

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

П. В. БУКАРИНОВА и В. В. ВАРГИН

**ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА НА ПРОПУСКАНИЕ СТЕКЛАМИ
УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫХ ЛУЧЕЙ**

(Представлено академиком И. В. Гребенщиковым 17 XII 1946)

Стекла, пропускающие ультрафиолетовые лучи, находят широкое применение в различных областях науки и техники. Имеется чрезвычайно большое количество работ, посвященных вопросам влияния состава стекла, загрязнений, условий варки и других технологических факторов на прозрачность стекол в ультрафиолетовой области спектра.

Таблица 1

№№ стекол	Содержание в процентах				
	SiO ₂	B ₂ O ₃	BaO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O
1	—	60	25	15	—
2	—	55	20	17,5	7,5
3	65	—	20	—	15
4	67	20	—	—	13

Как известно, чистый плавленый кварц, сплавленная борная и фосфорная кислота имеют границу пропускания около 185 мμ при толщине слоя 3 мм (1). При сплавлении этих кислот с основаниями получаются стекла с меньшей прозрачностью в ультрафиолетовой части спектра. Однако, если стекла не содержат окислов тяжелых металлов, а состоят лишь из SiO₂, B₂O₃, CaO, BaO и Na₂O, то граница пропускания их лежит около 230 мμ (2).

Установлено, что содержание в стекле окислов железа в сотых и даже тысячных долях процента, неизбежно присутствующих в материалах стекловарения, сильно снижает прозрачность стекла в ультрафиолетовой области (3). Это влияние изучалось, однако, лишь на стеклах типа силиката натрия и известково-натриевых силикатных стеклах.

Так как спектральное поглощение различных красителей чрезвычайно сильно зависит от природы растворителя, представляет интерес изучить влияние содержания железа на пропускание ультрафиолетовых лучей для стекол различного химического состава. Это имеет большое значение для производства увиолевых стекол, так как поглощение ультрафиолетовых лучей в промышленных увиолевых стеклах обычно определяется не поглощением компонентов стекла, а поглощением железа, загрязняющего сырье.

Для проведения данной работы были взяты четыре стекла, практически применяемые для изготовления увиолевых фильтров. Состав их приведен в табл. 1.

Первые два стекла являются борными и отличаются друг от друга лишь тем, что стекло № 1 не содержит щелочей, а стекло № 2 содержит 7,5% Na_2O . Третье стекло — натриево-барий-силикатное и четвертое — натриево-боро-силикатное. Все материалы для шихт подвергались специальной очистке. В шихты стекол вводилась окись железа в постепенно возрастающих количествах, причем учитывалось и содержание железа в сырых материалах шихты, определяемое аналитически. Варка стекол производилась в платиновой печи сопротивления в платиновом тигле.

Спектральное поглощение стекол определялось для двух ртутных линий: $\lambda=313 \text{ м}\mu$, принадлежащей к области излучения так называемых „биологических“ лучей, и $\lambda=254 \text{ м}\mu$, характеризующей область излучения максимального бактерицидного дей-

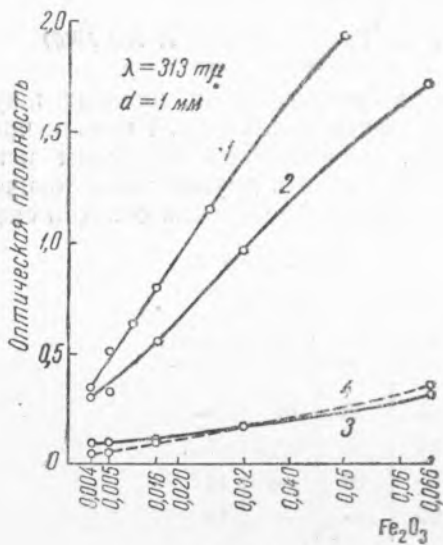


Рис. 1

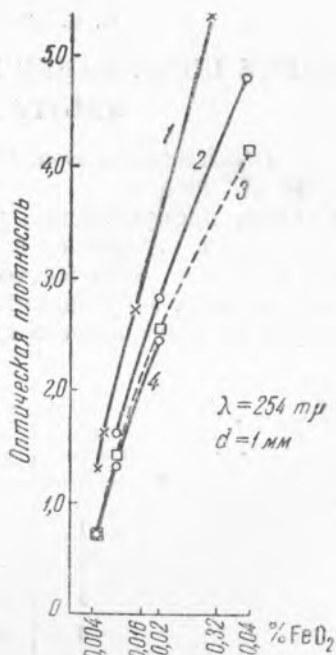


Рис. 2

ствия лучей. Измерения производились фотографическим методом на спектрографе Хильгера с пиккер-фотометром. Результаты измерений представлены на рис. 1 и 2 в виде кривых, показывающих зависимость оптической плотности* стекол от содержания в них железа, причем значения оптической плотности рассчитаны на 1 мм толщины слоя стекла.

