

666

Д. 72

ДРАЛЛЕ • Г. КЕППЕЛЕР

ПРОИЗВОДСТВО СТЕКЛА

ТОМ ПЕРВЫЙ

ЧАСТЬ I

ПРОИЗВОДСТВО СТЕКЛА

ТОМ ПЕРВЫЙ

Переработали и дополнили
д-р проф. О. К. БОТВИНКИН,
проф. Д. Б. ГИНЗБУРГ,
проф. М. Г. СТЕПАНЕНКО,
инж. С. Я. РАФ

РЕКОМЕНДОВАНО ГУУЗ НКЛП СССР
В КАЧЕСТВЕ УЧЕБНОГО ПОСОБИЯ ДЛЯ
СТУДЕНТОВ ВУЗОВ И ТЕХНИКУМОВ

1 9 3 8

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

666

№ 13

2.72

Р. ДРАЛЛЕ—Г. КЕШЕЛЕР

~~ав. 55469.~~

КОНТРОЛЬНЫЙ
ЭКЗЕМПЛЯР

Д В О

ФИЗИЧЕСКИЕ и ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СТЕКЛОДЕЛИЯ

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

(1 эк.)

Переработал и дополнил
д-р проф. О. К. БОТВИНКИН

722378+

1612-

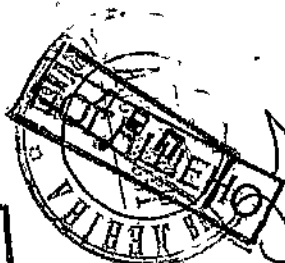
72.11223+

Республиканская
научно-техническая
библиотека

МОСКВА

★

ЛЕНИНГРАД



Первый том труда Дралле — Кеппелера «Производство стекла» во втором издании в целях удобства пользования книгой разбит на три части.

Настоящая первая часть «Физические и химические основы стеклоделия», значительно переработанная и дополненная, охватывает наиболее важные работы по физико-химическим свойствам стекла. Книга может служить пособием для лиц, изучающих стеклоделие, — студентов вузов, инженеров и техников-силикатчиков, а также научных работников.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Книга «Производство стекла» Дралле — Кеппелера заслуженно являлась на протяжении более 25 лет наиболее солидным трудом в области стеклоделия. Подводя научную базу под отсталое в техническом отношении стекольное производство работа Дралле помогла ликвидировать элементы секретничества, осмыслить основные процессы варки стекла и воспитала культурные кадры технологов-стекольщиков. Однако уже в 1925 г. эту книгу пришлось значительно переработать, так как часть материала сильно устарела, часть же требовала значительного пополнения новым фактическим материалом. После переработки, выполненной проф. Кеппелером с сохранением стиля автора — Дралле, книга могла выдержать еще несколько изданий и получила еще более широкое распространение во всех странах. Хотя советское издание появилось лишь в 1928 г., тем не менее в настоящее время книга является библиографической редкостью.

Громадное количество новых исследований в области физико-химии стеклоделия и полный пересмотр наших воззрений на природу стекла заставили при настоящем издании I тома книги произвести вторичную переработку. Полностью переработаны главы, трактующие вопросы строения стекла и кристаллизации. В этой области мы имеем настолько серьезный прогресс, что было бы нецелесообразным оставлять представления о стекле, как о переохлажденной жидкости, диаграммы расстекловывания Гельстарпа, неудачные примеры кристаллизации бинарных сплавов и т. д. По этим же мотивам исключены места, в которых отражены выводы из теории существования свободных окислов в стекле, всеми в настоящее время отвергнутой. Значительно пополнены работами Гельгофа и Томаса, Тернера и советских исследователей главы о влиянии состава на физико-химические свойства стекла.

Конечно книга подверглась лишь частичной переработке, так как иначе пришлось бы ее заново писать и не удалось бы сохранить стиль изложения Дралле — Кеппелера. Отсюда вытекает, что в настоящем издании целый ряд работ не нашел отражения. В новое издание включены лишь работы дающие систематизированный материал, например работы Гельгофа и Томаса и им подобные.

Надо надеяться, что в ближайшие годы появятся оригинальные книги советских инженеров, охватывающие весь новейший материал по стеклоделию.

Несмотря на наличие неизбежных погрешностей, можно ожидать, что настоящая книга будет полезным пособием для советского студента, инженера и научного работника в области стеклоделия.

О. К. Ботвинкин

Москва
Март 1938 г.

ВВЕДЕНИЕ

ВЕСЬМА трудной задачей является совершенно точное, строго научное определение понятия «стекло», которое должно дать исчерпывающее представление о строении и основных физико-химических свойствах стекла. Глубокое познание строения этого чрезвычайно интересного для теоретика и важного для каждого культурного человека материала осложняется весьма большими трудностями исследования и пока недостаточным знанием строения материи в самом широком смысле этого слова. Старое определение стекла — «переохлажденная жидкость», — в настоящий момент уже не может удовлетворить ни теоретика, ни практика, так как не дает объяснения ряду важнейших физико-химических свойств стекла.

Более того, сейчас мы не можем даже говорить просто о стеклах, а принуждены говорить о веществах, находящихся в новом, особом стекловидном состоянии. Строение веществ, находящихся в этом стекловидном состоянии, является промежуточным между строением жидкости и твердого кристаллического тела. Хрупкое стекло, являясь аморфным, так же как и жидкость, по своим молекулярно-кинетическим свойствам очень близко стоит к кристаллическим телам, объединяя таким образом в себе характернейшие свойства веществ, находящихся в двух агрегатных состояниях. Именно поэтому в настоящее время целый ряд ученых относит хрупкое обычное стекло к особому состоянию материи — к стекловидному состоянию. Исследования стекла, проведенные большим числом авторов в период 1920—1934 гг., показали необходимость отдельно рассматривать расплавленную или переохлажденную стекломассу и хрупкое стекло. Границей между переохлажденной жидкостью и «стеклом» является так называемый аномальный интервал. Стекло, находящееся в высоковязком состоянии, представляет собой обычную или переохлажденную жидкость более или менее сложного состава. Будучи жидкостью, стекло выше точки размягчения по своим свойствам ничем, кроме несколько повышенной вязкости, не отличается от таких жидкостей, как глицерин, спирты или расплавленные соли. Законы изменения физико-химических свойств в зависимости от состава (концентрации растворов), или температуры для всех расплавленных веществ одинаковы независимо от того, получится ли при охлаждении из них стекло или нет.

Стекло же, существующее при более низких температурах, хрупкое, может быть определено как аморфное вещество, частично обладающее свойствами кристаллического тела. Так как это последнее состо-

яние материи — стекловидное состояние — является по отношению к твердому, кристаллическому состоянию неустойчивым, то мы можем добавить к определению следующее: стекло получается при охлаждении расплавленных тел.

В этом определении мы указываем, что стекло — аморфное тело. Это указывает на отсутствие правильного расположения молекул вещества в пространстве в противоположность твердым телам. Прозрачные тела, обладающие блеском и одинаковыми свойствами по всем направлениям в пространстве, могут быть отнесены к стеклам лишь в том случае, если они аморфны. Но для определения стекла еще недостаточно аморфного характера тела (таковы например все жидкости) — оно должно еще обладать частично свойствами кристаллического твердого тела. Такими свойствами являются упругие свойства, т. е. способность тела давать обратимую деформацию, пока мы не переходим через предел упругости.

Наконец метод получения стекла указывает на неустойчивость стекловидного состояния, почему невозможен переход от кристаллического состояния к стеклу.

Приведенное определение понятия «стекло» позволяет строго разделить продукты стекольной промышленности от других, изготовленных аналогичным образом. Стекольная индустрия имеет много общего с керамикой и цементной промышленностью, прежде всего в отношении сырья и применения высоких температур в процессе производства. Во многих случаях изделия указанных производств похожи друг на друга в такой степени, что даже различие их подчас становится затруднительным (молочное стекло и мягкий фарфор). Однако между ними существует следующее различие. В керамической промышленности сырые материалы смешиваются в «массу»; масса получает желаемую форму еще в холодном состоянии, после чего эта форма закрепляется при помощи нагревания до высокой температуры. Для получения же стекла компоненты прежде всего нацело сплавляются, образуя жидкую массу, и этой еще пластичной массе форма придается при высокой температуре, а закрепление формы совершается при охлаждении благодаря происходящему затвердеванию.

В этом-то различии и сказывается заключенный в нашем определении понятия «стекло» признак, а именно — что «стеклообразное состояние» должно быть получено путем затвердевания из расплавленной массы.

Данное выше определение понятия «стекло» охватывает все вообще вещества, являющиеся аморфным продуктом затвердевания расплавленной массы. Между тем те стекла, которые могут быть изготовлены в техническом масштабе и которые находят применение на практике, должны обладать еще целым рядом важных свойств. Среди бесчисленного количества воз-

можных стекольных сплавов лишь ограниченное число их обладает этими свойствами, допускающими промышленное их изготовление и, что особенно важно, их практическое применение. Итак приведенное определение стекла охватывает как непригодный, так и пригодный для употребления материал, т. е. как плохие, так и хорошие стекла. Исследовать и разъяснить те условия, при которых образуются «хорошие стекла», т. е. стекла с определенными, практически важными свойствами, и является задачей научного изучения стекольного производства.

Из нашего определения вытекает, что для образования стекол особенно важны плавление и затвердевание.

Так как большинство технических стекол состоит из силикатов, то мы должны прежде всего изучить явления плавления и затвердевания кремнезема и его смесей с другими окислами. Точно так же для нас должны представлять значительный интерес соединения фосфорной и борной кислот, которые получили весьма широкое, но все же меньшее, чем соединения кремния, применение в стекольной промышленности за последние десятилетия. Пример такого применения фосфатов и боратов мы имеем в оптических и химических стойких стеклах.

Мы вскоре узнаем, что упомянутые вещества часто претерпевают процессы, сильно уклоняющиеся от нормального хода, и что эти-то уклонения как раз и образуют основу для технического приготовления и обработки стекол. Указанные отступления от правила не могут быть должным образом познаны во всем их объеме и внутренней сущности, если мы не будем предварительно знать того, что является нормальным и закономерным. А потому в начале нашего исследования мы прежде всего приступаем к изложению наиболее важных закономерностей, известных нам относительно плавления и затвердевания тел. При этом мы обращаем особое внимание на те силикаты, бораты и некоторые другие соединения, которые имеют преимущественное значение для производства стекла.

Одновременно мы также ознакомимся с соединениями, образующимися в расплавленной смеси, и таким образом получим некоторое представление о химии силикатов, поскольку она важна для понимания сплава; знание же силикатов, получающихся водным путем, принесло бы нам мало пользы при изучении сплавов. Для нас важны лишь те тела, которые выделяются из расплавленной смеси¹. Рассмотрим их образование по диаграмме плавкости, к построению и объяснению которой мы и переходим.

¹ Следует отметить, что наиболее талантливый стекловар нового времени, Отто Шотт (Otto Schott), свои научные исследования в области стекла начал с изучения получающихся в сплаве соединений, исключив на первых порах силикаты. См. O. Schott, Beiträge zur Kenntniss der anorganischen Schmelzverbindungen, Braunschweig 1881 (F. Vieweg u. Sohn).

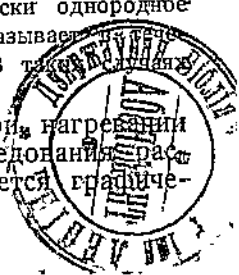
1. НОРМАЛЬНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ И ОТВЕРДЕВАНИЕ

1. ХИМИЧЕСКИ-ОДНОРОДНОЕ ВЕЩЕСТВО

ЕСЛИ нагревать все сильнее и сильнее какое-либо кристаллическое тело, то при некоторой определенной температуре оно переходит в жидкое состояние, т. е. плавится. Самый процесс плавления требует определенной затраты теплоты, вследствие чего дальнейшее повышение температуры прекращается. Таким образом во время плавления температура остается постоянной. Эту температуру, являющуюся характерной для всякого химически индивидуального тела, мы называем его точкой плавления. Количество тепла, необходимое для перевода весовой единицы твердого тела, имеющего температуру точки плавления, в жидкость той же температуры, мы называем скрытой теплотой плавления.

Это известно каждому на примере льда и снега. Если измельченный лед или снег, имеющие на улице, скажем, температуру -5° , перенести в комнату, то прежде всего произойдет их нагревание до 0° ; затем начинается плавление, причем термометр в продолжение этого процесса остается на точке плавления льда. Все тепло, поглощаемое от окружающих более теплых предметов, расходуется теперь на плавление остающегося льда. Лишь когда вся масса расплавится, превратившись в воду с температурой 0° , термометр может начать подниматься дальше. Совершенно так же протекает нормальное плавление всякого твердого тела, поскольку это последнее является химически однородным веществом; изменяется только положение точки плавления, т. е. температура, при которой протекает этот процесс. Если нагревать в тигле поваренную соль и наблюдать за этим процессом с помощью какого-либо термометра, то оказывается, что возрастание температуры прекращается при 801° . Одновременно с этим наступает плавление каменной соли, и температура остается постоянной, пока не расплавится вся соль. Совершенно так же плавится серебро при 960° ; равным образом и всякое иное химически однородное вещество, находящееся при точке своего плавления, показывает во время всего процесса плавления постоянную температуру. В таком случае мы говорим о постоянной точке плавления.

Точное наблюдение за ходом температуры при нагревании является чрезвычайно важным методом для исследования различных физических явлений. Лучше всего это достигается графическим



000 23763

ским путем, а именно построением кривой, в которой температурные изменения связываются с временем нагревания, причем на оси абсцисс наносится время, а на оси ординат — температура. Отмечая через разные промежутки времени (например через секунду или другой подходящий интервал времени) соответствующие этим моментам температуры и соединяя найденные точки при помощи кривой, мы получаем следующую диаграмму (рис. 1).

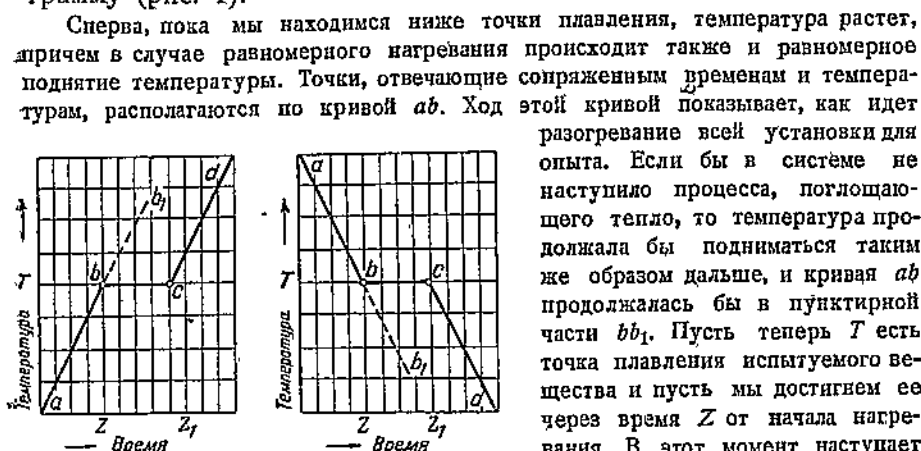


Рис. 1

Рис. 2

Сперва, пока мы находимся ниже точки плавления, температура растет, причем в случае равномерного нагревания происходит также и равномерное поднятие температуры. Точки, отвечающие сопряженным временам и температурам, располагаются по кривой ab . Ход этой кривой показывает, как идет разогревание всей установки для опыта. Если бы в системе не наступило процесса, поглощающего тепло, то температура продолжала бы подниматься таким же образом дальше, и кривая ab продолжалась бы в пунктирной части bb_1 . Пусть теперь T есть точка плавления испытуемого вещества и пусть мы достигнем ее через время Z от начала нагревания. В этот момент наступает плавление, и все притекающее тепло расходуется на этот процесс. В течение последующих секунд температура будет оставаться равной T , вследствие чего температурно-временная кривая принимает горизонтальное направление, и на диаграмме образуется отрезок bc , оканчивающийся в момент времени Z_1 , когда все вещество расплавится. Теперь температура может возрастать дальше; при этом она будет подниматься совершенно так же, как она шла бы и без плавления вещества. Явление только смещено в направлении оси времени на интервал, равный продолжительности процесса плавления, и изображается на диаграмме отрезком кривой cd , расположенным, как это ясно из вышесказанного, параллельно bb_1 .

На практике лучше вести опыт наоборот. Вещество плавят, нагревают его выше точки плавления и затем наблюдают изменение температуры во время охлаждения. Таким образом получают кривую охлаждения, изображенную на рис. 2; она является более или менее зеркальным отражением кривой нагревания, представленной на рис. 1.

Температура падает по кривой ab до момента Z , когда достигается точка плавления T ; с этого момента масса начинает затвердевать. Тепло, поглощенное веществом при его плавлении, теперь освобождается и препятствует дальнейшему падению температуры. Но потеря тепла через теплопроводность и лучеиспускание, производившая прежде охлаждение, теперь вызывает кристаллизацию вещества. В течение промежутка времени от момента Z до момента Z_1 температура остается постоянной, пока все вещество не закристаллизуется. Лишь после этого температура вновь начинает падать по кривой cd .

Подобный ход кривых охлаждения и нагревания мы имеем лишь в том случае, если теплоемкости твердого и жидкого веществ одинаковы. Как правило же, вследствие того что теплоемкость и теплопроводность жидкости иные, чем для твердого вещества, кривая, отвечающая расплавленному состоянию, идет круче, чем отрезок, соответствующий кристаллу. Далее в жидком состоянии мы будем иметь после остановки при точке плавления опять совпадение температуры установки и жидкости. Таким образом после излома при $T_{пл}$ кривая нагревания снова совпадает постепенно с кривой cd .

В приведенном опыте охлаждения могут иметь место отступления от описанного поведения. В то время как при нагревании химически однородного твердого тела лишь в чрезвычайно редких случаях удается нагреть его выше точки плавления¹, жидкость, напротив, может быть охлаждена ниже этой точки без перехода в твердое состояние. Величина переохлаждения, возможного у различных веществ, является весьма различной. Вода например при осторожном охлаждении (когда ее поверхность покрыта тонким слоем масла) может быть охлаждена до -8° и даже до -10° без замерзания. Но уже одно сотрясение вызывает ее кристаллизацию, причем опять освобождается скрытая теплота плавления, которая и нагревает смесь воды и льда в течение короткого промежутка времени до 0° . Дальнейший подъем температуры невозможен, так как он неизбежно привел бы к плавлению льда, которое сопровождается поглощением теплоты. В случае переохлаждения получается кривая охлаждения, изображенная на рис. 3.

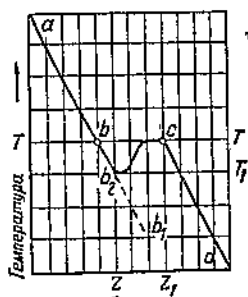


Рис. 3

Температурно-временная кривая здесь идет от точки a непрерывно через точку b , соответствующую температуре плавления T , и далее — до b_2 , где при температуре, положим, T_1 начинается кристаллизация вещества. Затем благодаря выделяющейся обратно скрытой теплоте плавления температура быстро поднимается до температуры T , что на диаграмме выражается участком кривой b_2c . Если в тот момент, когда будет достигнута точка плавления, еще имеется налицо жидкое вещество, то температура остановится на точке плавления вплоть до кристаллизации всей массы вещества. Некоторая часть отрезка кривой b_2c пойдет тогда горизонтально, и этот горизонтальный участок будет более или менее длинен в зависимости от степени переохлаждения. После того как вся масса затвердела, дальнейшее охлаждение происходит по кривой cd совершенно так же, как и на рис. 2*.

