

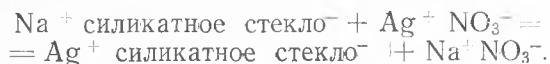
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Э. Э. МАЗО

**ОПЫТ ИЗУЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО ОКРАШИВАНИЯ  
СТЕКЛА СОЕДИНЕНИЯМИ СЕРЕБРА МЕТОДОМ ДИФфуЗИИ**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 27 VII 1949)

Поверхностное окрашивание стекла серебром методом диффузии является общеизвестным практическим приемом. Теоретическая сторона этого процесса, однако, до последнего времени оставалась недостаточно выясненной, тем более, что по данному вопросу существует ряд ошибочных взглядов иностранных исследователей. Так например, Эйтель, Вейль, Жилляр и Дюбрьоль<sup>(1)</sup> сводят механизм процесса диффузии серебра в стекле к реакции обмена основаниями, которая может быть выражена следующим уравнением:



В этой реакции принимают активное участие, с одной стороны, ион серебра, с другой, щелочной ион (Na или K). Стекло рассматривается в данном случае как громадный анион, который претерпевает в ходе реакции лишь незначительные изменения.

Основываясь на этой ошибочной гипотезе, американские исследователи Вильямс и Вейль<sup>(2)</sup> высказали предположение, что метод поверхностного окрашивания стекла серебром может одновременно служить и для повышения химической устойчивости стекла, как вызывающий уменьшение щелочей в поверхностном слое.

Если бы все эти предположения оказались справедливыми, то была бы невозможна поверхностная окраска серебром таких стекол, которые не содержат щелочей, и, кроме того, только щелочные стекла могут приобрести увеличенную химическую стойкость при такой их обработке.

Учитывая большой теоретический и прикладной интерес, который имеют процессы диффузии в стекле вообще и, в частности, диффузии серебра, по предложению М. А. Безбородова, автором настоящей статьи была произведена экспериментальная проверка указанной выше гипотезы окрашивания стекла серебром методом диффузии, а также изучены некоторые закономерности, которым подчиняется этот процесс.

В ходе исследований удалось доказать несостоятельность этой гипотезы и выдвинуть новое объяснение изучаемого процесса.

1. Для изучения диффузии были сварены борные стекла разных составов, как содержащие щелочи, так и бесщелочные. Образцы стекла, покрытые пастой, содержащей соль серебра, обжигались в электрической муфельной печи при температуре, которой соответствует вязкость стекла  $10^{13}$  пуаз.

Опытная проверка показала, что серебро окрашивает не только щелочные стекла, что было известно и ранее, но и стекла без щелочей. Борно-кальциевые, борно-стронциевые и борно-бариевые стекла, содер-

жашие 1%  $Sb_2O_3$  в качестве восстановителя, окрашиваются серебром в интенсивные красноватые и розовые цвета. При спектрофотометрическом исследовании этих стекол обнаружен максимум поглощения в зеленой части спектра при длине волны 533 м $\mu$ .

Химическая устойчивость стекла, окрашенного серебром, изучалась на силикатном стекле оконного типа. На пластинки стекла размером 10 × 4 см наносилась серебряная паста с обеих сторон и с торцов. Обжиг пластинок производился при температуре 575° и выдержках от 1 до 3 час.

5 стеклянных пластинок с общей поверхностью около 440—450 см<sup>2</sup> обрабатывались водой в течение 3 час. при температуре 80°. Горячий раствор оттитровывался в присутствии метилового красного 0,01 M HCl с точностью 0,01 см<sup>3</sup>.

В табл. 1 даны результаты такой обработки в миллиграммах натрия на 100 см<sup>2</sup> поверхности.

Таблица 1

Продолжительность обжига в час.	Поверхность образца в см <sup>2</sup>	мг Na <sub>2</sub> O на 100 см <sup>2</sup> поверхности
0	477	0,074
1	437	0,217
2	450	0,296
3	442	0,605

Как показывает табл. 1, введение серебра в поверхностный слой стекла вызывает понижение химической устойчивости его; это понижение тем больше, чем дольше обжигалось стекло и чем больше глубина проникновения серебра. Таким образом, предположение Вильямса и Вейля, основанное на ошибочной гипотезе окрашивания стекла серебром, не подтвердилось.

Для того чтобы установить, что понижение химической устойчивости стекла вызывается именно введением ионов серебра в стекло, а не длительной тепловой обработкой с покровной пастой, содержащей различные «наполнители», были проведены опыты по определению химической устойчивости образцов, также обожженных с пастой, но не содержащей солей серебра. Результаты этих опытов даны в табл. 2.

Таблица 2

Изменение химической устойчивости стекол, обработанных пастой, не содержащей солей серебра, в зависимости от тепловой обработки

Продолжительность обжига в час.	Поверхность образца в см <sup>2</sup>	мг Na <sub>2</sub> O на 100 см <sup>2</sup> поверхности
0	447	0,074
1	445	0,088
2	444	0,079
3	440	0,0735

Как видно из табл. 2, обжиг стекла с покровной пастой без солей серебра не вызывает заметного изменения химической устойчивости

стекла. Резкое понижение химической устойчивости стекла, наблюдавшееся нами ранее, может быть приписано только влиянию серебра, проникшего в стекло благодаря диффузии.

