

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Действительный член АН БССР М. А. БЕЗБОРОДОВ

КОЛЛОИДНЫЕ КРАСИТЕЛИ И МИКРОПОРИСТОСТЬ СТЕКЛА

Некоторое время назад нам пришлось наблюдать интересный и редкий случай окраски прозрачного кварцевого стекла в красный цвет. Как известно, оно вообще чрезвычайно трудно поддается окраске в своей массе. Красная окраска кварцевого стекла произошла случайно и по ошибке — как предполагалось, из-за попадания кусочка металлической меди в тигель с горным хрусталем, предназначенным для плавки.

Плавка кварцевого стекла в высокочастотной индукционной вакуумной печи ведется при температурах 1800—1900° в графитовых тиглях (1). Газовая среда в рабочем пространстве печи восстановительная.

Сплавленное стекло было выработано в виде палочек диаметром около 5 мм. Оно приобрело светлорубиновый цвет, подобный тому, который наблюдается в тонких слоях многокомпонентных силикатных стекол, окрашенных коллоидной медью. Не вся толщина стекла оказалась одинаково окрашенной; некоторая часть палочек по длине, по направлению вытягивания осталась бесцветной. Для выяснения причины окраски и проверки сделанного предположения был выполнен спектрографический анализ стекла, как окрашенной его части, так и бесцветной. Спектрограмма подтвердила присутствие меди не только в окрашенном стекле, но и в бесцветном.

Металлическая коллоидная медь дает «медный рубин» — темнокрасное прозрачное стекло. Нет сомнений в том, что упоминаемый образец кварцевого стекла также оказался окрашенным коллоидной медью.

Недавно Бейерсдорфер производил исследование медного рубина в электронном микроскопе; оказалось, что медь находится в стекле в виде иглообразных и пластинчатых кристаллов, а также октаэдров, имеющих в поперечнике 100—200 Å (2). Можно сделать тогда заключение, что там, где частицы меди выросли до указанных размеров, кварцевое стекло приобрело рубиновую окраску; в другой части стекла частицы меди, наоборот, не достигли упомянутой величины, и оно осталось бесцветным.

Окраска кварцевого стекла коллоидной медью интересна в связи с представлениями об его структуре. Простой химический состав кварцевого стекла облегчает рассмотрение ряда явлений, которые труднее анализировать в многокомпонентных стеклах.

Прежде всего сопоставим размеры коллоидных частиц меди с размерами основных структурных компонентов кварцевого стекла. Согласно ныне существующим и общепринятым положениям, элементарной структурной ячейкой кристаллического кремнезема и кварцевого стекла является тетраэдр, состоящий из одного атома (иона) кремния, окруженного 4 атомами (ионами) кислорода; символ этой элементарной ячейки $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (3-5).

Расстояние между атомом кремния и ближайшим атомом кислорода около 1,62 Å; два соседних кислорода одного и того же тетраэдра удалены друг от друга на расстояние около 2,6 Å. Эти междуатомные расстоя-

ния всегда и везде одинаковы независимо от того, принадлежит ли $[\text{SiO}_4]^{4-}$ кристаллической или стеклообразной модификации кремнезема (4-8).

Можно с достаточной смелостью утверждать далее, что изолированные, отдельные тетраэдры не существуют самостоятельно и что они объединяются в комплексы. По подсчетам М. П. Воляровича и А. А. Леонтьевой, основанным на измерениях вязкости, число кремнекислородных тетраэдров, объединяющихся в кварцевом стекле при 1250° , достигает 540 (9). На основании своих экспериментальных определений вязкости кварцевого стекла в широком температурном интервале Н. В. Соломин пришел к заключению, что при $1300\text{--}2000^\circ$ комплексы содержат несколько сотен тетраэдров (10). Тогда, исходя из размеров элементарного тетраэдра и числа тетраэдров в комплексе, можно было бы принять поперечник такого комплекса равным нескольким сотням ангстрем; их размеры, следовательно, соизмеримы с величиной частиц коллоидной меди и, очевидно, значительно превосходят последние.