Вещества, применяемые для получения стекол, обнаруживают явления переохлаждения в высокой степени. Как мы уви-

¹ Эти случаи более подробно рассмотрены ниже — см. отрывок, посвященный «задержке плавления».

* Так как этот прием исследования позволяет глубже заглянуть в явления плавления, то его называют термическим анализом.

Таблица 1

Температуры плавления химических индивидуальных веществ

Название	Химическая формула	Точка плавления, °C	Название	Химическая формула	Точка плавления, °C
α-кристобалит	SiO ₂	1710	Метасиликат цинка	ZnO·SiO ₂	1437
α-кварц	SiO ₂	1600	Метасиликат кадмия	CdO·SiO ₂	1240
Метасиликат натрия	Na ₂ O·SiO ₂	1088	Метасиликат марганца	MnO·SiO ₂	1275
Тетрасиликат натрия	Na ₂ O·2SiO ₂	874	Метаборат кальция	CaO·B ₂ O ₃	1100
Метасиликат калия	K ₂ O·SiO ₂	966	Тетраборат кальция	CaO·2B ₂ O ₃	1030
Тетрасиликат калия	K ₂ O·2SiO ₂	1041	Пироборат кальция	2CaO·B ₂ O ₃	1226
Метасиликат кальция	CaO·SiO ₂	1540	Метаборат стронция	SrO·B ₂ O ₃	1100
Метасиликат стронция	SrO·SiO ₂	1578	Тетраборат стронция	SrO·2B ₂ O ₃	940
Метасиликат бария	BaO·SiO ₂	1604±5	Пироборат стронция	2SrO·B ₂ O ₃	1130
Метасиликат лития	Li ₂ O·SiO ₂	1201±1	Метаборат бария	BaO·B ₂ O ₃	1060
Метасиликат магния	MgO·SiO ₂	1554	Пироборат бария	2BaO·B ₂ O ₃	1002
Метасиликат свинца	PbO·SiO ₂	766	Ортоборат бария	3BaO·2B ₂ O ₃	1320

дим, эти явления имеют здесь даже прямо принципиальное значение¹.

Однако мы займемся ими лишь после того, как изучим нормальные явления плавления у смесей. В табл. 1 даны точки плавления некоторых веществ, имеющих отношение к техническим стеклам.

2. ПОНИЖЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОД ВЛИЯНИЕМ ПРИМЕСЕЙ

Общеизвестен факт, что температура плавления, или, что то же, температура кристаллизации (замерзания), понижается при введении примесей. Вода, в которой растворены соли, остается жидкой даже при температуре значительно ниже 0° . Сплавы различных металлов могут плавиться на несколько сот градусов ниже точек плавления отдельных их компонентов. Так как на опыте проще определяется точка кристаллизации (точка замерзания), чем точка плавления, то, данное явление чаще называют понижением точки замерзания (кристаллизации). Пока количество примесей, прибавляемых к веществу, остается сравнительно малым, понижение точки замерзания подчиняется очень простому закону, гласящему, что растворы, содержащие одинаковое число молекул различных примесей в одинаковых количествах одного и того же растворителя, показывают одинаковое понижение точки замерзания. Понижение температуры замерзания, вызываемое растворением 1 г-мол в 100 г растворителя, называется молекулярным понижением точки замерзания (кристаллизации). Если 89,9; 163,7 и 213,5 — молекулярные веса метасиликатов лития, стронция и бария, то каждый из этих силикатов вызовет в одном и том же растворителе одинаковое понижение точки кристаллизации, если они будут растворены в нем в отношении 89,9 : 163,7 : 213,5.

Очевидно также, что, зная, насколько понижает точку начала кристаллизации данного растворителя какое-либо одно вещество, можно вычислить понижение, вызываемое прибавлением определенных количеств других веществ.

Конечно подобные вычисления не могут претендовать на большую точность вследствие весьма значительного влияния на величину депрессии степени диссоциации молекул силиката на ионы. Вычисления оказались бы соответствующими данным лишь в случае отсутствия процессов диссоциации и ассоциации молекул, что бывает однако чрезвычайно редко. Все же относительное влияние различных добавок к чистым силикатам на основании закона Рауля может быть предсказано.

¹ См. „Кристаллизация и затвердевание в стекло“.

Исходя из приложимости закона Рауля к силикатным сплавам, Штурм и Шварц¹ провели работу по определению молекулярного веса кремневого ангидрида, растворенного в силикате лития. Боуэн² при изучении системы нефелин — анортит также связывает величину температурной депрессии с концентрацией растворенного вещества. Богвинкии, Полинковская и Зак³, изучая приложимость закона Рауля к силикатным сплавам, окончательно установили, что понижение температуры плавления чистого силиката при растворении в нем других силикатов пропорционально молекулярной концентрации раствора. В качестве растворителя ими был выбран бисиликат натрия, растворенными же веществами служили: Li_2SiO_3 , K_2SiO_3 , BeSiO_3 , MgSiO_3 , CaSiO_3 , SrSiO_3 , BaSiO_3 , ZnSiO_3 , Al_2O_3 , NaBO_2 и Na_2WO_4 .

Во всех случаях, кроме силиката бериллия, зависимость температурной депрессии от концентрации была простой, что давало возможность определить степень диссоциации силикатов в силикате натрия как растворителя.

Величина молекулярной депрессии для бисиликата натрия оказалась равной $306,3^\circ$ (на 100 г растворителя). При исследовании ряда силикатов установлено, что наибольшее влияние в смысле понижения температуры плавления растворителя оказывают щелочные силикаты. Последнего можно было ожидать, исходя из факта распада щелочных силикатов на 3 иона, в то время как щелочно-земельные силикаты, диссоциируя, дают лишь 2 иона. По смыслу же закона Рауля, решающее значение имеет не природа, а именно число частиц растворенного вещества.

Щелочноземельные силикаты понижают температуру плавления в меньшей степени, чем щелочные или же бораты. Необходимо отметить, что в пределах одной группы периодической системы Менделеева максимальное влияние оказывают наиболее тяжелые атомы (BaSiO_3 , PbSiO_3 и т. д.).

Следует однакоже резко подчеркнуть, что данный закон строго верен не для всех случаев. Часто встречаются явления (диссоциация и ассоциация молекул), которые затемняют ожидаемые простые соотношения. Закон этот верен только для разбавленных растворов, следовательно только для таких случаев, когда количества прибавляемых веществ не достигают значительной величины до эвтектики. Приведенные вычисления, относящиеся к случаям, выходящим за эту границу, действительно обнаруживают иногда очень плохое совпадение с данными опытов.

Высокие температуры затрудняют точное установление малых депрессий, к которым только и приложим этот закон. В других же областях применение его оказало весьма ценные услуги. Тем не менее нельзя забывать о пределах его приложимости. Многократно например вычисляли этим путем действие плавней на глине Рихтерс и Людвиг (Richters u. Ludwig); однакоже Рике (Ricke)⁴ показал обширными опытами, что такое вычисление неправильно. С исторической точки зрения заслуживает тем не менее упоминания тот факт, что еще за 15 лет до того, как Рауль (Raoult) вывел свой общий закон из опытов с простыми растворами при низких температурах, Рихтерс приписал одинаковым молекулярным количествам примесей одинаковое действие в качестве плавней на глинистое вещество.

¹ R. Schwarz u. H. Sturm, Ber. d. D. Chem. Ges., 47, 1737, 1914.

² N. L. Bowen, Amer. Journ. of Sci., 4, 33, 551, 1912.

³ Сборник по физике и физико-химии стекла, 19, 1933.

⁴ Sprechsaal, S. 198, 1910.

3. СМЕСИ. ПОНЯТИЕ О ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ. СМЕШАННЫЙ КРИСТАЛЛ

Прежде чем обратиться к явлениям плавления и затвердевания смесей, необходимо внести ясность в вопрос о состояниях, в которых могут находиться отдельные составные части смеси по отношению друг к другу. Прежде всего надо исключить механические смеси, в которых друг возле друга располагаются относительно крупные различного рода частицы. Иногда эти частицы все же могут быть настолько мелки, что мы не в состоянии различить их невооруженным глазом. Однако в таких случаях легко можно произвести их разделение при помощи механических средств (отборки под микроскопом, центрифугирования составных частей эмульсии, отмучивания, растворения одной составной части). Итак, в то время как механические смеси состоят из частей различного рода — гетерогенных частей, физические смеси являются совершенно однородными, гомогенными; у них произошло полное взаимное проникание составных частей друг в друга вплоть до мельчайших частиц — до молекул. Такие смеси стоят близко к химическим соединениям. Различие между ними выявится наиболее ясно, если принять во внимание, что химически однородное тело, т. е. химическое соединение, построено из молекул одного рода, тогда как физическая смесь состоит из частиц различного рода.

Состояние, в котором находятся составные части такой смеси, наиболее точно определяется термином «раствор».

Общеизвестно, что газы взаимно проникают друг в друга, образуя совершенно однородную смесь. Этому прониканию сильно способствует большая подвижность газовых молекул. Если в сосуд, наполненный бесцветным газом, например воздухом, ввести окрашенный газ (например двуокись азота, иод), то через короткое время все содержимое сосуда окажется окрашенным совершенно однородно. Это выравнивание различий в составе смеси мы должны представить себе как результат проникания молекул одного газа между молекулами другого. Такое явление мы называем диффузией и говорим, что газы диффундируют друг в друга.

Те же процессы происходят и в жидкостях. Если на слой раствора какого-нибудь красителя налить слой чистой воды, то молекулы красителя немедленно начинают диффундировать в воду и окрашивать ее все сильнее и сильнее, пока не исчезнет разница в окраске между сильно окрашенным вначале слоем жидкости и слоем бесцветной воды. В соответствии с меньшей подвижностью молекул жидкости этот процесс происходит медленнее, чем в случае газов. Приведенный пример является иллюстрацией чрезвычайно общего явления. Чем более вязки жидкости, тем больше времени требуется для выравнивания разницы в концентрациях. Приведем пример из керамики. Каемка на фарфоровой тарелке, окрашенная синей кобальтовой краской, расплывается при обжиге. В переводе на язык физики это значит, что краситель диффундирует в бесцветную глазурь. Равным образом диффузия играет роль при окрашивании стекла с помощью протравы и при его осветлении (см. соответствующие главы).

Процесс растворения имеет место и в кристаллических телах. Это явление быть может представляется несколько трудным для понимания, ибо та неизменяемость формы, которую приписывают твердым телам, как бы исключает возможность взаимного проникания. Но неизменность формы твердых тел не является абсолютной, и твердые тела также обнаруживают явления растворения.

Давно известным примером диффузии твердых тел, образовавших твердый раствор, является проникание углерода в железо, хотя здесь могут играть также некоторую роль и химические процессы. Равным образом хорошо известна и диффузия одних металлов в другие. Новейшие исследования в этом направлении, в особенности исследование Брауне (Braune)¹, привели к некоторым количественным результатам. Так, если приварить к маленькому серебряному стерженьку палочку из сплава того же металла с золотом, то золото диффундирует в серебро при температуре много ниже точки плавления и притом с определенной скоростью. При разности концентраций, равной единице на 1 см, через 1 см² площади поперечного сечения за сутки диффундирует:

при 767°		0,00011 г	золот
" 847°		0,00022 "	"
" 916°		0,00052 "	"

Эти количества не так уж малы, как могло бы показаться. Следует иметь в виду, что и в жидкостях диффузия происходит также не быстро (для соляной кислоты — 2,4 г, для тростникового сахара — 0,81 г и для белка — 0,05 г при комнатной температуре и тех же условиях). Сравнительные опыты показывают, что медь диффундирует в серебро гораздо быстрее золота и что скорость диффузии ее в серебре больше, чем в золоте. Особенно большие коэффициенты диффузии Брауне наблюдал для серебра в сернистой меди: 1 см²/сутки при 200°. Как видно, подвижность частиц серебра здесь так же велика, как и при диффузии в водных растворах.

Эти результаты очень важны, так как они дают нам понятие о механизме диффузии в твердых телах. Теория строения кристаллов предполагает, что атомы удерживаются в определенных точках пространственной решетки, колеблясь или вращаясь около своих положений равновесия под влиянием теплового движения. Но это движение может привести к тому, что атом переменится местом с соседним с ним атомом. Частота, с которой совершаются такие перемещения, находится в тесной связи со скоростью диффузии. Это и подтвердили названные опыты.

Что касается применения приведенных результатов к интересующим нас объектам, то важно отметить, что диффузия силикатных молекул в кристалле происходит чрезвычайно медленно. Даже в расплавленной массе подвижность частиц главных составных частей ничтожна, на что указывает весьма малая скорость кристаллизации. Однако же поведение металлических смешанных кристаллов, которые мы берем в качестве примера твердого тела, показывает, что мы не можем пренебречь фактом обмена местом частиц в сплаве.

Так Гейдвейлер и Клопферманн² (Heudweiller u. Klopfermann) смогли показать, что металлы из сплавов серебряных и медных солей диффундируют, хотя

¹ Z. F. Phys. Chem. 110, 147 (1924 г.). Там же более старая литература.

² Ann. d. Phys. (4), 32, 739 (1910 г.).

и медленно, в стекло. При этом калиевое стекло окрашивается серебром в желтый цвет, натриевое — в красный; медь окрашивает калиевое стекло в красный цвет, а натриевое — в зеленовато-желтый. (См. „Серебряная протрава“, „Медная протрава“, а также „Электролиз стекла“).

Но, вообще говоря, не следует переоценивать скорости диффузии в стекле и даже в жидких сплавах. При переслаивании друг с другом расплавленных диоксида и платиноклаза диоксид диффундировал при 1500° со скоростью $0,015 \text{ см}^2/\text{сутки}$ в Ab_2Al_1 и со скоростью $0,2 \text{ см}^2/\text{сутки}$ в Ab_1Al_2 , т. е. со скоростью, средней между скоростями диффузирования тростникового сахара и белка в воде при обыкновенной температуре¹.

После только что сказанного не может вызвать сомнения тот факт, что и твердые тела способны взаимно растворяться. Следуя Вант-Гоффу (Van't Hoff), впервые правильно осветившему эти явления, мы говорим в подобных случаях о твердом растворе. Если таким образом твердые тела способны взаимно растворяться, то отсюда следует, что особенно благоприятные условия для образования твердого раствора будут иметь место при затвердении жидкого раствора. В этом случае там, где из жидкого раствора выделяется крошечный зародыш кристалла, если только возможен раствор твердых тел, должно произойти образование твердого раствора компонентов. Такой твердый раствор мы назовем смешанным кристаллом.

До сих пор мы не принимали во внимание того, что для взаимной растворимости существуют известные границы. Прежде чем заняться этим вопросом в отношении к твердым телам, рассмотрим растворимость жидкостей. Взаимная растворимость последних отнюдь не является всеобщей.

Известны жидкости, которые не растворяются друг в друге. Если встряхивать масло с водой, то масло в воде не растворяется. С другой стороны, вода практически не растворится в масле. Полная нерастворимость играет незначительную роль при образовании сплавов: в этом случае мы имеем дело с отдельными несмешанными чистыми телами, поведение которых при плавлении и кристаллизации было уже рассмотрено выше. Однако при плавке стекла нерастворимость некоторых частей смеси в жидком сплаве имеет практическое значение. Она ведет к образованию так называемого «щелока» (хальмоза).

Полная растворимость, полная смешиваемость, является другой крайностью. Так алкоголь может быть разбавлен водой в любых отношениях. Этот случай полной смешиваемости очень часто встречается у расплавленных смесей. Между упомянутыми предельными случаями лежит ограниченная растворимость, неполная смешиваемость.

Примером ее служит смесь воды и эфира. Если к чистой воде постепенно прибавлять возрастающие количества эфира, выветывая смесь после каждой новой прибавки, то эфир растворяется в воде таким образом постепенно

¹ Bowen, J. of. Geol., 29, 295, 1921

2 Производство стекла, т. I, ч. 1

получается все более крепкий раствор эфира в воде, но в конце концов вода делается насыщенной по отношению к эфиру и уже больше его не растворяет. Весь прибавляемый в дальнейшем эфир остается в виде плавающего над раствором слоя, который будет в свою очередь насыщен водой. Этот насыщенный раствор воды в эфире может образоваться также и при прибавлении воды к эфиру. Таким образом оба слоя, образующиеся при встряхивании воды с эфиром, имеют максимальные концентрации, которые только могут иметь вода в эфире и эфир в воде. Эти наивысшие концентрации мы называем двумя пределами растворимости.

Точный процентный состав для них неизвестен. Примем, что процентный состав для одного из этих растворов равен $a\%$ эфира и $(100 - a)\%$ воды, а для другого — $b\%$ воды и $(100 - b)\%$ эфира.

Итак растворы, содержащие больше $a\%$ и меньше $(100 - b)\%$ эфира, не существуют, и в смешиваемости воды и эфира получается перерыв. В этом случае мы говорим о перерыве в растворимости (Mischungslücke). Это выражение приобретает наглядность, если представить себе составы возможных смесей навесенными на отрезок прямой (рис. 4) так, чтобы слева находился чистый (100%) эфир и следовательно 0% воды, а справа — 0% эфира и 100% воды.

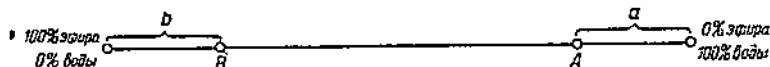


Рис. 4

Тогда a нанесется справа налево до A , а b — слева направо до B ; перерыв в растворимости будет тогда простирается от A до B . Иногда этот случай наблюдается и у сплавов, а при плавке стекла он, как мы увидим дальше, имеет даже техническое значение, например при изготовлении молочного стекла и при глушении борно-свинцовых стекол (см. об этом дальше).

Все те случаи, которые мы наблюдали на жидких растворах, могут иметь место и при кристаллизации расплавленных смесей. Нам необходимо следовательно рассмотреть явления плавления и кристаллизации, наблюдающиеся у смесей, составные части которых в жидком состоянии вполне растворимы друг в друге, а при затвердевании:

- 1) выделяются в совершенно чистом виде, без всякой примеси других составных частей;
- 2) образуют непрерывный ряд твердых растворов;
- 3) ограниченно растворимы друг в друге, а следовательно обнаруживают перерыв в растворимости.

В заключение будет рассмотрен тот случай, когда составные части не смешиваются вполне даже в жидком виде.

К сожалению, такое рассмотрение не может дать всего материала, нужного для изучения образования стекла, так как исследование этой области было начато лишь в последнее время и потому является еще весьма неполным. Прежде всего мы должны ограничиться в основном смесями из двух компонентов.

4. ЗАТВЕРДЕВАНИЕ СМЕСЕЙ, ОБРАЗОВАННЫХ ДВУМЯ КОМПОНЕНТАМИ, ВЫДЕЛЯЮЩИМИСЯ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ЧИСТОМ ВИДЕ. ЭВТЕКТИКА

Мы видели выше, что при прибавлении примесей к расплавленному химически индивидуальному телу понижается температура его затвердевания. Это понижение точки замерзания возрастает с увеличением количества прибавленного вещества. Чтобы рассмотреть все возможные смеси, образуемые двумя веществами, лучше всего в целях наглядности изобразить полученные результаты в виде диаграммы, нанеся на нее те величины, которые играют роль в данном случае. Нанесем на основную линию AB (рис. 5) различного состава смеси вещества K_A и K_B .

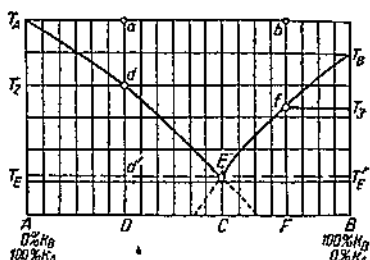


Рис. 5

Точка A обозначает 100% чистого вещества K_A ; точка B обозначает 100% чистого вещества K_B .

