

А. А. КЕФЕЛИ

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ НА СПЕКТРАЛЬНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ СТЕКОЛ, ОКРАШЕННЫХ КОБАЛЬТОМ

(Представлено академиком И. В. Гребенщиковым 9 VI 1947)

В предыдущей статье (1) были изложены результаты исследования влияния химического состава на спектральное поглощение окрашенного кобальтом стекла, из которой следует, что для силикатных стекол характерно образование синих красящих центров, обусловленное наличием ионов кобальта с координационным числом, равным четырем. В случае боратных и боросиликатных стекол, в зависимости от содержания V_2O_5 в составе стекла, устанавливается равновесие между вышеуказанными синими красящими центрами и розовыми, соответствующими иону кобальта с координационным числом, равным шести.

В настоящей работе изучалось влияние добавки галоидных солей на спектральное поглощение кобальтовых стекол.

Предварительные опыты показали, что введение галоидных солей в окрашенные кобальтом стекла почти не меняет спектрального поглощения силикатных стекол и в той или иной степени влияет на спектр поглощения борных стекол. Поэтому добавки галоидных солей производились только в боратные и боросиликатные стекла, окрашенные кобальтом. Изучалось влияние природы галоида и его концентрации.

К боросиликатным стеклам состава $1 K_2O \cdot n V_2O_5 \cdot 5 SiO_2$, где $n=5, 10$ и 20 молекул, добавлялись фтористый, хлористый, бромистый и иодистый калий.

Добавка хлористой соли производилась к пяти боросиликатным стеклам состава $1 K_2O \cdot n V_2O_5 \cdot 5 SiO_2$, где $n=3, 4, 5, 10$ и 20 молекул, и к шести боратным стеклам состава $1 K_2O \cdot n V_2O_5$, где $n=3, 4, 5, 10, 30$ и 300 молекул.

Кобальт вводился в стекло в виде окиси, в количестве 0,1 на 100 частей стекла.

Добавки KF и KCl составляли 2, 4 и 6 частей на 100 частей стекла, KBr — 0,5 и 2 части и KJ — 1 и 2 части.

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. Измерения показали, что добавки небольших количеств галоидных солей вызывают резкое изменение спектрального поглощения окрашенных кобальтом боратных и боросиликатных стекол: появляются новые полосы

поглощения и сильно возрастает величина спектрального поглощения (рис. 1).

Однако такое изменение поглощения стекла в связи с добавкой галоидной соли наблюдается не на всех исследованных борных стеклах, а лишь на тех, которые хотя и значительно отличаются по составу, но имеют одинаковый характер строения кривых поглощения, типичный для розового красящего центра иона кобальта.

Как только характер кривой поглощения борных стекол, окрашенных кобальтом, меняется, т. е. делается типичным для синего красящего центра иона кобальта, действие, оказываемое добавкой галоидной соли, проявляется лишь в небольшом возрастании спектрального поглощения (рис. 2).

Наблюдаемое изменение спектрального поглощения кобальтовых борных стекол можно объяснить, если обратиться к подобному явлению, имеющему место в растворах солей кобальта.

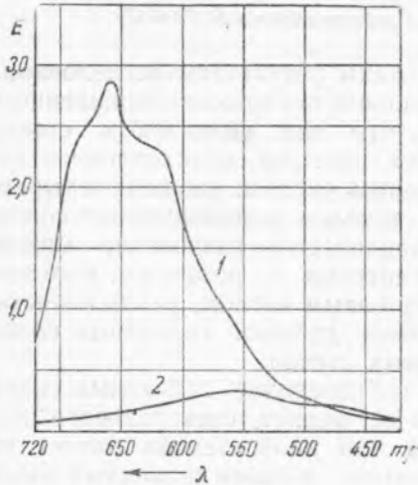


Рис. 1. Влияние добавки KCl на спектральное поглощение стекла состава $1K_2O \cdot 5B_2O_3$: 1—+0,1% CoO; 2—+0,1% CoO+2%KCl

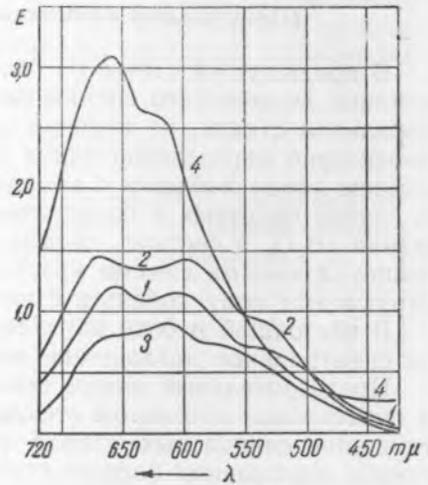


Рис. 2. Влияние добавки KCl на спектральное поглощение стекол состава $1K_2O \cdot 3B_2O_3 \cdot 5SiO_2$ (A) и $1K_2O \cdot 4B_2O_3 \cdot 5SiO_2$ (A₁): 1—A+0,1% CoO; 2—A+0,1%CoO+2% KCl; 3—A₁+0,1% CoO; 4—A₁+0,1% CoO+2% KCl

Из ряда работ (2) известно, что изменение спектрального поглощения растворов солей кобальта при добавке галоидных солей вызывается преобразованием существующего в этих растворах комплекса $(CoR_6)^{++}$ (где R—молекула растворителя) в новый координационно-ненасыщенный комплекс $(CoGal_4)^{++}$. Повидимому, совершенно то же самое происходит в исследованных нами борных стеклах. Наличие галоида в стекле, установленное анализом, подтверждает это соображение.

