки стекла. Это положение наиболее отчетливо подтверждается при рассмотрении борных стекол.

Как видно из рис. 3 и 4, окрашенные кобальтом боратные и боросиликатные стекла изменяют как величину, так и характер спектра поглощения при изменении соотношения в стекле основных и кислых окислов между собой.

Стекла с большим содержанием B_2O_3 в составе — розовые, и характер спектрального поглощения их указывает на наличие ионов кобальта с координационным числом, равным шести. По мере уменьшения количества B_2O_3 характер кривой поглощения становится все более типичным для комплекса с координационным числом четыре, дающим синюю окраску.

Такое перерождение спектрального поглощения боратных и боросиликатных стекол при изменении содержания в них борного ангидрида, повидимому, связано с возможностью образования двух различных структурных групп (BO_3 и BO_4) (5), с которыми бор входит в сетку стекла как стеклообразующий окисел и которые выявляются на ряде физических свойств стекла.

Очевидно, спектральное поглощение, как одно из физических свойств стекла, находится в прямой связи с этими особенностями бора.

Постепенное перерождение кривых спектрального поглощения

рис. 3 и 4), связанное с наличием различных структурных образований бора в стекле, дает возможность судить о преобладании того или иного красящего центра иона кобальта, причем, чем больше бора входит в сетку стекла в виде BO_3 (при его большом содержании), тем более равновесие сдвигается в сторону образования розового красящего центра, и наоборот.

Государственный оптический
институт

Поступило
10 XII 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. G. Donnan and H. Bassett, *J. Chem. Soc.*, **81**, 939 (1902); A. Hantzsch, *Z. anorg. u. allg. Chem.*, **159**, 273 (1927); H. Dirking, *Z. anorg. Chem.*, **233**, H. 3 (1937).
² B. Hill and O. R. Howell, *Phil. Mag.*, **48**, 833 (1924); M. L. Schultz and E. E. Lileck, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2748 (1942).
³ E. Kordes, *Z. anorg. Chem.*, **241**, 1 (1939).
⁴ J. Rohde u. E. Vogt, *Z. phys. Chem.*, **15**, 353 (1931).
⁵ Warren, *J. Am. Cer. Soc.*, **8** (1941).