Между ними лежат все возможные смеси; так например точка C указывает смесь из 40% K_A и 60% K_B .

На перпендикулярах к прямой AB , восставленных в точках A , B и C , мы наносим температуры начала кристаллизации — T_A , T_B , T_E и т. д., отвечающие смесям, изображаемым этими точками. Смесей с 30% K_B (точка D) отвечает температура начала кристаллизации T_D .

Следовательно, если например смесь D нагреть до температуры T_A , она будет совершенно жидкой. Теперь мы находимся в точке a . Охлаждая затем смесь, мы будем на первых порах иметь ее в жидком виде, и состав ее не будет при этом изменяться. Таким образом мы дойдем по линии ad до точки d , лежащей в пересечении этой линии с кривой T_AE ; эта точка соответствует температуре начала затвердевания смеси D . Здесь начинаются кристаллизации и выделяется в чистом виде компонент K_A ; это значит, что в данной точке сплав (или раствор) насыщен по отношению к K_A . Итак кривая T_AE температура начала кристаллизации одновременно дает температуры, при которых жидкие сплавы и растворы насыщены по отношению к K_A ; малейшее охлаждение ниже этих температур должно повести к выделению компонента K_A . Таким же образом в точке f начинает кристаллизоваться смесь из сплава F , которую мы охлаждаем от точки b , но здесь выделяется уже компонент K_B . Таким образом кривая T_BE дает температуры, при которых сплав (или раствор) насыщен по отношению к K_B . Кривые насыщения T_AE и T_BE пересекаются в точке E ; это значит, что отвечающей точке E сплав C насыщен при температуре T_E по отношению к обоим компонентам. Из этой смеси одновременно выкристаллизуются оба компонента и притом точно в том же соотношении, в каком они в ней содержатся. Мы видим таким образом, что сплавы, обе составные части которых выделяются при кристаллизации, обнаруживают отчетливо выраженный минимальный температуры кристаллизации. Смесь кристаллов обоих



компонентов, выделяющаяся из наиболее низко плавящейся смеси, имеет тот же состав, что и жидкий сплав.

Смесь, отвердевающую при наиболее низкой температуре, мы называем эвтектической смесью, или, короче, эвтектикой. Точка E есть эвтектическая точка, а T_E называется эвтектической температурой.

Необходимо отметить еще одну особенность, а именно: так как выделяющаяся смесь кристаллов имеет тот же состав, что и жидкая фаза, то состав последней также не изменяется. А если состав жидкой фазы остается неизменным, то не может измениться и температура кристаллизации. Отсюда вытекает важный закон.

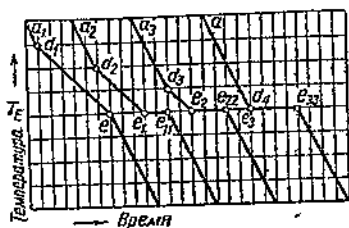


Рис. 6

Плавление и кристаллизация эвтектики протекают при постоянной температуре.

В этом смысле эвтектика дает внешне ту же картину, что и химически индивидуальное вещество с постоянной точкой плавления и отвердевания, характеризующееся приведенной на стр. 10 температурно-временной кривой. У остальных смесей отношения иные.

Обратимся теперь опять к диаграмме (рис. 5). Мы видели, что смесь D насыщена при температуре T_2 по отношению к компоненту K_A . На диаграмме это состояние определяется точкой d , и малейшее охлаждение ведет к выделению компонента K_A . Но при этом в остающемся жидком сплаве повышается содержание составной части K_B , и температура ее кристаллизации понижается. Охлаждение жидкого сплава и обогащение его компонентом K_B идут таким образом в соответствии с ходом кривой de . В конце концов из сплава выделяется все то количество компонента K_A , которое было избыточным по сравнению с составом эвтектической смеси, и остающаяся эвтектика затвердевает выше описанным образом.

Понятно, что количество остающейся эвтектики целиком зависит от состава первоначальной жидкой фазы. Чем ближе этот состав подходит к эвтектическому, тем большее количество твердой эвтектики получается при постепенном охлаждении. Это обстоятельство придает известное своеобразие процессу охлаждения отдельных смесей. Станем теперь опять наблюдать, как от секунды к секунде понижается температура смеси, и запишем ее кривую охлаждения. Первоначально мы имеем одно только охлаждение всей установки. В момент, когда начинает выделяться какая-либо твердая фаза, освобождается также и теплота плавления, и процесс охлаждения испытывает замедление; кривая охлаждения претерпевает излом. Это замедленное охлаждение продолжается довольно долго, в то время как состав жидкой смеси стремится к эвтектическому, выделяя при этом излишнее количество одного из компонентов. После того как достигнут эвтектический состав, во время его затвердевания наблюдается постоянство температуры, а затем наступает дальнейшее охлаждение системы.

Рис. 6 показывает, как изменяется вид кривой охлаждения при возрастании

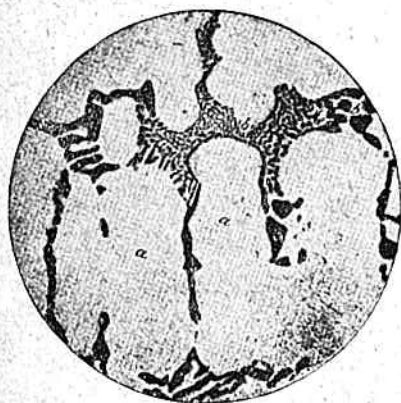


Рис. 7

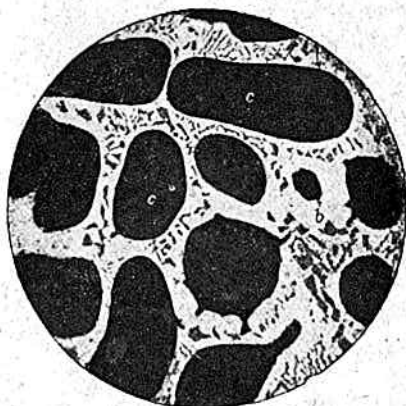


Рис. 8



Рис. 9

содержания второго компонента. Чем больше количество примеси, прибавленной к чистому веществу, тем ниже лежит температура, при которой начинается кристаллизация, тем ниже лежит точка ($d_1 - d_2 - d_3 - d_4$), в которой кривая получает излом в соответствии с замедлением охлаждения. С другой стороны, чем больше примеси, тем больше количество эвтектической смеси, что выражается длиной горизонтального участка ($e_1 - e_{11}$); ($e_2 - e_{22}$); ($e_3 - e_{33}$).

Существенным является то, что остановка температуры практически наблюдается для всякой смеси двух компонентов, причем ее продолжительность тем больше, чем ближе состав к эвтектическому. Данное обстоятельство имеет большое значение для распознавания эвтектик.

Эту температурную остановку эвтектики отмечают также и на диаграмме плавкости.

Первые закристаллизовавшиеся части смесь D (рис. 5) выделяет при охлаждении в точке d и затем все более и более застывает при замедленном охлаждении. Наконец при эвтектической температуре, т. е. в точке d' , происходит при постоянной температуре кристаллизация оставшейся в виде жидкого сплава эвтектики. Таким образом превращение в твердое состояние происходит на интервале температур от d до d' . Температура эвтектики получается в конце отвердевания и всякой другой смеси, лежащей как между A и C , так и между C и B . Все конечные точки отвердевания лежат поэтому на горизонтали $T_E - T'_E$, проходящей через эвтектическую точку. Горизонталь эта называется эвтектической линией.

Своеобразное поведение эвтектики привело к тому, что в ней долгое время видели химическое соединение компонентов. Этот взгляд однако совсем не отвечает действительности; здесь нельзя говорить даже и о твердом растворе. Эвтектика является механической смесью обоих твердых компонентов. Правда, частицы ее бывают так мелки, что распознать их можно лишь при большом увеличении под микроскопом. Но как раз микроскоп самым наглядным образом подтверждает, что те выводы, которые мы сделали выше, верны. Сплавы, играющие роль в химии стекла, не обнаруживают оптически тех резких контрастов, которые были бы характерны в вышесказанном отношении для рассматриваемого под микроскопом материала. Более заметные различия показывают металлы, причем эти различия можно еще усилить при помощи травления, наведения побежалости и т. д.

Поэтому для подтверждения сказанного мы сошлемся на систему из меди и серебра, которая образует эвтектику при содержании 72% серебра. На рис. 7 изображен отвердевший сплав из 15% меди и 85% серебра. Главную массу здесь составляют светлые кристаллы серебра a , выделившиеся первыми и образовавшие крупные участки, которые сцементированы затвердевшей напоследок эвтектикой b , состоящей в свою очередь из мельчайших кристалликов серебра и меди.

Рис. 8 представляет сплав из 65% меди и 35% серебра, из которого выделилась прежде всего медь c . Последняя сцементирована здесь относительно большими количествами эвтектики.

На рис. 9 изображена эвтектика, представляющая равномерный конгломерат маленьких кристалликов серебра и меди.

Теперь необходимо указать еще на те особенности, которые обнаруживают диаграмма плавкости (рис. 5), когда между компонентами сплава образуются химические соединения. Из расплавленной массы, точно отвечающей по своему составу данному химическому соединению, это последнее выделяется в чистом виде, обнаруживая при этом особенности, характеризующие химически индивидуальное вещество, а именно постоянную точку плавления и кристаллизации. Отсюда следует, что появление химических соединений между компонентами смеси должно вызвать деление диаграммы плавкости на две или большее число частей, каждая из которых имеет сама по себе характер рис. 5.

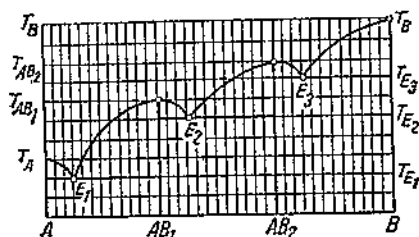


Рис. 10

Пусть компоненты A и B (рис. 10) образуют два определенных химических соединения — AB_1 и AB_2 . Очевидно, что эти соединения будут обладать постоянными температурами плавления T_{AB_1} и T_{AB_2} , лежащими выше точек плавления соседних смесей. Если смесь содержит большее количество компонента A , чем это отвечает соединению, то этот избыток влияет как примесь к веществу AB_1 . Следовательно между A и AB_1 получится эвтектика E_1 ; она получится также

и в точке E_3 между AB_2 и B и наконец в точке E_2 между AB_1 и AB_2 .
Итак, если компоненты смеси образуют между собой химическое соединение, то оно обнаруживается на диаграмме плавкости существованием максимума, так как его кристаллизация протекает при постоянной температуре, лежащей выше, чем температуры начала затвердевания соседних смесей. Между двумя соединениями или между одним из компонентов и одним из соединений образуются интервалы затвердевания, которые оканчиваются общей, отвечающей эвтектике точкой остановки.

Отсюда следует, что диаграмма плавкости может указать нам, образуются ли в сплаве определенные химические соединения и какие именно.

Далее из этой диаграммы можно сделать выводы относительно тех температур, при которых начинают плавиться смеси исследованных веществ.

а) Система окись лития—кремнезем¹. Существуют три соединения: ортосиликат Li_4SiO_4 или $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, метасиликат Li_2SiO_3 или $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ и дисиликат $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и эвтектики, образованные смесями их между собой и с окисью лития. Дисиликат обнаруживает максимум точки плавления, в которой он, и плавится без разложения. Числовые данные приведены в табл. 2.

¹ Van Klooster; Z. f. anorg. Chem., 69, 135, 1911; R. Rieke u. R. Endell, Sprechsaal, 43, 684, 1910; 44, 97, 1911; Jäger u. van Klooster, K. Akad. van Wetenech. Wisk. u. Natr. Afd., 22, 900, 1914.

Таблица 2

% SiO_2	Вещество	Температура начала кристаллиза- ция (в °C)
0	Li_2O	?
50,1	Ортосиликат $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	1256
55	Эвтектика $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 - \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	1022
69,8	Метасиликат $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	1202
72,1	Эвтектика $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 - \text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	1027
80,1	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	1032
—	Эвтектика $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$	1028
100	SiO_2	1713

Все температуры значительно ниже, чем в ряду известь—кремнезем.

б) Система окись натрия—кремнезем¹. Эта система имеет три химических соединения между обоими компонентами: 1) ортосиликат ($2\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$). 2) метасиликат ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ с точкой плавления 1088° и 3) тетрасиликат ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$) с точкой плавления 874° . Эвтектики между 2 и 3, а также между 3 и α -кварцем плавятся при 840 и 793° ².

в) Система окись калия—кремнезем³. Эта система неизвестна целиком. Существуют метасиликат с точкой плавления 966° и тетрасиликат с точкой плавления 1041° .

Сравнение систем „а“, „б“ и „в“ показывает, что температура плавления метасиликатов щелочных металлов понижается с возрастанием атомного веса металла. Кроме того бросаются в глаза чрезвычайно низкие температуры плавления эвтектик.

г) Система окись свинца—метасиликат свинца⁴. При всей важности для свинцовых стекол системы окись свинца—кремнезем до сих пор могли быть определены лишь данные для системы окись свинца—метасиликат свинца, так как способность данной системы к кристаллизации весьма незначительна (табл. 3).

д) Система окись кальция—окись алюминия⁵. Имеет необычайно много соединений (табл. 4).

Следует обратить внимание на сильное понижение точек плавления смесей в сравнении с необычайно, высоко плавящимися компонентами.

¹ Morey and Bowen, J. Phys. Chemistry, 28, 1167 (1924 г.) указывают на образование твердых растворов между $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ до 70% мол. SiO_2 , считая на окислы.

² Гребенщиков и Кракау, Журнал прикладной физики, т. III, В. 1. (1926 г.).

³ Morey, Z. f. Can. Chem. 86, 323 (1914 г.).

⁴ Hilpert u. Nacken, Ber. d. deutschen Chem. Gesellsch. 43, 2565 (1910 г.).

⁵ Rankin, Zeitschr. f. anorg. Chem. 92, 223 (1915 г.).

Таблица 3

Мол. % PbO	PbO—PbSiO ₃	Температура начала кристаллизации (в °C)
100 ¹	PbO	876
66,6	Эвтектика (PbO—2PbO·SiO ₂)	717
50	2PbO·SiO ₂ (ортосиликат)	740
—	Эвтектика	690
33,3	3PbO·2SiO ₂	700
—	Эвтектика	690
0	Мегасиликат PbO·SiO ₂	770

Таблица 4

% Al ₂ O ₃	CaO—Al ₂ O ₃	Температура начала кристаллизации (в °C)
0	CaO	2572
—	Эвтектика отсутствует	—
37,8	Трехкальциевый алюминат 3CaO·3Al ₂ O ₃	1535±5
50	Эвтектика	1395
52,2	Соединение 5CaO·3Al ₂ O ₃	1455±5
53	Эвтектика	1400±5
64,6	Алюминат кальция CaO·3Al ₂ O ₃	1600±5
66,5	Эвтектика	1590±5
75,2	Соединение 3CaO·5Al ₂ O ₃	1720±10
76	Эвтектика	1700±10
100	Al ₂ O ₃	2050

е) Система окись магния—окись алюминия². Имеет только одно соединение — MgO·Al₂O₃, встречающееся в природе в виде шпинели (табл. 5).

Таблица 5

% MgO	MgO—Al ₂ O ₃	Температура начала кристаллизации (в °C)
0	Al ₂ O ₃	2050
8	Эвтектика	1925
—	MgO·Al ₂ O ₃ (шпинель)	2135
45	Эвтектика	2030
100	MgO	2800

¹ В оригинале неправильно даны соответств. % мол. PbO: 0; 50; 33; 23; 20; 0.

² Raupin и Mervin, Jour. Amer. Chem. Soc. 39, 571 (1916 г.).

ж) Система окись алюминия—кремнезем. Имеет также только одно соединение муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (табл. 6).

Таблица 6

% Al_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$	Температура начала кристалли- зации (в °C)
0	Кристобалит SiO_2	1 713
13	Эвтектика $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2\text{—SiO}_2$	1 545
64	Распад муллита на Al_2O_3 и жидкость	1 810
100	Корунд Al_2O_3	2 050

Система окись алюминия—кремнезем, имеющая весьма большое значение для работников огнеупорной, фарфоро-фаянсовой, цементной и кирпичной промышленности, в процессе ее исследования вызвала очень оживленную дискуссию. Работа Шеферда (Scheferd) и Ранкина (Rankin)¹, построивших впервые диаграмму плавкости, привела к выводам о наличии при высоких температурах силиката алюминия Al_2SiO_5 , плавящегося без разложения при 1816°C и образующего две эвтектики. Однако целый ряд наблюдений других авторов заставил поставить под сомнение указанные выводы. Более тщательное исследование Грейга и Боуна² (Greig, a. Bowen) позволило установить ошибки в работе Ранкина. Оказалось, что при высоких температурах силикаты существуют и переходят в другой минерал—муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. При температуре 1810°C последний плавится с разложением, переходя в корунд Al_2O_3 . Вследствие большого практического значения приводим эту диаграмму полностью (рис. 11).

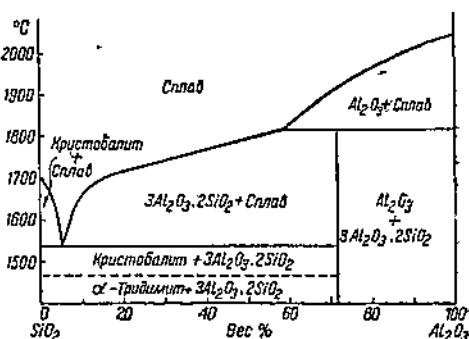


Рис. 11

Рассмотрим поведение отдельных составов при нагревании. Предположим, что мы имеем состав *a*. При температурах до 1545°C мы имеем эвтектическую смесь кремнезема и муллита. По достижении 1545°C происходит частичное плавление сплава с образованием жидкости состава эвтектики.

При температуре 1810°C муллит, имеющийся еще в твердом состоянии, распадается по реакции $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{сплав (жидкость)}$.

Выше 1810°C может присутствовать лишь Al_2O_3 , который окончательно расплавится при переходе через линию ликвидуса.

Другой состав *b* остается в виде смеси Al_2O_3 и муллита в твердом состоянии до температуры 1810°C . При этой температуре одновременно наступают первое

¹ E. S. Scheferd, G. A. Rankin, Zs. f. anorg. Ch. 68 (1901), 379.

² N. L. Bowen and J. W. Greig, Journ. Amer. Ceram. Soc. 7 (1924), 238.

плавление (частичное) и превращение муллита в корунд по указанной выше реакции. Сплав окончательно расплавится при переходе через линию ликвидуса, как и при составе *a*. При нагревании состава *c* мы имеем сперва плавление эвтектики кристобалит + муллит (температура 1545° С), далее постепенное расплавление муллита и наконец при переходе через линию ликвидуса — полное исчезновение жидкой фазы.

Состав *d*, впервые начав плавиться при 1545° С, будет состоять до линии ликвидуса лишь из кристаллов кристобалита и сплава до полного расплавления.

Такова полная картина поведения различных составов при нагревании. При плавлении процессы конечно будут протекать в обратном направлении. Так как

оптические и кристаллографические свойства муллита и силлиманита весьма близки, то понятны ошибки многих исследователей, обнаруживавших «силлиманит» при высоких температурах. Сходство обоих минералов объясняется очень близким внутренним строением кристаллов.

Последнее легко усмотреть из приводимой рентгенограммы обоих минералов (рис. 12).

Кроме формы силлиманита

$Al_2O_3 \cdot SiO_2$ может быть еще в виде двух кристаллических модификаций — андалузита и кианита. Эти модификации отличаются друг от друга растворимостью в 10%-ной плавиковой кислоте. Легче всего растворяется кианит (дистен), несколько меньше — андалузит и труднее всего растворяется самая устойчивая модификация — силлиманит. Опыты Шеферда и Ранкина¹ показали, что как андалузит, так и кианит являются неустойчивыми модификациями $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, переходящими при 1300° С в тонковолокнистый агрегат силлиманита. По данным Нортон², андалузит при 1600° С, а кианит при 1450° переходят в муллит.