Возникает вопрос, почему в одних стеклах образуется $(CoGal_4)^{++}$, а в других нет.

По нашему мнению, это можно объяснить большей прочностью связи иона кислорода с ионом кобальта в случае, когда он проявляет координационное число, равное четырем, отвечающее образованию синего красящего центра, по сравнению с прочностью связи между ионом кобальта и ионом кислорода, когда ион кобальта проявляет координационное число, равное шести, образуя розовые красящие центры.

Такое объяснение хорошо согласуется с представлением об изменении силы связи с переменной координационного числа.

Однако не все галоидные соли равным образом изменяют спектральное поглощение борных стекол, окрашенных кобальтом.

Как это видно из рис. 3, хлористая и бромистая соли калия вызывают резкое изменение спектрального поглощения стекла, фтористая соль калия почти не меняет, а иодистая соль очень мало меняет спектральное поглощение стекла.

Различное воздействие галоидов объясняется, вероятно, различной силой связи их с ионом кобальта при образовании комплексного иона.

Что касается влияния концентрации введенной галоидной соли, то, как следует из рис. 4, увеличение концентрации ее вызывает увели-

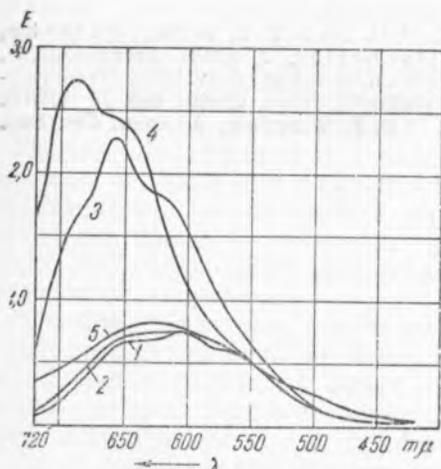


Рис. 3. Влияние добавки различных галоидных солей на спектральное поглощение боросиликатного стекла состава $1 \text{ K}_2\text{O} \cdot 5 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ SiO}_2$: 1—0,1% CoO; 2—0,1% CoO + 2% KF; 3—0,1% CoO + 2% KCl; 4—0,1% CoO + 2% KBr; 5—0,1% CoO + 2% KI

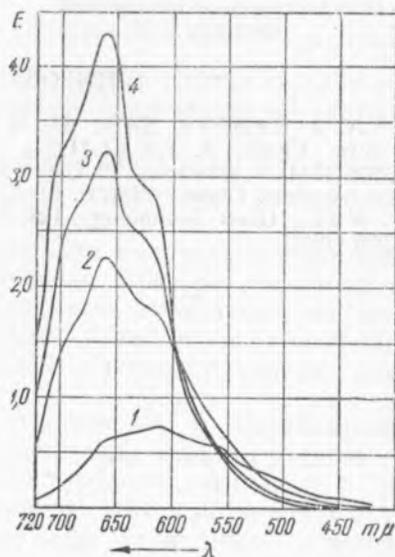


Рис. 4. Влияние добавки KCl на спектральное поглощение боросиликатного стекла состава $1 \text{ K}_2\text{O} \cdot 5 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ SiO}_2$: 1—0,1% CoO; 2—0,1% CoO + 2% KCl; 3—0,1% CoO + 4% KCl; 4—0,1% CoO + 6% KCl

чение спектрального поглощения, что, повидимому, объясняется сдвигом равновесия $\text{Co}_{\text{розовый}} \rightleftharpoons \text{Co}_{\text{синий}}$ в сторону образования синих красящих ионов.

На основании экспериментальных данных нашей работы весьма интересно обсудить вопрос о положении иона кобальта в структурной сетке стекла.

Согласно Вейлю (3), ион кобальта, образующий розовый красящий центр, играет, повидимому, роль модификатора стекла, тогда как, образуя синие красящие центры, ион кобальта занимает положение в узлах структурной сетки стекла.

Если рассматривать розовые борные стекла с точки зрения строения стекла (4), то в них бор находится преимущественно в виде BO_3 , но для иона кобальта неизвестно координационное число, равное трем; поэтому естественно предположить, что в таких борных стеклах ион кобальта не может войти в решетку и займет место модификатора стекла.

В случае силикатных стекол ион кобальта, образуя, подобно SiO_4

и VO_4 , тетраэдры CoO_4 , повидимому, входит в структурную сетку стекла.

Возвращаясь к факту неизменяемости спектрального поглощения „синих“ стекол при добавлении галоидных солей, следует отметить, что объяснение этого явления большой прочностью связи между ионом кобальта и ионом кислорода хорошо согласуется с присутствием иона кобальта в структурной сетке стекла, тогда как в розовых стеклах, где ион кобальта выступает в роли модификатора, который всегда значительно слабее связан с ионом кислорода, чем ион стеклообразователя, возможна перегруппировка кислородных образований CoO_6 в $(\text{CoGa}_4)''$, которые и вызовут резкое изменение спектра поглощения стекла.

Государственный оптический
институт

Поступило
9 VI 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Кефели, ДАН, 57, № 1 (1947). ² G. Spack и J. Murgulescu, Z. phys. Chem., A, 170, 62 (1934); H. Pfeilschifter, J. Glass Technology, 5, 128, 206 (1944); A. Kiss and M. Gerendas, Acta Lit. Sci. Reg. Univ. Hung. Francisco-Josephi e, Sect. Chem., Mineral. Phys., 4, 572 (1935); Z. phys. Chem., 180, 17 (1937). ³ W. Weil, Glass Technology, 128, 8 (1944). ⁴ B. E. Warren, J. Amer. Cer. Soc. 24, 256 (1941).