

Н. В. СОЛОМИН

**ПРИЛОЖЕНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА  
К СВОЙСТВАМ СТЕКОЛ**

(Представлено академиком И. В. Гребенщиковым 4 XII 1947)

Попытки приложения периодического закона к стеклам, в частности в области физических свойств, не приводили к положительным результатам. Причиной этого являлось то обстоятельство, что не учитывались химические взаимоотношения между компонентами стекол или вообще отрицалось наличие химических соединений в стеклах. Нам, напротив, в соответствии с представлениями акад. И. В. Гребенщикова (1, 2), наличие химических соединений (типичных солей) в сложных стеклах представляется бесспорным. Более того, мы полагаем, что химические соединения играют в стеклах доминирующую роль (3).

До настоящего исследования сравнение влияния отдельных компонентов стекол на их свойства производилось обычно на основании весовой замены одного окисла другим. Учитывая химическую природу действия компонентов промышленных стекол, автор попытался сравнить влияние эквимолекулярных количеств компонентов стекла и, как показано ниже, пришел к положительным результатам. Здесь необходимо отметить, что в тех случаях, когда способ введения нового компонента не имеет значения, можно обнаружить хорошую приложимость периодического закона. Так, если сравнивать между собой температуры плавления наиболее легкоплавких эвтектик в системах металлический окисел — кремнезем, то оказывается, что с возрастанием атомного веса металла как в группе щелочных, так и щелочноземельных металлов температура плавления эвтектики понижается. Иной результат полу-

Таблица 1

Составы стекол

Окисел	1-я серия			2-я серия			3-я серия			4-я серия										
	весовые %			молекулярные %			весовые %			молекулярные %		весовые %								
Li <sub>2</sub> O . . .	10	—	—	—	—	—	10	—	—	5,23	10,3	14,89	—	—	—	—				
Na <sub>2</sub> O . . .	—	10	—	15	15	15	—	10	—	—	—	—	15	15	15	16,35	15,9	15,5	13,35	
K <sub>2</sub> O . . .	—	—	10	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
BeO . . .	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	4,4	—	—	
MgO . . .	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	6,9	—	
CaO . . .	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	9,35	
BaO . . .	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	22,0	
SiO <sub>2</sub> . . .	90	90	90	75	75	75	75	90	90	94,77	89,7	85,14	75	75	75	75	79,25	77,2	75,15	64,65

чается в большинстве других случаев, когда далеко не безразлично, каким образом сравнивать влияние компонентов — вводя равные весовые или молярные количества компонентов. Покажем это на примере свойств, данные для которых можно считать наиболее достоверными.

Сравнение производилось нами на четырех сериях силикатных стекол, составы которых приведены в табл. 1 в весовых и молекулярных процентах.

Для коэффициента расширения мы взяли усредненные данные Жилляра и Дюбрюля (4) и произвели соответствующие вычисления, результаты которых представлены на рис. 1 и 2.

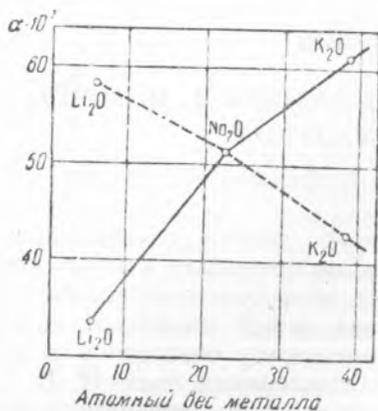


Рис. 1. Коэффициент расширения стекол  $R_2O - SiO_2$ : ..... 10 вес. %  $R_2O$ , — 10 мол. %  $R_2O$

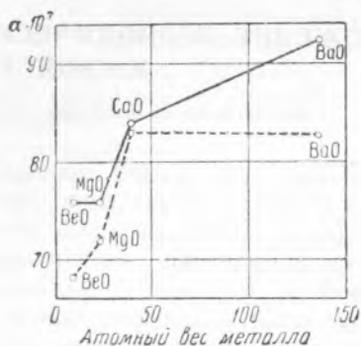


Рис. 2. Коэффициент расширения стекол  $Na_2O - RO - SiO_2$ : ..... 15 вес. %  $Na_2O$ , 10 вес. %  $RO$  — 15 мол. %  $Na_2O$ , 10 мол. %  $RO$

Рис. 1 и 2 показывают, что функциональная зависимость коэффициента расширения от структуры атомов не обнаруживается при весовом замещении, но делается явной при молярном замещении и находится в соответствии с периодическим законом Менделеева: как в первой, так и во второй группах периодической системы имеет место повышение коэффициента расширения стекла при возрастании атомного веса металла. Обнаруженная закономерность связана с тем, что увеличение атомного веса идет параллельно с увеличением радиуса иона и усилением щелочных свойств окислов. Последнее в свою очередь, повидимому, вызывает усиление процесса распада агрегатов ( $SiO_2$ ) и вызывает такие изменения свойств, которые связаны с разрыхлением молекулярной структуры — рост коэффициента расширения, понижение вязкости и т. п. (3).