з) Система окись магния — окись кальция³. Никакого соединения здесь не существует, а имеется только эвтектика (табл. 7).

Таблица 7

% MgO	MgO—CaO	Температура начала кристалли- зации (в °С)
0	CaO	2572
33	Эвтектика	2300
100	MgO	2800

¹ E. S. Shepherd and G. A. Rankin, Amer. Journ. of Sc. [4], 28 (1909), 301.

² J. P. Norton, Journ. of the Amer. Ceram. Soc. 8 (1925), 640.

³ Rankin и. Mervin, I. c., стр. 571.

и) Различные системы. Имеются еще данные для некоторых других систем, представляющих интерес для химии стекла.

Метаборат натрия—метаборат лития¹ (табл. 8).

Таблица 8

% LiBO_2	$\text{NaBO}_2\text{—LiBO}_2$	Температура начала кристалли- зации (в °C)
0	Метаборат натрия NaBO_2	996
50	Эвтектика	648
100	Метаборат лития LiBO_2	843

Метаборат натрия—метафосфат натрия² (табл. 9). Вследствие стеклообразного характера затвердевания установить кривую этого процесса на многих ее участках невозможно.

Таблица 9

% NaPO_3	$\text{NaBO}_2\text{—NaPO}_3$	Температура начала кристалли- зации (в °C)
0	Метаборат натрия NaBO_2	610
—	Эвтектика	—
61	Двойное соединение $\text{NaBO}_2\cdot\text{NaPO}_3$	800
—	Эвтектика	—
100	Метафосфат натрия NaPO_3	966

Метаборат калия—метафосфат калия³

Таблица 10

% KPO_3	$\text{KBO}_2\text{—KPO}_3$	Температу- ра начала кристалли- зации (в °C)
0	Метаборат калия KBO_2	947
30	Эвтектика	770
—	Двойное соединение $\text{KBO}_2\cdot\text{KPO}_3$	885
90	Эвтектика	681
100	Метафосфат калия KPO_3	810

¹ Van Klooster, Zeitschr. f. anorg. Chem. 69, 122 (1911 r.).

² Van Klooster, I. с. стр. 122.

³ Van Klooster, I. с. стр. 132.

Таблица 11

% CaF ₂	CaSiO ₃ —CaF ₂	Температура начала кристалли- зации (в °C)
0	CaSiO ₃	1512
38,2	Эвтектика	1128
100	CaF ₂	1378

Таблица 12

% CaCl ₂	CaSiO ₃ —CaCl ₂	Температура начала кристалли- зации (в °C)
0	CaSiO ₃	1512
99	Эвтектика (99% мол. CaCl ₂)	766
100	CaCl ₂	782

5. СИСТЕМЫ ИЗ ДВУХ КОМПОНЕНТОВ, ДАЮЩИЕ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ. СМЕШАННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

В предыдущем отделе мы ознакомились с системами, при затвердевании которых выделяющаяся составная часть кристаллизуется в совершенно чистом виде. У смесей, представляющих интерес для химии стекла, такое поведение отнюдь не является преобладающим. Не меньшее по крайней мере значение имеют здесь те случаи, когда выделяющееся вещество представляет собой твердый раствор обоих компонентов, т. е. смешанный кристалл. Выделяющийся смешанный кристалл обыкновенно имеет другой состав, нежели жидкий раствор, находящийся с ним в равновесии. Поэтому нам необходимы две кривые на диаграмме плавкости, одна из которых показывала бы температуру, при которой начинает затвердевать жидкий сплав данного состава; эту кривую мы называем кривой начала затвердевания (кривая ликвидуса). На рисунках она изображена сплошной линией. Вторая кривая показывает состав выделяющихся при данной температуре смешанных кристаллов, а также температуру, при которой начинается плавление смеси

¹ В. Karandéef, Zeitschr. f anorg. Chem. 68, 188 (1910 r.).

данного определенного состава; это — кривая начала плавления (кривая солидуса), на рисунках она изображена пунктиром.

Как уже было указано (см. стр. 17), мы должны различать два случая, а именно: случай, когда оба компонента неограниченно растворимы друг в друге в твердом состоянии, и случай, когда наблюдается ограниченная взаимная растворимость.

а) Оба компонента образуют непрерывный ряд смешанных кристаллов. Здесь мы опять-таки должны различать три типа, охарактеризованные на рис. 13. Простейший случай мы имеем, когда температуры начала затвердевания всех возможных смесей лежат между температурами кристаллизации чистых компонентов (*I* — на рис. 13). Но кривая начала затвердевания может проходить также и через минимум (*II* — на рис. 13) или обладать максимумом (*III* — на рис. 13). Во всех трех случаях обе кривые имеют одно и то же значение. Рассмотрим теперь его более подробно для случая *I*.

Возьмем смесь, состав которой выражается на диаграмме точкой *x* и которая следовательно содержит 33% *A* и 67% *B*. Положим, что эта смесь нацело расплавлена; при понижении температуры мы будем двигаться по вертикали *ab*. В точке *a* мы встречаем кривую начала затвердевания; это значит, что при соответствующей температуре T_1 начинается кристаллизация сплава. Однако состав выделяющихся кристаллов твердого раствора уже не определяется составом, соответствующим точке *x*: его дает нам изображенная на рисунке пунктиром кривая начала плавления, на которой мы и отыскиваем точку *c*, соответствующую температуре T_1 . Этой точке *c*, лежащей на кривой начала плавления, отвечает твердый раствор состава *C*; в данном случае — 5% *A* и 95% *B*; таким образом он много богаче составной частью *B*, чем жидкий сплав. Поэтому последний будет по мере хода кристаллизации обогащаться составляющей *A* и беднеть в отношении компонента *B*; его состав будет изменяться по кривой *ad*. Состав же одновременно выделяющихся смешанных кристаллов будет определяться ходом кривой *cb*. Когда мы дойдем до точек *d* и *b*, т. е. до температуры T_2 , вся смесь будет затвердевшей. При нагревании же последней она начинает плавиться при температуре T_2 , причем в жидкое состояние прежде всего переходит смесь *D* (80% *A*), соответствующая точке *d*. При постепенном повышении температуры состав жидкого сплава изменяется по кривой *da* до тех пор, пока при температуре T_1 не расплавятся последние следы твердой фазы, имеющей состав *C* — образуя жидкий сплав состава *x*.

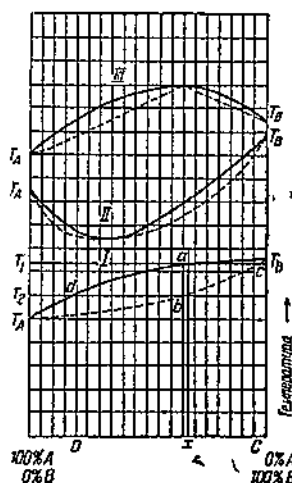
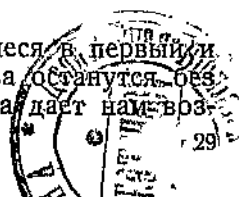


Рис. 13

Конечно нельзя предполагать, что выделившиеся в первый и последующие моменты кристаллы разного состава останутся без изменений при охлаждении. Указанная диаграмма дает нам воз-



возможность установить не состав кристаллов, выделяющихся при различных температурах, а лишь составы твердых растворов, находящихся в равновесии с жидким сплавом при этих температурах. Процесс диффузии протекает одновременно с процессом кристаллизации, почему все кристаллы имеют одинаковый состав. Лишь после вышесказанного становится совершенно ясным, почему после полного затвердевания состав твердой фазы совпадает с составом жидкого сплава, из которого происходило выпадение кристаллов. Процесс диффузии является при рассмотрении составов твердых растворов важнейшим процессом, о чем нельзя ни на минуту забывать.

Характерным для этих систем является таким образом непрерывное изменение состава как жидкой, так и твердой фаз. Вследствие этого мы не получаем на кривых охлаждения и нагревания (см. стр. 10) никакой остановки, а только излом кривой, отражающий замедление и охлаждение или нагревание; кривая будет подобна кривой $a_1 d_1 e$ на рис. 6 (см. стр. 20). Выражающий замедление участок $d_1 e$ кривой будет тем больше, чем сильнее отличается состав выделенных смешанных кристаллов от состава жидкой фазы. Когда это различие становится незначительным, излом $d_1 e$ приближается к горизонтальной и делается похожим на остановку; когда же состав смешанных кристаллов идентичен с составом жидкого сплава, мы получаем совершенно такую же остановку, какая наблюдается у химически однородного вещества и у эвтектики. Как уже указано, в случае I такой остановки получиться не может; в случаях II и III она может иметь место, а именно для смесей такого состава, при котором кривая начала затвердевания имеет минимум или максимум, но только для этих смесей (в противоположность изложенному на стр. 20).

Случай I известен на примерах, представляющих интерес для химии стекла, а именно у сплавов полевых шпатов, анортита и альбита, у которых, по исследованию Дэй и Эллена (Day and Allen), точки плавления смесей лежат на непрерывной линии, соединяющей точки плавления составных частей (см. стр. 29). Самые точки плавления приведены в ч. III, трактующей о сырых материалах, в разделе, посвященном полевому шпату.

Дальнейшие примеры из химии стекла, касающиеся изоморфных смесей с минимумом точки плавления, приведены в табл. 13. Все эти системы относятся к кривым типа II (рис. 13); они образуют непрерывный ряд смешанных кристаллов и имеют минимум точки плавления. К этим системам должны были бы примыкать по своему характеру также системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{MgSiO}_3$, $\text{Li}_2\text{SiO}_3 - \text{K}_2\text{SiO}_3$, однако их исследование не могло быть произведено вследствие ничтожной скорости кристаллизации данных сплавов.

б) Компоненты обладают ограниченной взаимной растворимостью в твердом состоянии (см. стр. 18). С особенностями относящихся сюда систем мы можем ознакомиться на примере системы силикат лития — силикат кальция ($\text{Li}_2\text{SiO}_3 - \text{CaSiO}_3$), диаграмма плавкости которой изображена на рис. 14. Система эта дает разрыв в образовании твердых

Минимумы точек плавления некоторых изоморфных смесей

Компоненты сплавов и температуры их кристаллизации	Состав сплава с минимальной температурой кристаллизации	Температура минимума (в °C)	Литература
1018° $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{SrSiO}_3$ 1529°	при 20 мол. % SrSiO_3	875 905 786	Wallace, Z. f. anorg. Chem. 63, 8, 1909
1018° $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{BaSiO}_3$ 1490°	" 30 " % BaSiO_3		
1018° $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Li}_2\text{SiO}_3$ 1168°	" 48 " % Li_2SiO_3		
1438° $\text{BaSiO}_3 - \text{CaSiO}_3$ 1512°	—		
1512° $\text{CaSiO}_3 - \text{MnSiO}_3$ 1218°	" 78 " % MnSiO_3	ниже 1030	—
1040° $\text{Na}_4\text{SiO}_4 - \text{K}_4\text{SiO}_4$ 913°	" 50 вес. % K_4SiO_4	743	Ginsberg, Z. f. anorg. Ch. 61, 122, 1909
820° $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ 860°	" 50 мол. % K_2CO_3	690	Thomas, Metal, 7, 706 (1904)
818° $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ 770°	" 50 " % K_2CO_3	770	Le Chatelier, Com. rend. 118, 1894
860° $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ 896°	" 45 " % K_2CO_3	690	Amadori, Att. R. Acad. Lin., 21 и 22, 1913
966° $\text{NaBO}_2 - \text{KBO}_2$ 947°	" 45 " % KBO_2	850	—
			v. Klooster, Z. f. anorg. Ch. 69, 122, 1911

растворов, лежащий между 23 и 84% CaSiO_3 , следовательно здесь невозможен смешанный кристаллы, содержащие больше 23 и меньше 84% CaSiO_3 . Для сплавов, которые имеют состав, лежащий вне этого перерыва, действительны те же самые соотношения, которые мы рассмотрели в пункте „а“. Если мы например возьмем расплавленный сплав, содержащий больше 84% CaSiO_3 , то при его охлаждении будут выпадать кристаллы твердого раствора, состав которых будет постепенно изменяться, пока мы, двигаясь по вертикали, проходящей через состав первоначального сплава, не встретим изображенную пунктиром кривую начала плавления. При этой температуре весь сплав является закристаллизовавшимся. Положим теперь, что у нас имеется сплав, содержащий CaSiO_3 меньше 84%. Вызванное охлаждением выделение твердой фазы приводит здесь к такой концентрации остающегося жидким сплава, при которой состав

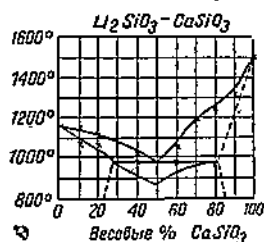


Рис. 14

смешанного кристалла как раз соответствует составу предельного раствора. Каков бы ни был состав жидкой фазы, дальнейшее понижение содержания CaSiO_3 в выпадающем веществе невозможно: отныне последнее все время будет иметь постоянный состав. Совершенно то же самое имеет место для сплавов, содержащих CaSiO_3 больше 23%. Вследствие этого мы получаем эвтектику, состоящую однако не из чистых кристаллов, а из кристаллов обоих твердых растворов предельного состава; ее количество зависит от состава взятого сплава. Если исходный сплав имеет состав эвтектики, содержащий в данном случае 50% CaSiO_3 , то он целиком закристаллизовывается при постоянной температуре. Количество эвтектики выражено на рисунке посредством треугольника, расположенного под эвтектической линией (последняя образует его основание). Для предельных твердых растворов, содержащих 23 и 84% CaSiO_3 , количество эвтектики равно нулю (углы треугольника), а при 50% CaSiO_3 оно наибольшее (вершина треугольника).

Совершенно аналогичны соотношения, наблюдающиеся у следующих двойных систем: метасиликат лития—метасиликат магния, метасиликат лития—метасиликат бария и метасиликат лития—метасиликат стронция. Относящиеся к ним данные вместе с данными о только что рассмотренной двойной системе, помещены в табл. 14.

Таблица 14

Системы	Перерыв в растворимости	Состав эвтектики		Температура кристалли- зации эвтек- тики (в °C)
		вес. %	мол. %	
$\text{Li}_2\text{SiO}_3 - \text{CaSiO}_3$. .	25—84% CaSiO_3	50 CaSiO_3	43,7 CaSiO_3	979
$\text{Li}_2\text{SiO}_3 - \text{MgSiO}_3$. .	50—75% MgSiO_3	55 MgSiO_3	52,3 MgSiO_3	885
$\text{Li}_2\text{SiO}_3 - \text{BaSiO}_3$. .	35—92% BaSiO_3	78 BaSiO_3	60,2 BaSiO_3	880
$\text{Li}_2\text{SiO}_3 - \text{SrSiO}_3$. .	22—92% SrSiO_3	60 SrSiO_3	45,3 SrSiO_3	1100

Этого обзора достаточно для того, чтобы показать многообразие явлений, имеющих место при плавлении и затвердевании сплавов, не претендуя, разумеется, на исчерпывающее их изложение. Следует лишь упомянуть еще о таких сплавах, компоненты которых даже в жидком состоянии только отчасти растворяются друг в друге, вследствие чего такие сплавы склонны к образованию эмульсий и расслаиванию. Здесь следовало бы в особенности указать на работу Гертлера (Gürtler)¹ о растворах металлических окислов в борной кислоте, причем обращает на себя внимание образование эмульсий сплавами окиси свинца и борной кислоты; это последнее обстоятельство объясняет наблюдавшееся Цшиммером (Zschimmer)² помутнение свинцовых стекол, богатых борной кислотой. Сюда же относится и глушение стекол при помощи сернокислой соли кальция, рассмотренное более подробно в третьей части этой главы.

¹ Z. f. anorg. Chem., 40, 225, 1904.

² Chem. Zeitg., 730, 1901.

Данный обзор показывает также, как значительны пробелы в наших сведениях, особенно в отношении сплавов, образующих стекла. До настоящего времени удовлетворительно исследованы только системы, образованные лишь двумя компонентами, количества которых изменяются. Но в образовании стекол принимают участие три и более компонентов. Чтобы изучить те химические индивидуумы, которые существуют в стекле, и вообще, чтобы получить более точное представление о строении стекла, нужно дополнить рассмотренные двойные системы системами, состоящими из трех и четырех компонентов.

6. СИСТЕМЫ ИЗ ТРЕХ КОМПОНЕНТОВ

ТРЕУГОЛЬНЫЕ КООРДИНАТЫ

Для единообразного изображения диаграмм плавкости тройных систем приходится вводить особую координатную систему, которую легко построить при помощи равностороннего треугольника. Сказанное наглядно поясняется рис. 15.

Пусть ABC есть равносторонний треугольник. Возьмем внутри этого треугольника некоторую точку P и проведем через нее три прямые, параллельные трем сторонам треугольника: $ab \parallel CB$, $cd \parallel AC$ и $ef \parallel AB$. Положение точки P внутри треугольника определяется уже двумя отрезками, например aP и fP . Тем самым дается и третий отрезок Pc , ибо сумма $ap + fP + cP$ всегда равна длине стороны треугольника $AC = AB = BC$. Это вытекает из следующих соображений: $fP = dP = aC$, $ae = aP$, $eP = Ac$; отрезки Ca , ae и eA образуют в сумме сторону CA .

Подобным же образом в тройной системе складывается из трех компонен-

тов весовая единица смеси: другими словами, если содержание компонентов выражено в процентах, сумма процентов всегда равна 100. Таким образом, разделив стороны упомянутого треугольника на 100 частей, мы можем графически выразить процентное содержание трех компонентов в смеси при помощи точки в треугольной системе координат. Отсчет расстояний, а вместе с тем и процентного содержания компонентов, удобнее всего производить на сторонах треугольника, как это показано жирными линиями для точки P . При этом вершины C , A и B треугольника отвечают 100%-ному содержанию веществ C , A и B . Если положим, что C обозначает кремнезем, A — окись натрия и B — окись кальция, то точке P будет соответствовать стекло, содержащее $Ca = 20\%$ Na_2O , $Ac = 15\%$ CaO и $bf = 65\%$ SiO_2 . Само собой разумеется, что этот способ изображения может быть применен ко всем системам, состоящим из трех ком-

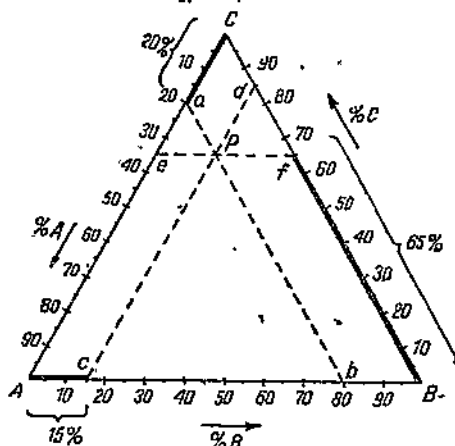


Рис. 15

пунктов. Чтобы отметить при его помощи какое-нибудь определенное свойство, в данном случае температуру плавления смеси, отвечающую точке P , надо восстановить в этой точке перпендикуляр к плоскости треугольника и отложить на нем температуру плавления. Этим способом мы получаем поверхности, совершенно так же, как мы получаем линии в двойных системах. Пересечение частей поверхности друг с другом происходит по некоторым линиям. Там, где встречаются три таких линии пересечения, мы получаем точку, характеризующую тройную эвтектику. Само собой разумеется, что в тройной системе заключаются также и двойные системы, а именно: в плоскостях, проходящих через стороны треугольника перпендикулярно к его плоскости, находятся диаграммы систем, состоящих из двух компонентов, причем третья по очереди исключается. Если между двумя компонентами сплава образуется химическое соединение, то можно выделить вторичную двойную систему, образованную этим соединением и третьим компонентом; для этого надо провести разрез, перпендикулярный к площади треугольника и проходящий через точку соответствующей двойной системы и противоположащий ей угол. Этот разрез и будет искомой вторичной системой. Построение тройных систем на практике весьма облегчается выделением отдельных двойных систем такого рода. Чтобы получить общее представление о тройных системах, можно представить результаты в форме модели, подобной той, которая изображена на рис. 16 для системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Процесс плавления можно очень удобно обозревать, если соединить на модели линиями точки одинаковых температур плавления. При помощи прямоугольной проекции эти линии могут быть непосредственно перенесены на плоскость треугольника в виде кривых, как это и сделано на рис. 17.