Как видно из приведенных диаграмм, силикатное и боро-силикатное стекла (кривые 3 и 4) значительно меньше поглощают излучения $\lambda=313 \text{ м}\mu$ и $\lambda=254 \text{ м}\mu$, чем борные стекла (кривые 1 и 2). Силикатное и боро-силикатное стекла при равном содержании железа обладают практически равным поглощением, причем поглощение для $\lambda=313 \text{ м}\mu$ с возрастанием количества железа увеличивается не сильно. Борные стекла значительно более чувствительны к содержанию железа, причем стекло, содержащее щелочь, поглощает меньше, чем бесщелочное борное стекло. Различия в поглощении стекол значительно более резко для $\lambda=313 \text{ м}\mu$, чем $\lambda=254 \text{ м}\mu$.

Интересно рассмотреть полученные нами результаты с точки зрения современных представлений о строении стекла. Как известно (4),

* Оптическая плотность $D_\lambda = -\lg T_\lambda$, где T_λ — пропускание вещества.

структура силикатных стекол определяется атомами кремния, образующими в стекле непрерывную сетку тетраэдрических групп SiO_4 , где связь между атомами кремния осуществляется через кислород. В борном стекле непрерывная трехмерная сетка стекла образована треугольниками BO_3 . При введении в борное стекло щелочных окислов кислород, вносимый ими, присоединяется к треугольным образованиям BO_3 , создавая тетраэдры BO_4 , подобные тетраэдрам SiO_4 в силикатных стеклах. Если борный ангидрид вводится в силикатные стекла, то он также вначале, до определенного содержания B_2O_3 , образует группы BO_4 за счет кислорода щелочных окислов.

Окрашенные ионы, вводимые в [стекло, реагируют на изменение структуры стекла, резко изменяя свое строение и спектральное поглощение (⁵). В частности, кобальт окрашивает силикатные и боро-силикатные стекла в синий цвет, а борное стекло — в розовый, причем кобальт изменяет свое координационное число с 4 до 6 (⁶). Аналогичные изменения происходят, повидимому, и с ионом железа. Спектральное поглощение в ультрафиолетовой части спектра силикатного и боро-силикатного стекол, содержащих железо, практически одинаково (рис. 1 и 2).

Боратное стекло без щелочей (стекло № 1), содержащее только треугольные образования BO_3 , обладает резко увеличенным поглощением. Введение в это стекло окиси натрия (стекло № 2) и, следовательно, образование в структуре стекла групп BO_4 , уменьшает его поглощение и приближает его по поглощению к силикатному и боро-силикатному стеклам. В практике изготовления увиолевых стекол следует иметь в виду, что боратные стекла, сырые материалы для которых могут быть получены весьма высокой степени чистоты, оказываются часто хуже силикатных и боро-силикатных, для изготовления которых приходится применять более железистое природное сырье (песок).

Как следует из диаграммы (рис. 1) для одинакового пропускания $\lambda = 313 \text{ м}\mu$ силикатные стекла могут содержать окисей железа в 10 раз больше, чем боратные.

Лаборатория горячей обработки стекла
Государственного оптического института

Поступило
17 XII 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Варгин, Производство цветного стекла, Гизлегпром, 1940, стр. 245—257.
² F. Schmidt, G. Gehlhoff, M. Thomas, Z. Techn. Physik, 11, No. 8, 289 (1930).
³ D. Starkie, W. S. Turner, J. Soc. Glass Technol., 12., 324 (1928); G. Rose, Sprechsaal, 62, № 19, 20, 21 (1929); D. Starkie, W. S. Turner, J. Soc. Glass Technol., 15, 365 (1931).
⁴ G. Waren, Am. Cer. Soc., No. 8 (1941).
⁵ Д. И. Менделеев, Основы химии, 1932; W. Weyl, The Glass Technol., 128, August (1944).
⁶ А. А. Кефели, Диссертация, Гос. опт. ин-т, 1946.