Наличие частиц равномерно распределенной коллоидной меди в структуре кварцевого стекла позволяет сделать вывод о «микропористости» его, о наличии в нем «пустот», в которых может помещаться медь.

Температура кристаллизации меди 1084° . Кварцевое стекло начинает приобретать при остывании свойства твердого тела, не способного к деформации, примерно при 1140° ; как показал экспериментально Н. В. Соломин, при этой температуре кварцевое стекло имеет вязкость 10^{13} пуаз (11). К моменту кристаллизации меди кварцевое стекло находится уже в высоковязком состоянии; тогда, находясь еще в жидком состоянии, медь распределяется равномерно в затвердевшей структуре кварцевого стекла и находит между образовавшимися комплексами тетраэдров «пустоты», размеры которых должны быть $> 200 \text{ \AA}$.

Такие пустоты вполне объяснимы, если сравнить удельный вес кварцевого стекла с удельным весом горного хрусталя (кристаллического кварца), из которого оно получается при плавке. Удельный вес кварца 2,65 (округляем до второго десятичного знака); кварцевого стекла 2,20. Каждое из этих веществ построено из одинаковых элементарных кремнекислородных тетраэдров, и отличаются они, следовательно, прежде всего способом «упаковки»: расположение тетраэдров в теле кварца и кварцевого стекла различно — более плотное у первого и менее плотное у второго. Кварцевое стекло имеет почти на 17% пустот больше, чем кварц. Очевидно, что именно наличие в структуре кварцевого стекла пустот, размеры которых, по крайней мере местами, достигают 200 \AA и больше, дает возможность помещаться в них частицам коллоидной меди, вызывающим рубиновую окраску. Отметим, что исследования кристаллических тел подтверждают также и в решетке реального кристалла наличие пустот, представляющих собой щели — разрывы между отдельными блоками, размеры которых достигают $100\text{--}10000 \text{ \AA}$ (12-14). Представление о «микропористой» структуре кварцевого стекла, содержащей в себе субмикроскопические пустоты, может быть перенесено и на многокомпонентные стекла, а также на стекла, не имеющие в своем составе кремнезема. Основанием для этого могут служить наблюдения над диффузией серебра, вызывающего изменения цвета стекла и образование в нем лимонно-желтой окраски. «Пористость» стекол представляет собой, очевидно, более широкое явление и наблюдается не только в кварцевом стекле и не только в силикатных стеклах вообще.

Способность стекол воспринимать коллоидное окрашивание позволяет распространить это наблюдение на различные стеклообразные системы, содержащие минеральные компоненты.

В практике стеклоделия давно применяется способ поверхностного окрашивания стеклянных изделий в лимонно-желтый цвет при помощи пасты, содержащей соединение серебра; паста намазывается на поверх-

ность изделия и прогревается вместе с ним в течение известного времени при температуре, близкой к интервалу размягчения стекла. После такой тепловой обработки стеклянного изделия в печи оно охлаждается и затем освобождается от пасты; изделие остается блестящим, но приобретает окраску, проникающую на некоторую глубину в толщу стекла.

Явление диффузии серебра в стекле было изучено Э. Э. Мазо несколько лет назад в Лаборатории химии и технологии стекла Белорусского политехнического института им. И. В. Сталина⁽¹⁵⁾. Автор экспериментально показал, что окраске поддаются силикатные и боратные стекла, как содержащие в своем составе щелочные компоненты, так и не имеющие их.

Окраска стекла в лимонно-желтый цвет зависит и в данном случае от размеров частиц коллоидного металла. Можно считать, что желтый цвет в проходящем свете имеют те золи серебра, у которых размеры частиц от 100 до 200 Å. Эти данные могут быть распространены и на стекла⁽¹⁶⁻¹⁷⁾. По М. В. Савостьяновой, в желтом стекле размеры частичек серебра $< 300 \text{ Å}$ ⁽¹⁸⁾.