ТРОЙНЫЕ СИСТЕМЫ, ВАЖНЫЕ ДЛЯ СТЕКОЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Тройные системы, образованные веществами, представляющими особенный интерес для стеклodelия, пока мало изучены. Их исследование чрезвычайно затруднено тем, что системы, образующие собственно стекло, лишь с трудом можно получить в кристаллическом виде, так как они затвердевают преимущественно в стеклообразный продукт. Из исследованных тройных систем необходимо назвать следующие:

Литература

$\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	Wallace, Z. f. anorg. Chem., 63, 33, 1909.
$\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	Ballo u. Ditter, Z. f. anorg. Chem., 76, 766, 1912.
$\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$	Doelter, Mineralchemie, 1, 1937.
$\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$	Rankin a. Mervin, Journ. Amer. Chem. Soc., 38, 568, 1916.
$\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	Rankin, Z. f. anorg. Chem., 92, 213, 1915; Jäneske, там же, 73, 200, 1911; 89, 355, 1914; 93, 217, 1915.
$\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$	Ботвинкин и Попова, Труды конференции по прикладной петрографии и минералогии. Ак. наук, 1936.
$\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$	Морей и Боуэн, Journ. Soc. Glass Technol. 9, 226, 1925.
$\text{Na}_2\text{O} - \text{SrO} - \text{SiO}_2$	Ботвинкин, Попова и Зак, Сборник работ по физико-химии стекла, стр. 86, 1936.
$\text{Na}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$	Куманин, неопубликованная работа.
$\text{Na}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{SiO}_2$	Гребенщиков и Кракау, неопубликованная работа.
$\text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$	Морей, Боуэн и Крадек. Journ. Soc. Glass Technology, 14, 149, 1930.

Изученных полностью при различных температурах четверных систем в настоящее время еще не имеется. Частично изучена система $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ (Ботвинкин, Попова) в области технических стекол и также частично система $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (Зак и Иофе) для той же области.

Работа по изучению сложных силикатных систем в настоящее время лишь начинает разворачиваться в ряде лабораторий.

Из этих исследований уже и теперь может быть сделан не лишенный значения вывод, правда, только в самой общей форме, а именно: прибавление третьего компонента к бинарной смеси вызывает понижение ее температуры плавления. Это становится особенно ясным при рассмотрении модели для сплавов $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$ (рис. 16). Мы видим, как от предельной кривой, соединяющей точки плавления сплавов CaO и SiO_2 , идут, изгибаясь вниз, поверхности, образовавшиеся благодаря прибавлению Al_2O_3 , указывая таким образом на более низкие температуры плавления этих тройных систем.

От относительно низко плавящихся эвтектик спускаются к центру модели (т. е. с увеличением содержания Al_2O_3) глубоко врезанные долинообразные эвтектические линии. Подобным же образом ведет себя CaO по отношению к сплавам Al_2O_3 и SiO_2 . На этом понижающем температуру плавления действии примесей и базируется возможность сплавлять в стекло в производственных печах такие сами по себе тугоплавкие вещества, как SiO_2 , Al_2O_3 и CaO . Рис. 17 дает числовые значения точек плавления.

Наиболее интересной для стеклоделия диаграммой плавкости является диаграмма для системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$, изученная Мореем (Moreau) и Боуэном (рис. 18).

В изученной области мы имеем 7 определенных химических соединений: SiO_2 , Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, CaSiO_3 , $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ и наконец $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. Для простоты обозначения сложных соединений условимся обозначать их числами молекул окиси натрия, окиси кальция и кремнекислоты, входящих в состав соединения. Например девитрит $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ будем называть 1:3:6 и т. д.

Из приведенных 7 соединений силикаты 2:1:3 и 1:3:6 плавятся с разложением, так как составы, отвечающие этим соединениям, лежат вне своих полей кристаллизации.

Рассмотрим различные случаи кристаллизации. Для того чтобы иметь возможность определить конечные продукты кристаллизации сплавов, необходимо прежде всего разбить всю диаграмму на элементарные треугольники. Для этого мы соединяем прямыми все составы химических соединений, имеющих общие пограничные линии. Каждому из 6 полученных треугольников соответствует определенная тройная точка. Например любой сплав состава, находящегося внутри треугольника $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 - 1:3:6$ оконча-

тельно затвердеет, в точке O . В этот элементарный треугольник попадают все составы обычных натриево-кальциевых стекол, почему нам нужно будет более детально разобрать различные случаи кристаллизации.

Начало кристаллизации будет всегда наступать при той температуре, которая соответствует изотерме, проходящей через выбранный состав. Изменение состава остающейся жидкой фазы будет изменяться по прямой, соединяющей выбранный состав с составом химического соединения, отвечающего этому полю кристаллизации.

Так если состав нашего стекла лежит в поле кремнекислоты, то вначале состав жидкости при кристаллизации будет изменяться по линии, соединяющей состав стекла с SiO_2 .

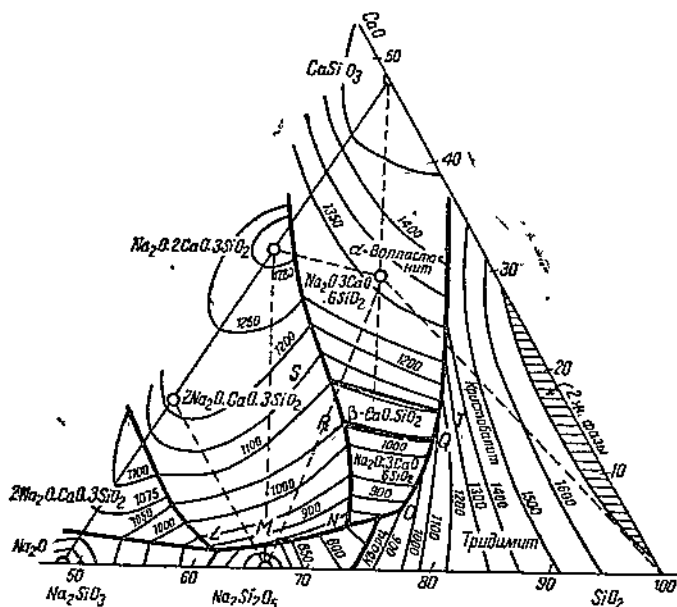


Рис. 18

Достигнув эвтектической линии, мы будем наблюдать одновременное выпадение двух соединений, а состав жидкой фазы будет изменяться по эвтектике, пока мы не дойдем до тройной точки, O . В ней сплав окончательно закристаллизуется.

Несколько более сложный путь кристаллизации мы имеем в области $1:3:6-S-R-Q-1:3:6$. Сперва при кристаллизации начнет выпадать $CaSiO_3$. Состав жидкой фазы будет изменяться по прямой, соединяющей состав стекла с точкой $CaSiO_3$. Дойдя до кривой RQ , мы будем иметь реакцию образования $1:3:6$, причем ранее выпавший $CaSiO_3$ начнет растворяться. Состав жидкости при этом будет изменяться по линии RQ . После окончания реакции состав жидкости станет изменяться по прямой, соединяющей состав стекла с точкой $1:3:6$. Пройдя через область $1:3:6$, мы дойдем до кривой RNO или QPO и по ней опустимся к точке O , где сплав окончательно затвердеет. Возможные случаи кристаллизации технических стекол мы рассмотрим дальше.

7. ПОЛИМОРФИЗМ И ТОЧКА ПРЕВРАЩЕНИЯ

При обсуждении явлений плавления, рассмотренных в предыдущих отделах, принималось, что каждое из твердых соединений, участвующих в образовании гетерогенных систем, всегда образует кристаллы только одного рода, с определенными, характеризующими данное соединение отношениями симметрии. У рассмотренных групп веществ это действительно имеет место в большинстве случаев. Однакоже существуют исключения, при которых одно и то же вещество, с одним и тем же химическим составом, т. е. построенное из одинаковых молекул, является в различных кристаллических формах. Это явление, наблюдающееся как у элементов (например у углерода, серы, кремния, железа и т. д.), так и у соединений (например у льда, кремнезема, рутила, углекислого кальция и т. д.), называется полиморфизмом (аллотропией), а формы, в которых вещество при этом появляется, — полиморфными (аллотропическими) модификациями. Образование полиморфных модификаций можно уподобить появлению одного и того же вещества в различных агрегатных состояниях (газообразном, жидком, твердом).

Как различны упругости паров данного вещества в различных агрегатных состояниях, так различны они и у полиморфных модификаций. Вследствие этого различные модификации одного и того же вещества не могут, вообще говоря, существовать друг подле друга: форма вещества, обладающая более высоким давлением пара, перешла бы путем испарения в вещество с более низкой упругостью паров. Они могут совместно существовать только в той точке состояния, где пересекаются кривые упругости паров обеих форм, т. е. где давление пара у них одинаково. Температура, при которой обе модификации могут существовать совместно, называется температурой превращения или точкой превращения. Эта последняя имеет далеко идущее сходство с точкой плавления. Как здесь, так и там изменение температуры влечет за собой переход одной модификации в другую. Необходимо однакоже заметить, что это превращение протекает подчас очень медленно. Относительно точки плавления было указано (см. стр. 9), что перегревание вещества выше температуры его плавления в нормальных случаях невозможно. В противоположность этому аллотропическая модификация, прежде чем превратиться в более устойчивую, может подчас долго сохраняться в таких температурных областях, в которых она, вообще говоря, неспособна к существованию. Такая способность очень сильно выражена как раз у модификаций кремнезема, который нас особенно интересует.

Внутренняя энергия отдельных модификаций в большинстве случаев заметно различна. Вследствие этого переход одной аллотропической модификации в другую связан с тепловым эффектом; этот последний называется *теплотой превращения*. При переходе модификации, устойчивой при более высокой тем-

температуре (назовем ее α), в устойчивую при более низкой температуре (β) на каждый моль вещества освобождается известное количество теплоты превращения; при обратном процессе, который вызывается нагреванием, то же самое количество теплоты будет вновь поглощено. Таким образом мы имеем здесь полный параллелизм с теплотой плавления. Из сказанного ясно, что при достаточно быстром превращении температура превращения будет сказываться на температурно-временной кривой в виде остановки (см. стр. 10).

Температура превращения ограничивает таким образом неизменность каждой модификации вещества. Отсюда вытекает представление о так называемой области существования модификации, и форму вещества, способную существовать в этой области, мы называем устойчивой (стабильной). Модификацию, которая находится вследствие замедленного превращения в такой области, где она является неустойчивой, мы называем метастабильной. Говоря по существу, область существования определяется как температурой, так и давлением; однако же влияния давления мы здесь касаться не будем.

Необходимо еще отметить, что полиморфизм присутствует только твердому агрегатному состоянию; в жидком и газообразном состоянии никакого полиморфизма не существует. Несмотря на то что упругость пара различных модификаций данного вещества различна, образуемый ими при испарении пар одинаков при одной и той же температуре у всех этих модификаций. Точно так же, хотя растворимость различных форм различна, тем не менее при их растворении в одном и том же растворителе получаются идентичные растворы. Таким образом стекла, которые с физической точки зрения являются жидкостью, не могут обладать полиморфизмом, а следовательно и точками превращения. Важно обратить внимание на это обстоятельство, так как в новейших работах утверждается, что такие точки превращения у стекол существуют.

Следует ясно представить себе, что при появлении точки превращения молекулы, оставаясь сами неизменными, скачкообразно изменяют построенную из них кристаллическую форму, т. е. пространственную решетку. Кроме того мы должны принять во внимание, что атомы одного рода могут соединяться в различные молекулы, причем влияние температуры сказывается и здесь: молекулы одного рода могут при возрастании температуры заменяться молекулами другого рода, и наоборот. Однако процессы этого рода не протекают скачками: молекулы, исчезающие при данном процессе, могут существовать наряду с вновь образующимися в широкой температурной области. Таким образом мы имеем здесь дело со своего рода обратимой химической реакцией.

Полиморфизм играет роль при расстекловывании, т. е. при переходе в кристаллическое состояние, а также при превращениях, происходящих в огнеупорных изделиях, шамотном товаре и силикатных кирпичах.

Мы ограничимся рассмотрением следующего примера полиморфизма.

МОДИФИКАЦИЙ КРЕМНЕЗЕМА

Кремнезем образует три важные группы модификации: кварц, тридимит и кристобалит. Группы кварца и кристобалита состоят из 2 модификаций (α и β), группа же тридимита — из 3 (α , β и γ).

I. Кварц. 1. β -кварц. Это — наиболее распространенная форма кремнезема, встречающаяся в природе в виде горного хрусталя и различных его видоизменений (дымчатый кварц, аметист и т. д.), в виде минерала кварцита и кварцевого песка; β -кварц — наиболее часто и в изобилии встречающаяся составная часть изверженных пород, кристаллических сланцев и песчаников, а также обычная примесь ко всякого рода глинам. Кристаллическая форма тригонально-трапецоэдрическая. Уд. вес — 2,65; твердость — 7. Эта форма кремнезема, устойчивая при обыкновенной и умеренно высоких температурах, превращается при 575° в α -кварц.

2. α -кварц. Превращение β -кварца в α -кварц совершается без всяких задержек, внезапно, в момент прохождения температуры превращения. Вследствие этого α -кварца в природе не существует. Он образуется при нагревании β -кварца выше 575° и вновь превращается в него, когда температура падает ниже 575°. Кристаллическая форма — гексагонально-трапецоэдрическая. Удельный вес на 2% меньше, чем у β -кварца, вследствие чего при превращении $\beta \rightarrow \alpha$ происходит соответствующее расширение. Расширение, будучи внезапным, ведет к растрескиванию кристаллов, вызывающему их помутнение. Оно же является причиной того, что кварц делается при прокаливании ломким. Это явление важно практически, потому что оно затрудняет получение прозрачного, свободного от пузырей кварцевого стекла, но облегчает измельчение кварца и кварцитов. α -кварц устойчив вплоть до 870°, следовательно он стабилен между 575 и 870°. При 870° происходит превращение его в α -тридимит, но процесс этот протекает необычайно медленно, и наблюдать его в отсутствие плавней не удастся. Если нагреть кварц так быстро, чтобы не произошло его превращения в формы, устойчивые при более высоких температурах, то он плавится несколько выше 1600°, образуя в высшей степени вязкий сплав.

II. Тридимит. 1. α -тридимит не встречается в природе, так как он при низкой температуре превращается через β -форму в γ -тридимит. Он обладает удельным весом, близким к 2,27. При 1470° лежит его точка превращения в α -кристобалит, которое и происходит при надлежащих условиях. Однако это превращение протекает очень медленно. Если быстро нагреть α -тридимит до температуры выше 1670° так, чтобы не успело произойти превращение, то он плавится, образуя очень вязкий сплав. α -тридимит является весьма устойчивым также и в метастабильном состоянии, ниже 870°, т. е. точки превращения его

¹ В способе обозначения модификаций при помощи букв α , β и γ существует некоторая путаница. Иногда модификации обозначаются этими буквами в соответствии с той последовательностью, в которой они следуют друг за другом при повышении температуры. Мы же, напротив, обозначаем в этой книге буквой α ту модификацию, которая возникает первой, если, исходя из жидкого сплава, понижать его температуру. Буквой β обозначается модификация, заступающая при более низкой температуре модификацию α , и т. д. Этот способ обозначения встречается и у минералогов и геологов в последнее время чаще.

в α -кварц; при охлаждении он продолжает существовать в форме тридимита. При 170° он превращается в β -тридимит.

2. β -тридимит является лишь переходной формой с очень малой областью устойчивости. Уже при 117° β -тридимит переходит в γ -тридимит:

3. γ -тридимит устойчив при обыкновенной температуре. Он находится в природе, в особенности в вулканических породах. γ -тридимит принадлежит к ромбической системе, но представляется с виду гексагональным, так как образующиеся при превращении из α -тридимита орторомбические кристаллы заполняют прежнюю гексагональную форму. Эта „тройниковая форма“ и дала минералу его название. В природе преобладает пластинчатая форма кристаллов, тогда как при искусственном получении (кварцевые кирпичи) образуются остроугольные двойниковые сростки (рис. 19 и 22). Наблюдавшиеся иногда палочки представляют собой поперечные разрезы пластинок. Уд. вес — 2,27. При нагревании γ -тридимит ровно при 117° быстро переходит в β -тридимит, а при 163° — в α -тридимит.

III. Кристобалит. 1. α -кристобалит является устойчивой при температуре выше 1470° модификацией SiO_2 , сохраняющейся в метастабильном состоянии при охлаждении ниже 1470° вплоть до превращения в β -кристобалит. α -кристобалит представляется изотропным и не обладает двойным лучепреломлением. Удельный вес его близок к 2,30. Согласно определениям Витцеля (Wietzel)¹ он плавится при $1694 \pm 10^\circ$, т. е. почти точно при 1700° . Переохлажденный α -кристобалит претерпевает резко заметное превращение при некоторой температуре, лежащей между 275 и 220° . Наблюдаемая температура в каждом отдельном случае зависит от термической обработки, которой был подвергнут α -кристобалит. Повторное нагревание изменяет точку превращения, но она все-таки остается в пределах от 275 до 220° .

2. β -кристобалит, будучи в природе метастабильной модификацией, встречается не часто. Наблюдается, как и тридимит, главным образом в вулканических породах. Впервые найден в вулканической породе Сан-Кристобаль в Мексике, откуда и происходит его название. Кристаллическая система — псевдокубическая; обладает слабым двойным лучепреломлением, еще более слабым, чем у γ -тридимита. Хорошо образованные природные кристаллы имеют форму октаэдра, однако же всегда с отчетливыми остатками форм роста. Искусственно приготовленные кристаллы получают в виде „скелетных форм“. Свообразной формой является также и так называемая мостовидная (Pflasterstruktur) — строение наподобие мостовой, наблюдающееся в силикатных кирпичах (рис. 20). Уд. вес — 2,32. О кристобалите как продукте расстекловывания с характерными явлениями роста, стоящими, вероятно, в связи со структурой наподобие мостовой см. стр. 62, а также рис. 40.

При нагревании β -кристобалит претерпевает резко выраженное превращение в α -кристобалит. Однако температура превращения зависит, как и в случае превращения $\alpha \rightarrow \beta$, от предварительного нагревания (длительность и температура его, повторение нагревания и т. д.). Для одного и того же препарата превращение $\beta \rightarrow \alpha$ наступает при температуре градусов на 20 — 30 ниже, чем обратное превращение $\alpha \rightarrow \beta$. Для перехода $\beta \rightarrow \alpha$ температура превращения лежит в пределах от 198 до 240° . При умеренном предварительном нагревании температура превращения, вообще говоря, ниже, чем при сильном или продолжительном

¹ Wietzel, Zt. f. anorg. Chem. 116, 1 (1921 г.).

Обзор модификаций кремнезема

Таблица 15.