Другим подтверждением высказанных положений может служить характер зависимости между составом стекла и коэффициентами расширения стекловидных боратов щелочных металлов (5-8). Системы  $RO - B_2O_3$  отличаются наличием минимумов на кривой зависимости коэффициента расширения стекла от содержания щелочного окисла, причем наименьшее значение минимума имеет место в случае боратов лития ( $63 \cdot 10^{-7}$ ), затем идут бораты натрия ( $85-87 \cdot 10^{-7}$ ) и наконец бораты калия ( $117 \cdot 10^{-7}$ ). Весьма интересно и существенно также то обстоятельство, что при пересчете весовых процентов окислов щелочных металлов на молекулярные оказывается, что все три металла дают минимум коэффициента расширения при одной и той же молекулярной концентрации окисла (18-20 мол. %). Это наводит на мысль о том, что наличие минимумов на кривых связано в первую очередь с образованием в этих системах химических соединений с низкими коэффициента-

ми расширения (подобные нарушения линейности зависимости свойства от состава наблюдаются и в случае других свойств боратных и боросиликатных стекол), причем минимум может лежать несколько в стороне от состава химического соединения, обладающего минимальным коэффициентом расширения, и соответствовать оптимальной смеси этого химического соединения с другим компонентом. Учтя наличие таких образований в стекле и включив их в расчеты, можно в значительной степени устранить неточности вычислений свойств стекла, имеющие место особенно в случае боратных и боросиликатных стекол.

Следующий пример возьмем из оптических свойств стекла. Для расчетов нами также были использованы усредненные коэффициенты Жиллара и Дюбрюля <sup>(9)</sup>, а составы стекол — указанные выше в табл. 1.

Результаты наших вычислений показаны на рис. 3 и 4, построенных по тому же принципу, что и предыдущие рисунки. Здесь также закономерность значительно яснее проявляется при молярном замещении, особенно в группе щелочноземельных металлов.

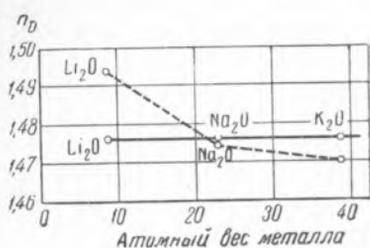


Рис. 3. Показатель преломления стекла  $R_2O - SiO_2$ : ..... 10 вес. %  $R_2O$ , — 10 мол. %  $R_2O$

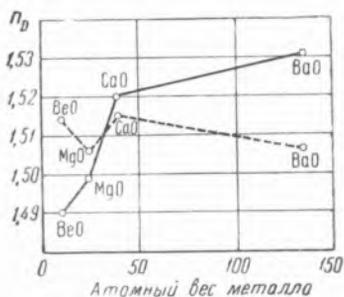


Рис. 4. Показатель преломления стекла  $Na_2O - RO - SiO_2$ : ..... 15 вес. %  $Na_2O$ , 10 вес. %  $RO$ , — 15 мол. %  $Na_2O$ , 10 мол. %  $RO$

Через два года после того, как мы произвели вышеописанные вычисления и сделали соответствующие выводы, а именно в 1944 г., ряд расчетов другим методом выполнили Хаггинс и Куан-Хан Сун, которые получили дополнительные данные о зависимости показателя преломления, дисперсии и плотности стекол от положения элементов в периодической системе.

Подобным образом соответствие периодическому закону можно наблюдать и в избирательном поглощении света стеклами и в других свойствах. Ограничимся здесь только еще одним характерным примером, сославшись на работу Вейдerta и Розенхауэра <sup>(11)</sup>. Они вводили окись неодима в стекла молекулярного состава  $R_2O \cdot 3SiO_2$  и нашли закономерное изменение структуры спектра от литиевого до рубидиевого стекла.

Поступило  
22 XI 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 И. В. Гребенщиков, Сб. Строение стекла, М.—Л., 1933, стр. 101.
- 2 И. В. Гребенщиков, Изв. АН СССР, сер. физ., 4, 579 (1940).
- 3 Н. В. Соломин, ЖФХ, 14, 235 (1940).
- 4 P. Gilard, L. Dubrul, Verre et Sil. Ind., 5, 122, 141 (1934); 9, 25, 37, 49 (1938).
- 5 L. Grenet, C. R., 123, 891 (1896).
- 6 E. Gooding, W. E. S. Turner, J. Soc. Glass Techn., 18, 32 (1934).
- 7 Н. В. Соломин, ЖТФ, 8, 523 (1938).
- 8 R. L. Green, J. Amer. Ceram. Soc., 25, 83 (1942).
- 9 P. Gilard, L. Dubrul, Verre et Sil. Ind., 9, 181 (1938).
- 10 M. L. Huggins, Kuang-Han Sun, J. Amer. Ceram. Soc., 27, 13 (1944).
- 11 E. Weidert, K. Rosenhauer, Glastechn. Ber., 16, 51 (1938).