Исследование Э. Э. Мазо показало несостоятельность гипотезы о том, что процесс диффузии серебра в стекле следует объяснить реакцией обмена основаниями⁽¹⁹⁻²¹⁾. Э. Э. Мазо обнаружил диффузию серебра в бесщелочных боратных стеклах, также вызывающую окрашивание их; это опрокинуло указанную гипотезу: опытные стекла не содержали щелочей, однако диффузия происходила. Вместо отвергнутой гипотезы была высказана справедливая догадка о том, что в стекле находятся пустоты, серебро проникает в них и выделяется там в коллоидно-дисперсном состоянии; наряду с диффузией совершается восстановление серебра до металла из той соли, в виде которой оно введено в пасту. О размере этих пустот можно судить по величине частиц коллоидного серебра, помещающихся в них. Пустоты эти в многокомпонентных силикатных и различных боратных бескремнеземных стеклах, содержащих щелочи и без них, таких же примерно размеров, как и в кварцевом стекле, т. е. $\geq 200 \text{ Å}$.

При получении золотого рубина окраска стекла происходит вследствие выделения частиц коллоидного золота, имеющих размеры от 200 до 370 Å⁽²²⁾.

Таким образом, возможность коллоидного окрашивания стекла медью, серебром, золотом, а также, очевидно, и другими коллоидными красителями следует рассматривать в связи с микропористой природой стекла, содержащего в себе субмикроскопические полости, размеры которых достигают 200 Å, а может быть, и более, соединенные «каналами», наличие которых подтверждается проницаемостью стекол для газов⁽²³⁻²⁷⁾.

Белорусский политехнический институт
им. И. В. Сталина
Минск

Поступило
7 1 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. А. Безбородов, В. П. Прянишников, *Оптико-механическая промышленность*, 7 (36), 3 (1934). ² K. Beyersdorfer, *J. Soc. Glass Technology*, 36, No. 172, 209 (1952). ³ В. Л. Брэгг, *Структура силикатов*, 1934, стр. 31—37. ⁴ О. Гассель, *Кристаллохимия*, М.—Л., 1936, стр. 70—74. ⁵ В. М. Гольдшмидт, *Кристаллохимия*, Л., 1937, стр. 17. ⁶ G. Morey, *The Properties of Glass*, N. Y., 1938, p. 526. ⁷ А. А. Аппен, *Усп. хим.*, 6, в. 5, 662 (1937). ⁸ А. А. Аппен, *Усп. хим.*, 8, в. 10, 1461 (1939). ⁹ М. П. Волярович, А. А. Леонтьева, *Acta Physicochim. URSS*, 7, 357 (1937). ¹⁰ Н. В. Соломин, *ЖФХ*, 14, в. 2, 235 (1940). ¹¹ Н. В. Соломин, там же, стр. 239. ¹² М. В. Савостьянова, *Усп. физ. наук*, 22, в. 1, стр. 2 и 3 (1939). ¹³ В. Д. Кузнецов, *Физика твердого тела*, 1, Томск, 1937, стр. 179—181. ¹⁴ В. П. Барзаковский, *Природа*, № 4, 12 (1943). ¹⁵ Э. Э. Мазо, *ДАН*, 68, № 4, 745 (1949). ¹⁶ Н. П. Песков, Е. М. Александрова-Прейс, *Курс коллоидной химии*, М.—Л., 1948.

17. W. Weyl, Coloured Glasses, Sheffield, 1951, p. 407. 18. М. В. Савостьянова, Усп. физ. наук, 22, в. 1, 28 (1939). 19. W. Weyl, Coloured Glasses, Sheffield, 1951, p. 411. 20. В. Эйтель, Физическая химия силикатов, Л., 1936, стр. 87. 21. P. Gilard, L. Dubruil, Verre et silicates industriels, 7, Nos. 28, 29, 30 (1936). 22. В. Наумов, Химия коллоидов, Л., 1932, стр. 93. 23. С. П. Глаголев, Кварцевое стекло, М.—Л., 1931, стр. 89—91. 24. F. J. Norton, J. Am. Ceram. Soc., 36, No. 3, 90 (1953). 25. G. A. Williams, J. B. Ferguson, J. Am. Chem. Soc., 44, 2160 (1922). 26. W. Eitel, M. Pirani, K. Scheel, Glastechnische Tabellen, Berlin, 1932, S. 202. 27. G. Morey, *ibid.*, S. 102.