Модификация	Кристаллическая система	Плотность	Устойчивость при атмосферном давлении	Переход из одного состояния в другое
β -кварц	Тригональная	2,65	до 575°	—
α -кварц	Гексагональная	2,60	от 575 до 870°	—
α -тридимит	Псевдогексагональная	?	от 870 до 1480°, способен к переохлаждению	—
β -тридимит	?	?	—	Выше 163° в α -тридимит, ниже 117° в γ -тридимит
γ -тридимит	Орторомбическая	2,27	—	Выше 117° в β -тридимит
α -кристобалит	Изотропен (без двойного лучепреломления)	—	1470—1700° (?), способен к переохлаждению. Точка плавления при 1700°	Ниже 275—220° в β -кристобалит. Зависит от предшествующей термической обработки
β -кристобалит	Псевдокубическая, очень слабо двойкопреломляющая	2,32	—	Выше 198—240° в α -кристобалит. Зависит от термической обработки
Жидкий сплав кремнезема (при переохлаждении — кварцевое стекло)	Изотропен, не имеет симметрии	SiO_2 -стекло 2,21	В виде жидкого сплава выше 1700°. Способен к сильному переохлаждению, причем получается кварцевое стекло	Расстекловывание в кристобалит выше 1000°

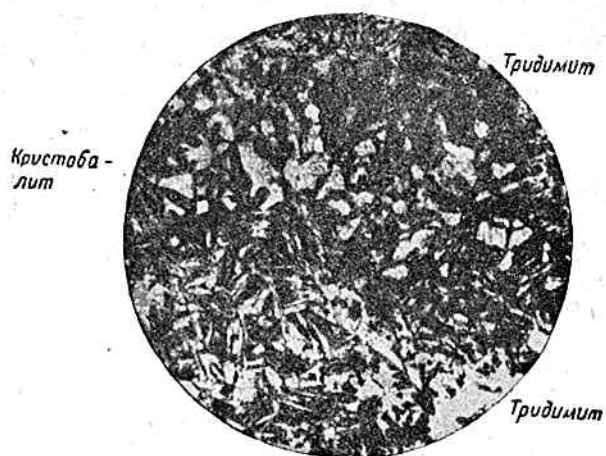


Рис. 19

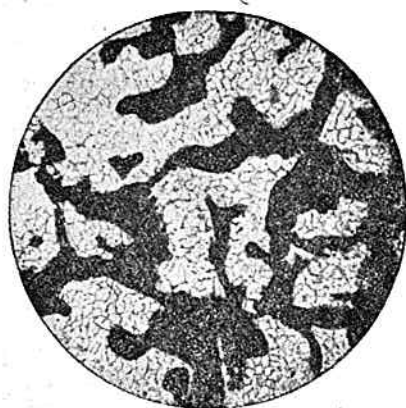


Рис. 22



Рис. 20

нагревании. Относительно теории этого неостоянства см. работу Феннера (Fenner)¹.

$\beta \rightarrow \alpha$ превращение кристобалита легко наблюдается в микроскопе с нагревательным столиком. В момент прохождения температуры превращения двойное лучепреломление исчезает, а при охлаждении оно вновь появляется при той же температуре. Рике и Эндель (Rieke и Endell)² смогли доказать существование этого превращения также и по изменению объема; для их препарата температура превращения оказалась лежащей при 230°.

IV. Кварцевое стекло. Две модификации SiO_2 , а именно α -кварц и α -тридимит, если только удастся сплавить их без превращения в α -кристобалит, дают, как и этот последний, сплав двуокиси кремния. Этот сплав чрезвычайно вязок. В соответствии с переломными точками плавления трех названных модификаций (для α -кварца 1600°, для α -тридимита 1670° и для α -кристобалита 1700°) вязкость при температуре плавления является максимальной у кварца. Однако и при 1700° вязкость остается еще необыкновенно высокой, так что для изменения формы сплава нужно приложить значительные усилия и лишь при гораздо более высокой температуре наступает текучесть. Отсюда следует, что точки плавления, установленные при помощи кварцевых конусов Зегера, лежат значительно выше 1700°. В большинстве случаев находят, SK 35—36 = 1770—1790°. Жидкий сплав может быть очень сильно переохлажден; он может затвердеть без выделения кристаллов, образуя так называемое кварцевое стекло. При нагревании до температуры выше 1000° кварцевое стекло расстекловывается, выделяя α -кристобалит, который переходит в β -кристобалит при охлаждении ниже 275—220° (см. выше). Так как при этом наступает заметное уменьшение объема, то расстекловавшаяся корка лопается и отслаивается. Этим объясняется тот факт, что защитные трубки для термоэлементов, сделанные из кварцевого стекла и долгое время нагревавшиеся при температуре выше 1000°, делаются ломкими при охлаждении до обыкновенной температуры. Если же не охлаждать их ниже 300°, то они остаются прочными.

Итак система SiO_2 обнаруживает целый ряд модификаций. Они сопоставлены в табл. 15 вместе с их свойствами и температурами превращения.

Обзор областей устойчивости системы SiO_2 дается кроме того на рис. 21, составленном по данным Витцеля³, который примыкает в существенном к Феннеру. Так как упругости пара системы очень малы в области наблюдавшихся температур и потому недоступны измерению, то этот чертеж является чисто схематическим в отношении зависимости упругости пара от температуры; однако он вполне объясняет наблюдаемые соотношения стабильности. Упругости паров стабильных фаз обозначены на нем сплошными линиями, а упругости паров модификаций, находящихся в метастабильном состоянии, — пунктирными. При всякой температуре менее устойчивой является та модификация, которая имеет более высокую упругость паров. Там, где пересекаются две кривые упругости паров, лежит точка превращения обеих модификаций.

Как уже неоднократно было отмечено, переходы от одной модификации к другой не всегда происходят быстро. В этом отношении мы должны различать два рода превращений. Взаимное превращение α -, β - и γ -модификаций $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma$ всегда удается гладко. При превращении же кварц $\rightleftharpoons$ триди-

¹ Ztschr. f. anorg. Chem. 85, 133 (1914 г.).

² Rieke u. Endell. Silikat. Ztschr. 1, 6 (1913 г.).

³ L. c.

мит $\longleftrightarrow$ кристобалит постоянно наблюдается очень малая скорость реакции. Поэтому эти превращения без применения ускорителей не могут быть реализованы в течение того времени, которое имеется в распоряжении при лабораторном наблюдении. В качестве таких ускорителей применяются растворители (щелочи, хлористые щелочи, вольфрамат натрия, окись титана и т. д.), но даже и в их присутствии часто образуются такие модификации, которые при данных условиях являются метастабильными.

При нагревании осажденной кремнекислоты и кварцевого стекла с вольфрамагом натрия в течение многих часов до $800-850^\circ$ образуется не кварц, а сперва тридимит, который превращается в кварц лишь после очень долгого пребывания в этих условиях. При нагревании до $1300-1400^\circ$ в отсутствие плавней аморфная форма дает лишь кристобалит, хотя в этой области устойчивым является тридимит. Лишь после прибавления растворителей кристобалит превращается в тридимит. Таким

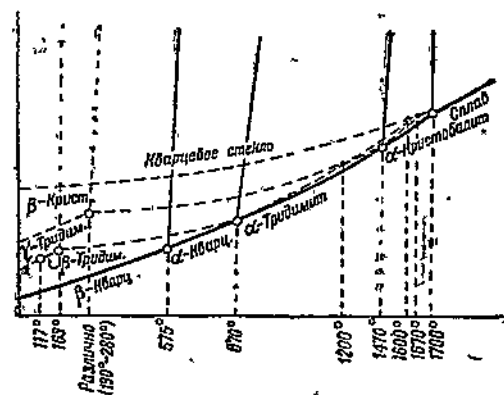


Рис. 21

образом кварцевое стекло само по себе расстекловывается с образованием кристобалита. При нагревании без плавней до температур ниже 1470° молотый кварц также дает кристобалит, а не тридимит, как того можно было бы ожидать.

Итак само по себе кварцевое стекло расстекловывается в кристобалит. В соприкосновении же с плавнями ниже 1470° получается тридимит, а выше этой температуры — кристобалит. Так как при техническом изготовлении стекол весьма редко имеют дело с температурой

выше 1470° , то богатые кремнеземом стекла дают тридимит. Характер превращения у кварцевых кирпичей является спорным. Не подлежит сомнению, что наиболее устойчивой разновидностью, которую находят в использованных, т. е. подвергавшихся долгому нагреванию, кварцевых кирпичях, является тридимит (рис. 19). Таким образом вполне правилен взгляд Ле-Шателье (Le Chatelier)¹, согласно которому образование тридимита в кварцевых кирпичях происходит через кристобалит. Можно ли однако на основании преобладания тридимита притти, как это делает Ле-Шателье, к заключению, что тридимит является устойчивой модификацией при температуре печи, — этот вопрос остается открытым. Весьма возможно, что вследствие сильного падения температуры в сводовых камнях сталеплавильной печи на небольшом расстоянии от внутренней поверхности господствуют температуры немногим ниже 1470° . При таких условиях, если они продолжают очень долго, здесь должен образоваться тридимит. Последний, раз он вырос в мощные экземпляры, не превращается уже более в кристобалит вследствие незначительности находящегося налицо количества плавней. Образование же тридимита в кирпичях свода стекловаренной печи с ее более низкой температурой (максимум 1500°) является вполне понятным.

¹ Le Chatelier, Kieselssäure und Silikate (Leipzig). (1920 г.), стр. 179, 440, 444.

Превращение более крупных зерен кварца протекает чрезвычайно медленно. Так в стенках стекловаренных горшков, выдержавших 20 плавок приблизительно при 1450° , все еще находят кварц, хотя большая часть его и перешла в тридимит. Как медленно совершается превращение кварца, показывают также попадающиеся в стекле кусочки кварца (крупный песок или частички сводовых камней); несмотря на многодневное пребывание в ванном сплаве, они превратились нацело в грубые острия тридимита лишь на периферии, где они находились в соприкосновении со стеклом, играющим роль ускорителя (рис. 22).

Сердцевина зерна стала изотропной, показывая таким образом, что и здесь превращение идет через кристобалит, совершенно не устойчивый при температуре сплава оконного стекла. Туманообразное помутнение сердцевины зерна указывает на присутствие зародышей тридимита. В переходной зоне блестят тонкие, перерезанные перпендикулярно к своей поверхности листочки тридимита, еще находящиеся в периоде роста.

Эти замечательные превращения находятся, разумеется, в тесной связи с распределением молекул и атомов в пространственной решетке кристалла. Необходимо принять, что в данном отношении между α - и β -модификациями существуют меньшие различия, чем между кварцем, тридимитом и кристобалитом. Новейшие исследования, произведенные с помощью рентгеновых спектров, довольно хорошо выяснили тонкое строение кристаллов кварца, тридимита и кристобалита. Из-за отсутствия места мы не можем более подробно остановиться на этом предмете; укажем только на большое значение исследований в данной области¹, уже давших нам важные выводы относительно существования атомов и их пространственной группировки в кристаллах а в дальнейшем обещающих интересные сведения о таких вещах, которые лежат далеко за пределами видимого.

¹ Rinne, Das feinbauliche Wesen der Materie, Berlin, Bornträger; Bragg, Sir W. H. a. W. Z. Bragg, X-Rays a. Cristal Structure, London, G. Bell a. Sons Ltd. Относительно кварца: Beckenkamp, Z. f. anorg. Chem., 110, 220, 1920; W. H. Bragg, Proc. Roy. Soc. A. 89, 575; Ztschr. f. anorg. Chem. 90, 270, 1915; Sosman, Journ. Franklin Inst., 194, 741, 1922.

II. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И СТЕКЛООБРАЗНОЕ ЗАТВЕРДЕВАНИЕ. ОБРАЗОВАНИЕ СТЕКЛА И РАССТЕКЛОВАНИЕ

МЫ ВИДЕЛИ в предыдущих главах, что при охлаждении расплавленных сплавов выделяются большей частью кристаллические тела. Лишь изредка, в особенности у богатых кремнеземом смесей, наблюдаются затруднения при кристаллизации сплавов. Таким образом при переходе из жидкого состояния в твердое происходит, вообще говоря, распределение молекул по определенным направлениям, ведущее к выделению более или менее хорошо образованных кристаллов. Рассмотрение имеющих здесь место закономерностей¹ поможет нам лучше ознакомиться со стеклообразным состоянием.

1. СКОРОСТЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Как и всякий процесс в природе, кристаллизация требует определенного времени для своего завершения. Хотя кристалл и растет постепенно во все стороны, однако тот прирост, который он получает в различных и определенных направлениях, является различным. Только таким образом можно объяснить себе возникновение многогранных форм, так как одинаковая скорость роста по всем направлениям привела бы к образованию шара. Тем не менее те отдельные скорости, с которыми увеличиваются различные грани кристалла, до сих пор не были определены. Тамманн (Тамманн) со своими учениками успешно произвел измерение наибольшей из этих неизвестных скоростей, опережающей и покрывающей все остальные.

Расплавленное вещество охлаждают в U-образной трубке ниже температуры плавления, т. е. „переохлаждают“ его. Затем касаются кристаллом поверхности сплава, причем тотчас же начинается его кристаллизация, распространяющаяся вглубь в виде большого числа параллельных нитей. Двигающиеся вперед концы нитей вскоре образуют перпендикулярную к оси трубки поверхность, и по перемещению этой поверхности можно наблюдать скорость кристаллизации. Эта последняя очень различна у различных веществ. Тамманн нашел для нее величины от 1 мм до 100 м в минуту.

¹ F a m m a n n, Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig, 1903; он же, Glasbildung und Eniglasung Zeitschrift für Elektrochemie, 10, 532, 1904.

Определения линейной скорости роста кристаллизации КГ для технических стекол обычно производятся по методу Цшммера и Диттеля¹ (рис. 23). Исследуемое стекло бросают через верхнее отверстие фарфоровой трубки *a* в нагретый до пужной температуры тигель-термоэлемент *b*; одновременно с этим пускают в ход секундомер. Спустя заранее назначенное время образец вместе с тиглем-термоэлементом вынимают из печи, после чего рассматривают стекло под микроскопом. Измерив длину максимально выросшего кристалла и разделив ее на время кристаллизации, получают скорость кристаллизации в микронах в минуту. Если произвести подобные измерения при разных температурах и потом результаты определений нанести на график $KG - T^{\circ}C$, то можно получить полную характеристику стекла в отношении скорости зарухания.

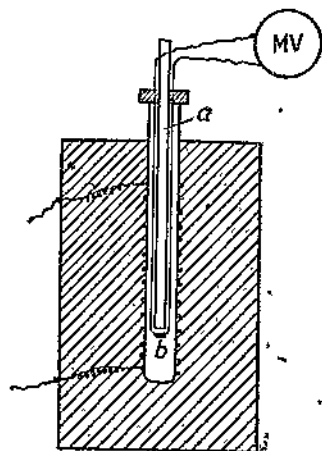


Рис. 23

На величину этой скорости влияют различные обстоятельства. В особенности сильно она зависит от степени испытанного веществом переохлаждения. При незначительных переохлаждениях скорость кристаллизации мала, так как образование кристаллов сопровождается освобождением теплоты плавления; последняя повышает температуру среды и таким образом препятствует возникновению кристаллов. Увеличение переохлаждения облегчает отвод теплоты кристаллизации, благодаря чему последняя встречает меньше препятствий и скорость ее возрастает.

Наконец при некотором определенном переохлаждении отвод тепла будет происходить так быстро, что температура плавления будет достигнута лишь в тонком слое, остающемся к концу кристаллизации. При этих условиях вещество обнаруживает присущую ему максимальную скорость кристаллизации, которая может быть сохранена без изменения и при еще большем переохлаждении. Таким образом скорость кристаллизации первоначально оказывается не зависящей от температуры. Но если продолжать увеличивать переохлаждение, то скорость кристаллизации уменьшается. В конце концов она становится столь малой, что практически кристаллизация не протекает. Таким образом, если вещество имеет малую скорость кристаллизации, то соответствующим быстрым охлаждением его можно очень быстро провести через температурную область максимальной скорости кристаллизации к таким температурам, при которых кристаллизации уже больше не происходит. При этих температурах вещество застывает, не претерпевая кристаллизации; оно остается аморфным как жидкость. Оно отвердевает в стекло.

¹ Ztschr. für technische Physik (1926), 278.

2. СКЛОННОСТЬ К САМОПРОИЗВОЛЬНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Скорость кристаллизации вещества показывает, как прогрессирует рост его кристаллической части, как быстро протекает вызванная тем или другим способом кристаллизация, т. е. превращение переохлажденного сплава в кристаллическое состояние. При этом предполагается, что кристаллизация уже вызвана. Таким образом для превращений в кристаллическое состояние фактором первостепенной важности является величина «склонности» вещества к самопроизвольной кристаллизации, или, как называет это свойство Тамманн, способности к спонтанной кристаллизации. Мы не имеем непосредственной меры для способности к кристаллизации, но мы можем все-таки распознавать ее по ее действию. Переход переохлажденной жидкости в кристаллическое состояние никогда не совершается одновременно во всей ее массе. Он начинается в отдельных ее точках, причем образуется большее или меньшее число кристаллических зародышей, начиная с которых кристаллизация и распространяется сообразно своей скорости. Число этих кристаллических зародышей, возникающих в единицу времени, и характеризует спонтанную способность к кристаллизации. Чем больше эта последняя, тем больше число кристаллических зародышей, находящихся в определенном количестве переохлажденного сплава. Спонтанная способность к кристаллизации, так же как и скорость кристаллизации, в сильной степени зависит от температуры. С возрастанием переохлаждения способность к кристаллизации сильно увеличивается и вскоре достигает максимальной величины. При дальнейшем удалении от температуры плавления склонность к кристаллизации уменьшается и наконец делается равной нулю. Очень важным является однако то обстоятельство, что скорость кристаллизации достигает своего максимума ближе к точке плавления, чем кристаллизационная способность. При более низких температурах, когда возникает наибольшее число кристаллических зародышей, скорость кристаллизации уже так мала, что необходимо продолжительное время для того, чтобы кристаллические зародыши выросли в видимые образования.

Из предыдущего вытекает, что вещество, характеризующееся малой кристаллизационной способностью и малой скоростью кристаллизации, легко может быть охлаждено до затвердевания без того, чтобы в нем произошло выделение кристаллов. Киттель (Kittel)¹ произвел измерения скорости кристаллизации и кристаллизационной способности веществ, входящих в состав стекла (стеклообразователей), Шумо-

¹ Kittel, Zischr. f. anorg. Chem., 77, 335, 1912.

ва-Делеану и Диттлер (Schumov-Deleanu и Dittler)¹ определили зависимость числа кристаллических зародышей от величины переохлаждения для ряда естественных силикатов. Максимум числа зародышей у богатых железом силикатов оказался при температуре на 50—80° ниже точки плавления, а у бедных железом — на 100—180° ниже ее. Для собственно технических стекол таких исследований еще не произведено. Можно только сказать, что названные свойства выражены у стекол очень слабо и что именно на этом и основывается стеклообразный характер. Существуют и другие явления, с которыми кристаллизация находится повидимому в тесной связи и которые еще лучше объясняют затрудненную кристаллизацию стекол и веществ, входящих в их состав.

До некоторой степени можно всегда судить о кристаллизационной способности, пользуясь методом И. И. Китайгородского². Ряд стекол, помещенных в тиглях в большой бандуре, продолжительное время нагревается при выбранной температуре. По окончании нагревания поверхность стекол осматривается, причем отмечается примерное число центров кристаллизации. Наличие большего или меньшего числа центров кристаллизации указывает на большую или значительную кристаллизационную способность. Конечно для технолога интересно было бы знать величину кристаллизационной способности KV для массы стекла, а не для поверхности раздела стекло—воздух. Опыты О. К. Ботвинкина и М. В. Охотина показали, что максимальное число центров кристаллизации возникает на поверхности соприкосновения стекла и твердого тела, несколько меньшее — на границе стекло—воздух и еще меньшее — в массе стекла. Метод И. И. Китайгородского позволяет судить лишь о средней, а не максимальной кристаллизационной способности.