Экспериментальные данные, полученные в нашем исследовании, очевидно, не могут быть объяснены гипотезой, выдвинутой вышеуказанными авторами, доказывают несостоятельность ее и требуют ее пересмотра. Удовлетворительно объясняя окрашивание серебром щелочных стекол, эта гипотеза не в состоянии объяснить: 1) факт окрашивания бесщелочных стекол и 2) понижение химической устойчивости стекол любого состава, окрашенных серебром с поверхности.

Мало вероятно также предположение о возможности обменной реакции между ионами серебра и эквивалентным количеством ионов щелочных и щелочноземельных металлов.

Для того чтобы протекала обменная реакция, ионы, участвующие в ней, должны обладать значительной подвижностью. Подвижность ионов щелочных металлов в стекле доказана экспериментально. Их удается количественно выделить на катоде при электролизе стекла.

Двухвалентные ионы щелочноземельных металлов связаны в стекле прочнее, чем щелочные ионы. Нам неизвестны данные о передвижении ионов щелочноземельных металлов под действием электрического поля. Еще меньше вероятность передвижения этих ионов при температуре, соответствующей вязкости стекла  $10^{13}$  пуаз.

Нам представляется наиболее вероятным следующий механизм процесса диффузии серебра в стекле. В трехмерной неупорядоченной сетке стекла можно предположить существование пустот — «вакантных мест». При тепловой обработке ионы серебра из пасты внедряются в эти пустоты, независимо от содержания в стекле щелочных ионов. Восстанавливаясь до металла и выделяясь в коллоидно-дисперсном состоянии, серебро окрашивает стекло.

Можно допустить, что в стеклах, содержащих щелочные ионы, попутно происходит и обменная реакция, которая, однако, имеет второстепенное значение.

Внедрение инородного вещества в сетку стекла вызывает ее «разрыхление», аналогично таковому при внедрении одного кристаллического вещества в решетку другого, также кристаллического вещества. При этом ослабляются связи, и без того непрочные удерживающие ионы щелочей в сетке стекла. Следствием ослабления связей является повышение активности системы, которое проявляется в увеличении растворимости в воде.

2. Опыт поверхностного окрашивания серебром был применен нами также для изучения скорости диффузии в стекле.

Диффузия твердых веществ в стекле при больших значениях вязкости последнего изучалась мало. Это объясняется прежде всего экспериментальными трудностями, связанными с весьма медленным протеканием процесса диффузии и его количественным выражением.

Сравнительно высокая подвижность ионов серебра облегчает изучение этого процесса и, как показали наши опыты, позволяет выразить его количественно.

Для исследования применялись образцы стекла оконного типа в виде пластинок. Пластины, покрытые пастой, содержащей соль серебра, обжигались в электрической муфельной печи при температурах 585, 575 и 560° и интервалах выдержки от 1 до 15 час.

Полоски размером  $25 \times 3$  мм наклеивались ребром на предметное стекло и помещались на столик микроскопа. Ширина окрашенного слоя стекла измерялась при увеличении в 40 раз. Окраска этого слоя плотнее к поверхности стекла и слабее по направлению к неокрашенной части стекла; граница окраски, однако, определяется под микроскопом достаточно четко.

Измерения толщины окрашенного слоя показали, что глубина проникновения серебра увеличивалась при повышении температуры и продолжительности обжига.

Зависимость между глубиной проникновения серебра и продолжительностью тепловой обработки в общем виде можно выразить следующей интерполяционной формулой:

$$h = c - ae^{-bt}, \quad (1)$$

где  $h$  — глубина проникновения серебра в см,  $t$  — время в часах,  $a$ ,  $b$  и  $c$  — некоторые параметры.

Влияние температуры (а следовательно, и вязкости) на глубину проникновения серебра находит свое выражение в изменении параметров.

Подсчеты, произведенные по формуле (1), дали весьма близкое совпадение с опытными данными (табл. 3).

Таблица 3

Т-ра в °С	Время в час.	Глубина проникновения		
		$h_{\text{опытн.}}$ в см	$h_{\text{выч.}}$ в см	в %
585	3	0,0150	0,0158	5,3
585	9	0,0320	0,0307	4,0
585	13	0,0400	0,0386	3,5
575	3	0,0120	0,0114	5,0
575	9	0,0220	0,0218	0,9
575	15	0,0300	0,0304	1,3
560	7	0,0100	0,0105	5,0
560	9	0,0120	0,0127	6,0
560	15	0,0200	0,0199	0,5

На основании измерения глубины проникновения серебра  $h$  нами была вычислена средняя скорость  $z$  диффузии серебра в стекле за данный интервал времени

$$z = \frac{h}{t} = (c - ae^{-bt}) \frac{1}{t} \text{ см/сек.}$$

Вычисленные значения средней скорости диффузии находятся в пределах от  $4,5 \cdot 10^{-6}$  до  $0,35 \cdot 10^{-6}$  см/сек. Чем выше температура обжига и, следовательно, меньше вязкость стекла, тем больше средняя скорость диффузии серебра.

Белорусский политехнический институт  
им. И. В. Сталина  
Минск

Поступило  
29 VI 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. Эйтель, Физическая химия силикатов, 1936, стр. 85—86; W. Weyl, Journ. Soc. Glass Techn., 37, 133 (1943); P. Gilard et L. Dubrul, Verre Silicates Industri, 7, No. 329 (1936). <sup>2</sup> H. S. Williams and W. A. Weyl, Glass Industry, 26, 275, 290 (1945).