3. ВЯЗКОСТЬ

С точки зрения молекулярной физики явление кристаллизации состоит в том, что мельчайшие частички вещества распределяются по определенным направлениям на известных расстояниях друг от друга, образуя пространственную решетку. Это распределение будет осуществляться тем легче, чем легче молекулы будут перемещаться друг относительно друга, т. е. чем меньше будет внутреннее трение, или, другими словами, вязкость.

После того как образовался первичный кристаллик, еще не видимый вследствие малой величины даже в микроскоп, он начинает расти.

Рост кристалла происходит за счет постепенно диффундирующего к поверхности кристалла определенного по своему составу вещества. Но коэффициент диффузии обратно пропор-

¹ Zentralbl., f. Min. 753, 1911.

² И. И. Китайгородский, Кристаллизационная способность доломитовых стекол.

ционален вязкости. Если вязкость будет чрезмерно велика, то рост кристалла будет весьма медленный. Может даже наблюдаться случай отсутствия роста относительно легко образующихся первичных кристаллов. Лишь легко протекающие процессы диффузии молекул в стекломассе могут позволить получить видимые невооруженным глазом кристаллы. Поэтому очень важно то обстоятельство, что как раз встречающиеся в стеклах соединения и отличаются особенной вязкостью. Так Уоллес (Wallece) нашел, что сплав из 100 частей метасиликата натрия и 20 частей кремнезема мог быть при 1000° вытянут вместе с

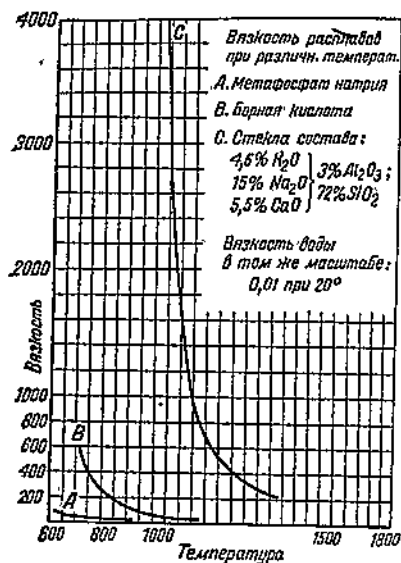


Рис. 24

титлом из печи на мешалке. Некоторые измерения вязкости производил также К. Арндт (K. Arndt)¹. Его результаты изображены на диаграмме (рис. 24), из которой видно, что между различными веществами существуют огромные различия в вязкости и что эта последняя сильно изменяется с температурой. При возрастании температуры вязкость первоначально очень быстро убывает, а затем ее изменение делается все меньшим и меньшим. Особенно бросается в глаза огромная вязкость исследованного стекла. Даже при 1360° она в 36 000 раз больше вязкости воды при обыкновенной температуре. Таким образом груз, падающий в нагретом до 1350° сплаве стекла, прошел бы в течение 10 час. то же самое расстояние, которое он в комнатной воде делает в 1 сек.

Диаграмма позволяет сделать еще и другой вывод, а именно — что соотношения между способностью к кристаллизации и вязкостью вовсе не так просты, как это неоднократно принималось. Так относительно текучий борный ангидрид вовсе не кристаллизуется², тогда как гораздо более вязкие стекла обнаруживают заметную склонность к кристаллизации. Правда, относительно стекол сходного состава можно сказать, что те из них, которые имеют большую вязкость, обнаруживают и меньшую склонность к кристаллизации. Но устанавливать, как это делается некоторыми, непосредственную связь между кристаллизацией и вязкостью сплавов

¹ Ztschr. f. Elektrochemie, 13, 578, 1907.

² Результаты новейшей американской работы, в которой описаны кристаллы B_2O_3 , нам кажутся весьма сомнительными. (Прим. ред.)

и рассматривать это соотношение как вполне строго правильное — нельзя.

Нельзя потому, что расстекловывание, т. е. образование видимых кристаллов, зависит от двух факторов: от склонности вещества к кристаллизации, т. е. от силы, заставляющей молекулы располагаться в пространственную решетку, и от скорости роста кристаллов. Таким образом склонность к кристаллизации и вязкость являются не зависящими друг от друга. Вещества, вязкость которых одинакова, должны тем не менее обладать различными скоростями кристаллизации, если кристаллообразующие силы у них различны.

4. ПОВЕДЕНИЕ СТЕКЛА ПРИ НАГРЕВАНИИ. РАССТЕКЛОВЫВАНИЕ

Переход от хрупкого стекла к жидкости не во всех случаях совершается непосредственно. Нагревая стекло, мы можем заметить, что при температуре, несколько меньшей точки размягчения, наступает резкое изменение всех физико-химических свойств, сопровождающееся значительным поглощением тепла. Пройдя через этот температурный интервал, называемый обычно аномальным интервалом, мы дойдем до точки размягчения. При этой температуре изделия из стекла быстро деформируются, растекаясь в вязкую жидкость. При повышении температуры вязкого стекла вследствие резкого уменьшения вязкости наблюдается процесс кристаллизации. Обыкновенно же вязкое стекло при нагревании совершенно незаметно переходит через температуру плавления кристаллов соответствующего состава.

В то время как кристаллическое тело, даже если оно обнаруживает охарактеризованную выше задержку плавления, начинает плавиться при совершенно определенной температуре, у вязкого стекла не существует никакой сколько-нибудь ясно выраженной точки плавления. Здесь можно говорить о «размягчении», причем остается неопределенным, когда надо считать это размягчение наступившим. У стеклообразных тел заметное размягчение наблюдается гораздо ниже температуры плавления тех же тел в кристаллическом состоянии. Так например кварцевое стекло заметно размягчается при 1400° , а при 1500° оно вполне гибко. Кристаллический же кварц плавится выше 1600° , причем, смотря по скорости нагревания, температура плавления несколько меняется.

Впрочем мы в состоянии обнаружить также и часть скрытой теплоты плавления, которая заключена еще в хрупком стекле. Это делается путем растворения в 20%-ной плавиковой кислоте. Можно себе представить, что тело, растворенное в какой-нибудь жидкости, как бы само находится в жидком состоянии. Для перевода же тела в жидкое состояние необходимо затратить теплоту плавления. Растворение тела связано с поглощением или выделением определенного количества теплоты, так называемой теплоты растворения. Одно и то же тело в жидком

и твердом состояниях не может иметь одинаковую теплоту растворения, так как жидкость уже содержит в себе теплоту плавления. Таким образом те количества теплоты, которые выделяются (или поглощаются) при растворении данного тела, находящегося в жидком и твердом состояниях, должны различаться на теплоту плавления, а именно — жидкое тело (а следовательно и стеклообразное тело) должно в соответствии с теплотой плавления выделять при растворении больше теплоты, чем твердое кристаллическое тело.

Табл. 16 показывает, что при растворении веществ, находящихся в аморфном (стеклообразном) состоянии, всегда выделяется больше теплоты, чем при растворении веществ кристаллических. Этот факт вновь подтверждает то воззрение, что стекловидное состояние является менее устойчивым состоянием, чем кристаллическое.

Таблица 16¹

Название вещества	Теплота растворения при растворении в плавиковой кислоте (в кал/г)		
	Стекло	Кристалл	Разность
Метаборат лития LiBO_2	259	203	56
" магния $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$	719	599	120
" кальция $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$	211	161	50
" стронция $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$	175	141	34
Метасиликат натрия Na_2SiO_3	486	457	29
Лейцит	533	507	26
Микроклин	600	517	83

Сказанное станет еще яснее, когда мы увидим, что почти все без исключения стекла, хотя и с трудом, могут быть закристаллизованы. Правда, мы нашли, что у образующих стекло веществ (или смесей веществ) чрезвычайно малы факторы, определяющие кристаллизацию, а именно спонтанная способность кристаллизации и скорость кристаллизации. Но, если удержать стеклообразное вещество в течение достаточно долгого времени при температуре максимальной способности к кристаллизации, то, несмотря на малую ее величину, все-таки образуется некоторое, а при известных обстоятельствах и весьма большое, число кристаллических зародышей. Разумеется, они растут так медленно, что развиться в заметные образования могут лишь в течение долгого времени. Но если в стекле появляются кристаллы, то тем самым оно теряет свое характеристическое, так сказать, наследованное им от жидкого сплава, свойство полной однородности, гомогенности, аморфного состояния: оно расстекловывается.

Выше мы видели, что стекло еще содержит в себе теплоту

¹ Mulert, Z. f. anorg. Chem. 75, 198, 1912.

плавления. Поэтому при переходе стекла в истинно твердое, кристаллическое состояние эта теплота должна выделяться. И действительно, мы можем обнаружить теплоту плавления там, где расстекловывание происходит относительно быстро. Для этого мы пользуемся стеклами, состоящими из относительно легко кристаллизующихся веществ. Гюртлер⁴ нашел, что особенно пригодными для данной цели являются: метасиликат натрия Na_2SiO_3 , пироборат кобальта $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_7$, метаборат окиси меди CuB_2O_4 и тетраборат марганца MnB_4O_7 . При помощи внезапного охлаждения эти вещества могут быть получены в стеклообразной форме. При постепенном нагревании таких стекол мы дойдем вскоре до температуры, при которой скорость кристаллизации имеет достаточно большую величину. Тогда начинается выделение кристаллов и вместе с тем освобождение скрытой теплоты плавления. Освобождение скрытой теплоты плавления происходит так энергично, что отведение тепла за ним не поспевает, температура поднимается и тем вызывает дальнейшее ускорение процесса кристаллизации, которое в свою очередь ведет к ускорению подъема температуры. Расстекловывание этих легко кристаллизующихся, технически непригодных стекол происходит таким образом совершенно внезапно, сопровождаясь развитием большого количества тепла, что обнаруживается в ясно заметном, а подчас и весьма сильном накаливании массы. Если производить опыт в плоском, не слишком малом сосуде, то можно видеть (особенно хорошо — в темноте), как расстекловывание, подобно светлячкам, пронизывает всю массу.

Мы получим наглядное представление об этом процессе, изобразив его графически, как это сделано на рис. 25 для метасиликата натрия. Кривые представляют изменение температуры с течением времени. При нагревании тигля со стеклом на бунзеновской горелке температура поднимается по кривым *ab*. Смотря по скорости нагревания, подъем температуры будет происходить медленнее или скорее и кривая будет положе или круче. При температуре *b* начинается кристаллизация, обнаруживающаяся по значительному выделению теплоты. Температура мгновенно поднимается градусов на 200, и кривые устремляются на отрезке *bc* почти вертикально вверх. Расстекловывание быстро заканчивается, масса начинает охлаждаться и температура постепенно понижается до величины, которой она бы достигла, если бы тигель нагревался одной только бунзеновской горелкой, без участия образующего тепло процесса. Кривая охлаждения встречает в точке *d* продолжение ветви *ab*. Таким образом существование поля *bcd* обусловлено той теплотой, которую развил процесс расстекловывания.

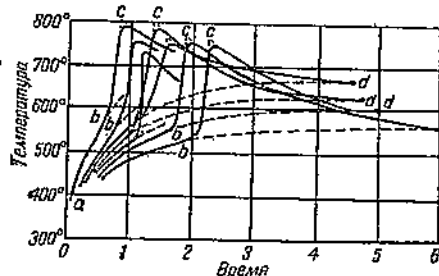


Рис. 25

¹ Ztschr. f. anorg. Chemie, 40, 268, 1904.

Совершенно таким же способом Гюртлер изучил явление расстекловывания и у остальных трех боратов. Подъем температуры, влекущий за собой внезапное расстекловывание различных силикатов и боратов, имеет следующую величину:

CuB_2O_4	245°	MnB_4O_7	160°
Na_2SiO_3	180°	$\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$	140°

Ценным вкладом в работу изучения процессов расстекловывания является также исследование кристаллизации расплавленной буре¹.

Благодаря своим свойствам, вызванным требованиями техники, технические стекла не обнаруживают столь ясно вышеописанных явлений. Тем не менее из упомянутых исследований с несомненностью вытекает, что они еще содержат в себе теплоту плавления и что, переходя в кристаллическое состояние, они могут ее отдавать. В этом заключается дальнейшее доказательство того, что стекла являются аморфными веществами, в которых при охлаждении не произошло кристаллизации. Вместе с тем мы приобретаем и естественное объяснение явления расстекловывания, которое казалось столь загадочным прежним поколениям. Расстекловывание является запоздавшей кристаллизацией переохлажденного сплава.

Таким образом вязкое стекло в сущности находится в неестественном, вынужденном (лабильном) состоянии, а естественным стабильным состоянием является состояние кристаллическое. Те препятствия, которые мешают техническим стеклам перейти в стабильное состояние, вообще говоря, так велики, что лабильное состояние на первый взгляд кажется здесь стабильным. Но именно, имея в виду эту внешность, и следует подчеркнуть, что в состоянии равновесия находится не вязкое стекло, а кристаллическое тело. Этот вывод показывает так же, что причины, обуславливающие аморфное состояние, имеют главным образом физическую природу, а потому стеклообразное затвердевание не связано тесно с совершенно определенным составом стекол.

5. ЯВЛЕНИЯ РАССТЕКЛОВЫВАНИЯ НА ПРАКТИКЕ

В согласии со своим назначением, технически изготовленные стекла редко подвергаются расстекловыванию. Но при соответствующих условиях явления расстекловывания наступают и здесь, причем их происхождение и природа находятся в полном согласии с до сих пор сказанным.

Если стекло обнаруживает выделение кристаллов уже при выработке или при вторичном разогревании, например на лампе²,

¹ Day and Allen, Ztschr. f. phys. Chem., 54, 10, 1906.

² Шероховатость стекла, получающаяся иногда при обработке на лампе, не всегда представляет собой настоящее расстекловывание. К тому же очень часто здесь дело идет о стекле, поглотившем воду. См. „Устойчивость и постоянство по отношению к химическим воздействиям“.

то очевидно, что мы имеем дело с плохим стеклом, обладающим слишком большой скоростью к кристаллизации. В хорошем стекле не должно образовываться видимых кристаллов в течение относительно короткого времени выработки и охлаждения. Выполнение этого условия при длительном неделями осторожном охлаждении оптических стекол и при искусственном старении стекол для других научных целей является требованием, которому удовлетворяют лишь очень немногие стекла. Естественно, что на таком стекле трудно наблюдать расстекловывание. Все же при определенных условиях интересные кристаллические образования имеют место и у пригодных к употреблению стекол.

Чтобы понять это своеобразное поведение стекол, нам нужно вспомнить те процессы, которые происходят при кристаллизации сплавов. Мы знаем, что кристаллизация зависит от двух факторов: от скорости кристаллизации (см. стр. 46) и от спонтанной способности к кристаллизации. Величины той и другой в свою очередь зависят от температуры. Эта зависимость лучше всего видна на диаграмме Тамманна¹ (рис. 26).

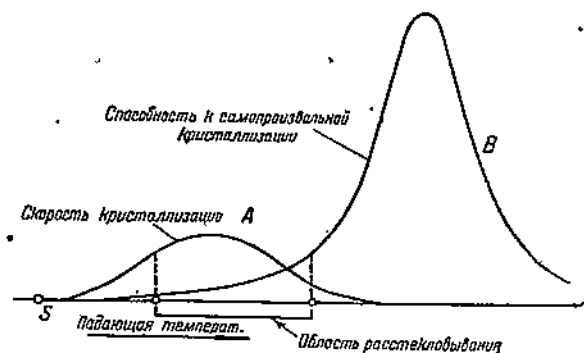


Рис. 26

Точка S изображает точку плавления какого-нибудь кристаллического вещества. Скорость кристаллизации равна в ней нулю, и расстекловывание в этой точке невозможно. Поэтому ее иногда называют верхней точкой расстекловывания. При незначительном переохлаждении скорость кристаллизации остается весьма малой, но по мере того, как, увеличивая переохлаждение, мы удаляемся от точки S, она все более и более возрастает. При некотором известном переохлаждении она достигает максимума, а затем вновь убывает (кривая А). Подобный же ход в зависимости от температуры обнаруживает и способность к самопроизвольной кристаллизации (кривая В). Но эта способность является еще ничтожной, когда скорость кристаллизации достигла уже заметной величины; а когда она доходит до своего максимума, то скорость кристаллизации уже вновь приближается к нулевой линии. Отсюда вытекает, что должны возникать различные виды расстекловывания в зависимости от того, получается ли стекло очень медленным охлаждением жидкого сплава или, будучи умеренно быстро охлаждено, оно вновь постепенно нагревается. В первом случае мы

¹ Z. f. Elektrochemie, 10; 532, 1904.

медленно проходим область наибольшей скорости кристаллизации, где число кристаллических зародышей ничтожно; согласно изложенному на стр. 48, это число определяет величину кристаллизационной способности. Развивающиеся из этих немногих зародышей кристаллы растут относительно быстро. Во втором случае мы попадаем при возрастании температуры сперва, в наиболее благоприятные условия для образования многих зародышей, начинающих расти только при более высокой температуре. Таким образом получается множество густо расположенных кристалликов, которые при длительном нагревании до более высокой температуры совершенно прорастают друг в друга. Оба эти явления на практике представлены совершенно отчетливо.

Первая группа явлений расстекловывания, т. е. тот случай, когда сплав стекла охлаждается чрезвычайно медленно, наблюдается при прекращении нагревания находящейся в полном ходу печи, причем содержимое ванн или горшков подвергается очень медленному и постепенному охлаждению. При этом скорость кристаллизации¹ растет с увеличением переохлаждения. Явления расстекловывания этой группы наступают кроме того у стекол, нормально их не обнаруживающих, при долгом пребывании стекольного сплава в умеренно высокой температуре (перерывы в работе). Как ни мала скорость кристаллизации, все же те долгие периоды, в течение которых стекло находится при наиболее благоприятных для образования кристаллов температурах, являются достаточным поводом для их развития. Однако, как мы это видели выше, температура максимальной скорости кристаллизации лежит выше, чем температура наибольшей спонтанной кристаллизационной способности². Если таким образом идти, как здесь, вполне постепенно от более высоких к более низким температурам, то число кристаллических зародышей, из которых могут вырасти видимые кристаллы, будет первоначально ничтожным, скорость же кристаллизации будет все-таки заметной.

Правда, при более низкой температуре могут образоваться новые кристаллические зародыши, но скорость кристаллизации здесь уже настолько мала, что они не могут расти и остаются невидимыми. В результате всего этого получается следующая картина: в отдельных, сравнительно немногих участках стекла происходит лучеобразная кристаллизация, распространяющаяся из какой-либо точки по всем направлениям. Она приводит к образованию шаров, состоящих из кристаллических агрегатов, имеющих лучисто-волокнистое строение. Эти, называемые сферолитами, шары вырастают до значительной величины. На рис. 27 и 28 изображен такой сферолит из коллекции технических стекол Высшей технической школы в Ганновере. Его наибольший поперечник равен 6 см. На поверхности разлома видно его

¹ См. стр. 47.

² См. стр. 48.



Рис. 27

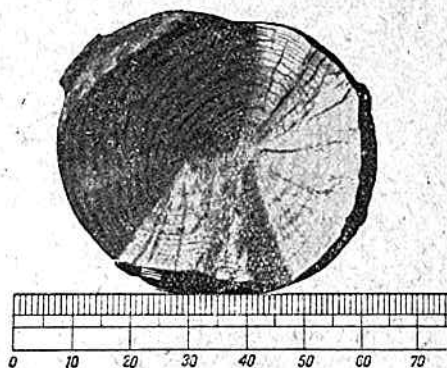


Рис. 28



Рис. 29



Рис. 30

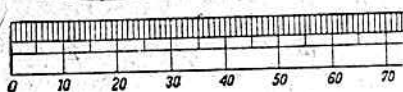


Рис. 31



Рис. 32



Рис. 33



Рис. 34

тонковолокнистое, лучистое, строение, которое вместе с вызванным марганцем розовым окрашиванием придает разлому бархатистый матовый блеск. Встречаются также и еще большей величины сферолиты, найденные в бутылочном стекле. Чаще всего однако образуются экземпляры с поперечником в 1—2 см. Такие сферолиты изображены на рис. 29 и 30; они также принадлежат к названной коллекции.

Необходимой предпосылкой для образования такого рода продуктов расстекловывания является 'незначительная' склонность к кристаллизации. Но, понятно, бывают и такие случаи, когда эта склонность оказывается уже несколько повышенной. Кристаллические зародыши являются тогда более многочисленными, а вместе с тем образуется и большее количество группирующихся вокруг них кристаллических агрегатов. При этом каждый из агрегатов имеет меньший объем. Сферолиты с поперечником в несколько миллиметров плотно лежат друг около друга, часто располагаясь в виде пшуров. Экземпляр, иллюстрирующий этого рода явление, представлен на рис. 31.

В случаях еще большей склонности стекла к расстекловыванию чрезвычайно увеличивается число кристаллических зародышей, в которых находит свое осуществление стремление молекул располагаться определенным образом. Благодаря этому все более маскируется строение кристаллических групп вокруг отдельных центров, и вся масса стекла может превратиться в один единственный большой кристаллический конгломерат, причем и здесь все еще играет роль продолжительность охлаждения. Та часть содержимого ванны, которая лежит ближе к поверхности, охлаждается более быстро, чем лежащая в глубине. Благодаря этому периферические части стекольной массы не расстекловываются нацело, тогда как лежащие глубже обрабаются в сплошной кристаллический войлок. Сказанное можно иллюстрировать несколькими экземплярами из серии проб с различных глубин (верхняя — 20, нижняя — 50 см) одной и той же ванны (рис. 32).

На этих образцах особенно ясно наблюдается одно общее явление: между кристаллами расположены пустоты. Это показывает, что при затвердевании произошло уменьшение объема — явление повидимому общее¹, но, редко выступающее с такой ясностью. Оно подтверждается также и произведенным Керстеном (Kersten)² определением удельных весов стекла и продукта его расстекловывания: удельный вес стекла оказался равным 2,66, а удельный вес кристалла — 2,77.

Террейль (Terrell)³ нашел удельный вес стекла равным 2,724, а продукта его расстекловывания — 2,824. Отчасти расстекловывшееся стекло имело уд. вес 2,857, тогда как почти не расстекловывшееся дало 2,610. Следует заметить, что расширение исследования вплоть до температуры кристаллизации может существенно изменить отношения. Более подробное рассмотрение этого вопроса завело бы нас слишком далеко.

¹ Геологи до сих пор принимали обратное, а именно, что сокращение объема происходит при плавлении силикатов. Это повидимому не соответствует действительности (см. Таммман, Kristallisieren und Schmelzen, стр. 8).

² Tschuschner, Glasfabrikation, стр. 48.

³ Terrell, Dingl. polytechn. Journ., 148, стр. 58.

Впрочем, на образование кристаллических зародышей, в количестве которых, как мы видели, выражается склонность вещества к кристаллизации и которые имеют решающее значение для возникновения, расстекловывания, часто очень сильно влияет присутствие посторонних тел. Кристаллические образования чаще появляются на стенках и дне горшка, а также у поверхности стекла (рис. 30). Зависит это, быть может, от того, что здесь молекулы легче ориентируются, или от того, что песок, кусочки шамота, пыль и т. п. являются побудителями к образованию зародышей кристаллов. Подмешивая стеклянный порошок или песок к содержимому горшка, Пелузу (Pelouze)¹ удалось вызвать полное расстекловывание массы. Такое же точно стекло находившееся в другом горшке, который охлаждался рядом с первым, т. е. в одинаковых с ним условиях, расстекловалось лишь в отдельных местах.

У стекловых масс, имеющих большую склонность к кристаллизации, время, необходимое для их выработки на изделия, является достаточным для того, чтобы невидимые зародыши успели вырасти в заметные кристаллы. И тут и там встречается тогда в стекле «камушек», как называют стекловщики это постороннее тело. Появление таких «камушков» указывает на то, что состав стекла является неправильным (рис. 33).

Вторая группа явлений расстекловывания.

Картина явления здесь меняется вследствие появления значительного числа кристаллических зародышей. По большей части тут дело идет о стекле, которое было более или менее сильно охлаждено уже до появления расстекловывания. К тому же мы имеем здесь дело с температурами, при которых спонтанная способность к кристаллизации имеет заметную величину (см. стр. 48) и при которых следовательно образуется больше зародышей кристаллов, чем при более высоких температурах. Хотя эти зародыши и невидимы, все же можно принять, что они содержатся в большинстве стекол. Лейдолт (Leydolt)² указывает даже, что при травлении плавиковой кислотой, в которой аморфное стекло растворяется легче, чем кристалл, в прозрачном стекле обнаруживаются кристаллики. Произведенная Бенратом³ проверка этих данных доказывает, что здесь дело идет не о кристаллах фтористых соединений, образовавшихся при травлении стекла. Равным образом то свечение, которое обнаруживает большинство стекол в лучах Рентгена, могло бы быть отчасти отнесено за счет присутствия зародышей кристаллов. В пользу этого говорит тот факт, что богатые зародышами стекла дают рентгенографические снимки, соответствующие кристаллическим телам⁴. Как бы то ни было, почти во всех стеклах образуются

¹ Compt. rend., 34, 565.

² Pogg. Annal., 86, 494.

³ L. Benrath, Beiträge zur Chemie des Glases (Dorpat, C. Mattiesen, 1871; Wagners Jahresbericht, 401, 1871).

⁴ Scherrer — в учебнике коллоидной химии; Zsigmondy, III, Leipzig, 1920, у Spamer, S. 305, 405, 409; он же, в Phys. Ztschr., 17, 287, 1916.

при охлаждении кристаллические зародыши минимальной величины; при благоприятных условиях они становятся больше и в конце концов развиваются в видимые кристаллы.

При повторном нагревании стекла первоначально вновь проходят температуры, благоприятные для образования зародышей. И к тому моменту, когда будет достигнута температура наибольшей скорости кристаллизации, в обыкновенных стеклах будут находиться значительно большие количества кристаллических зародышей, чем при описанном выше способе расстекловывания. Благодаря этому кристаллические образования будут иметь меньшие размеры и будут гораздо гуще рассеяны; по большей части они будут микроскопической величины. Такое плотное расположение кристалликов делает стекло молочным, непрозрачным, похожим на фарфор. Этот способ расстекловывания был открыт Реомюром (Réaumur), когда он в течение 12 час. нагревал стеклянные предметы при высоких температурах, предохраняя их от деформации при помощи подходящего наполнения. Изготавливаемые таким образом продукты получили название реомюрова фарфора.

Эту картину расстекловывания встречали часто и прежде, но для ее полного развития необходимы были более длинные промежутки времени. Стеклянные изделия, которые подверглись пожарам, показывали ту же картину расстекловывания. Особенно красивы осколки оконного стекла, оставшиеся долгое время в плавильных печах и в более горячих частях калениц; они делаются молочными и приобретают мрамороподобный характер (рис. 34). Расстекловывание начинается здесь с поверхности, и частично расстекловывавшиеся осколки содержат внутри еще мало измененное стекло. Появление расстекловывания у готового оконного стекла исследовал Аменомийя (Amenomija)¹. Он нашел, что при одночасовом нагревании расстекловывание начинается при 700° и увеличивается с возрастанием температуры. При 1100° кристаллы плавятся и исчезали. При охлаждении расстекловывание шло медленнее, чем при нагревании. Таким же образом происходит расстекловывание и у оцажного стекла (шквары). Богатые кремнеземом тугоплавкие трубки для химического сжигания готовятся из калиевого стекла, менее склонного к расстекловыванию; тем не менее при повторном нагревании до размягчения и последующем охлаждении они расстекловываются в непрозрачные, похожие на молочное стекло черепки.

Если расстекловывание еще не зашло далеко, то стекло приобретает синюю² окраску благодаря светорассеянию, вызываемому множеством мельчайших кристалликов. В этом случае особенно ясно видно, что мы имеем дело со скоплением большого числа кристаллических зародышей при ничтожных размерах отдельных кристаллов.

Описываемые здесь явления расстекловывания умышленно вызываются при приготовлении определенных сортов мутного

¹ J. Soc. Glass Techn., 6, 231, 1922.

² Синий оттенок наблюдается в отраженном свете, в проходящем же свете такое стекло имеет желтый или красноватый оттенок. (Прим. перев.)

Оксид	I		II	
	Продукт расстек- лов.	Стекло	Продукт расстек- лов.	Стекло
SiO ₂	55,85	56,84	58,65	59,33
Al ₂ O ₃	2,22	3,64	7,22	7,69
Fe ₂ O ₃	1,06	2,59	2,63	1,89
Mn ₂ O ₄	следы	следы	5,68	6,30
K ₂ O	0,68	0,40	1,03	1,36
Na ₂ O	8,47	8,69	9,97	9,70
MgO	7,63	6,37	0,31	0,35
CaO	24,14	21,15	15,18	14,13
	100,05	99,68	100,67	100,75

стекла (см. соответствующий отдел), алебастрового стекла и глушеных фтористыми препаратами криолитовых и шпатовых стекол. При повторном нагревании стекла этого рода тускнеют, т. е. в них увеличивается кристаллизация, и благодаря этому помутнение делается сильнее. Стекла, менее склонные к выделению мелких кристаллов, мутнеют лишь в местах повторного нагревания. Таким путем из стекла, содержащего меньшее количество фтора, образуется так называемый мутный опал.

Как порок стекла расстекловывание наблюдается при повторном нагревании некоторых стекол, происходящем при обработке их на лампе. При этом поверхность делается шершавой, стекло покрывается «крецой» (wird krätzig). Как уже было сказано, кристаллические зародыши легче образуются у поверхности; кроме того раскаленные газы повидимому ускоряют кристаллизацию. При вытягивании такого стекла труднее размягчающиеся кристаллы располагаются в размягченном стекле, придавая поверхности такой вид, как если бы она была покрыта трещинами. Нужно однако иметь в виду, что так называемое «старое стекло», т. е. стекло, поглотившее вследствие неправильного своего химического состава воду, обнаруживает при обработке на лампе подобные же явления, зависящие однако от совершенно иных процессов. Стекло также становится шершавым (см. «Устойчивость и постоянство по отношению к химическим воздействиям»).

Между обеими описанными здесь формами продуктов расстекловывания существуют, конечно, переходы. Однако более подробное их рассмотрение завело бы нас слишком далеко. Остается лишь ознакомиться еще со свойствами продуктов расстекловывания. Образовавшиеся при расстекловывании кристаллические агрегаты тверже и в отношении

III		IV		V		VI	
Продукт расстек- лов.	Стекло	Продукт расстек- лов.	Стекло	Продукт расстек- лов.	Стекло	Продукт расстек- лов.	Стекло
63,79	64,39	62,3	62,5	64,72	63,74	84,62	75,48
7,73	7,42	2,5	2,1	4,71	4,80	1,07	1,08
1,39	1,39	3,2	3,0	1,43	1,60	0,07	1,06
2,49	2,47	—	—	2,77	2,66	—	—
1,52	1,45	} 0,9?	} 5,5	1,51*	1,63	} 9,65	} 15,67
9,76	9,78			7,07	7,57		
0,61	0,73	8,4?	5,6	—	—	0,23	0,24
13,88	12,81	22,7	21,3	18,60	18,59	4,53	7,22
100,67	100,44	100,0	100,0	99,82	100,59	100,37	99,75

Аналитики

- I. Торрэйль (Torreil), Dingers Polytechn. Journ., 148, 58.
 II. Шварц (Schwarz), там же, 205, 422.
 III. Грогер (Gröger), там же, 142, 297.
 IV. Пелиго (Peligo), Bulletin de la Société d'Encouragement, 1874, 342.
 VI. Беденькая, Керамика и стекло, 1930, № 9, 428.

химических воздействий устойчивее, чем само стекло. Понятно, что, как это следует из сказанного выше, они размягчаются при значительно более высокой температуре, чем стекло.

Раньше на основании большого числа анализов стекла и продуктов расстекловывания считали, что при этом процессе выделяются кристаллы одинакового со стеклом состава.

Из этого неизбежно делали выводы о выпадении твердых растворов — тройных, состав которых одинаков с составом исходного стекла. Некоторые авторы даже определяли стекла как вещества, которые, будучи расплавлены, выделяют кристаллы одинакового с ним состава. Действительно, если мы обратимся к химическому анализу, то мы получаем следующие результаты (табл. 17).

Сравнивая содержание окиси кальция и кремнекислоты в стекле и продуктах расстекловывания, можно сделать вывод о кристаллизации силикатов кальция. Конечно разница в составе стекла и кристаллита невелика, но повышение содержания окиси кальция замечается во всех случаях (кроме стекла V). Именно таких небольших изменений в составе только и можно было ожидать при исследовании зарухшего стекла. Кристаллизация стекла протекает при очень больших значениях вязкости; вследствие этого процесс диффузии протекает весьма медленно, и кристалл не может образоваться полностью, а лишь возникают скелетные формы, окруженные стекломассой измененного состава.

ва. Выделяющиеся кристаллы, резко отличающиеся по составу от исходного стекла, при анализе не могут быть отделены от окружающего стекла, суммарный же анализ не будет отличаться от исходного состава.

Правильность вышеуказанных представлений подтверждается также многочисленными петрографическими исследованиями продуктов расстекловывания.

Из ряда относящихся сюда исследований необходимо в особенности упомянуть работу Педдля (Peddle)¹, из которой нам заимствованы микрофотографии, воспроизведенные на рис. 35—41. В стеклах, содержащих 20% CaO и более, например в стекле состава: 65% SiO_2 , 16% Na_2O и 20% CaO , выделяется при медленном охлаждении силикат кальция в виде тонких игол (рис. 35). Граница, выше которой склонность баритовых стекол к расстекловыванию велика, лежит по Педдлю при 25% BaO . Рис. 36 показывает ту форму, в которой выкристаллизовывается (обыкновенно вместе со слюдой) при медленном охлаждении силикат бария из тяжелого баритового крона, содержащего приблизительно 40% BaO . Иногда, особенно при повторном нагревании, этот силикат выделяется в другой форме, изображенной на рис. 37 (снимок получен при скрещенных николях). Силикат свинца начинает выделяться лишь при содержании PbO , большем 50%. На рис. 38 представлены такие кристаллы, выделившиеся из одного тяжелейшего флинта, содержащего 80% PbO .

Особого рассмотрения заслуживают также те явления расстекловывания, которые мы отнесли ко второй группе (см. стр. 58). Эти стекла, лишь опалесцирующие в начальной стадии своего образования, а затем все более и более мутнеющие, могут очень легко (особенно при высоком содержании кремнезема) выделять SiO_2 в форме кристобалита или тридимита в зависимости от высоты температуры. Для чистого кварцевого стекла это вполне доказано исследованиями Рике и Энделля². Ле Шателье³ также доказал присутствие крупных кристаллов тридимита в очень медленно охлажденном полукристалле баккара. Рис. 39 и 40 показывают кристаллы тридимита, найденные Педдлем в свинцовом стекле, содержащем 62% SiO_2 и 25% PbO . Температура стекольного сплава вообще говоря, слишком низка для образования кристобалита. Педдль нашел его лишь в одном только случае, который и изображен на рис. 41; на рисунке видны своеобразные явления роста кристобалита. Возникновение таких индивидов может быть приписано действию горшечных стенок, крупинок песка и т. д., играющих роль прививки.

Делались также попытки использовать нежелательное явление расстекловывания и найти техническое применение для его продуктов; необходимо однако сказать, что эти попытки, невзирая на упомянутое на стр. 59 изготовление глухого стекла, всегда были мало успешны. Самое явление расстекловывания

¹ *Trans. Opt. Soc.*, 1921—1922, 23, 123.

² *Rieke u. Endell, Silikat-Zeitschrift*, I, 1913.

³ *Le Chatelier, Compt. Rend.*, 162, 853, 1916.

ва. Выделяющиеся кристаллы, резко отличающиеся по составу от исходного стекла, при анализе не могут быть отделены от окружающего стекла, суммарный же анализ не будет отличаться от исходного состава.

Правильность вышеуказанных представлений подтверждается также многочисленными петрографическими исследованиями продуктов расстекловывания.

Из ряда относящихся сюда исследований необходимо в особенности упомянуть работу Педдля (Peddle)¹, из которой нами заимствованы микрофотографии, воспроизведенные на рис. 35—41. В стеклах, содержащих 20% CaO и более, например в стекле состава: 65% SiO_2 , 16% Na_2O и 20% CaO , выделяется при медленном охлаждении силикат кальция в виде тонких игл (рис. 35). Граница, выше которой склонность баритовых стекол к расстекловыванию велика, лежит по Педдлю при 25% BaO . Рис. 36 показывает ту форму, в которой выкристалливывается (обыкновенно вместе со слезью) при медленном охлаждении силикат бария из тяжелого баритового крона, содержащего приблизительно 40% BaO . Иногда, особенно при повторном нагревании, этот силикат выделяется в другой форме, изображенной на рис. 37 (снимок получен при скрещенных николях). Силикат свинца начинает выделяться лишь при содержании PbO , большем 50%. На рис. 38 представлены такие кристаллы, выделившиеся из одного тяжелейшего флинта, содержащего 80% PbO .

Особого рассмотрения заслуживают также те явления расстекловывания, которые мы отнесли ко второй группе (см. стр. 58). Эти стекла, лишь опалесцирующие в начальной стадии своего образования, а затем все более и более мутнеющие, могут очень легко (особенно при высоком содержании кремнезема) выделять SiO_2 в форме кристобалита или тридимита в зависимости от высоты температуры. Для чистого кварцевого стекла это вполне доказано исследованиями Рике и Энделля². Ле Шателье³ также доказал присутствие крупных кристаллов тридимита в очень медленно охлажденном полухрустале баккара. Рис. 39 и 40 показывают кристаллы тридимита, найденные Педдлем в свинцовом стекле, содержавшем 62% SiO_2 и 25% PbO . Температура стекольного сплава вообще говоря, слишком низка для образования кристобалита. Педдль нашел его лишь в одном только случае, который и изображен на рис. 41; на рисунке видны своеобразные явления роста кристобалита. Возникновение таких индивидов может быть приписано действию горшечных стенок, крупинок песка и т. д., играющих роль прививки.

Делались также попытки использовать нежелательное явление расстекловывания и найти техническое применение для его продуктов; необходимо однако сказать, что эти попытки, невзирая на упомянутое на стр. 59 изготовление глухого стекла, всегда были мало успешны. Самое явление расстекловывания

¹ *Frans. Opt., Soc.*, 1921—1922, 23, 123.

² *Rieke u. Endell, Silikat-Zeitschrift*, I, 1913.

³ *Le Chatelier, Compt. Rend.*, 162, 853, 1916.

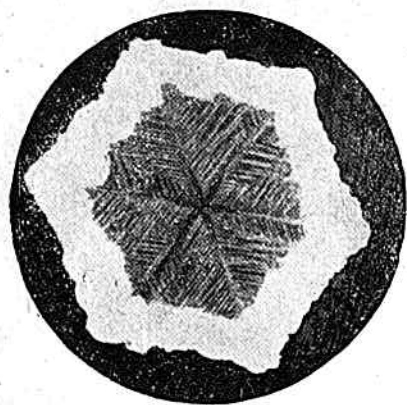


Рис. 39

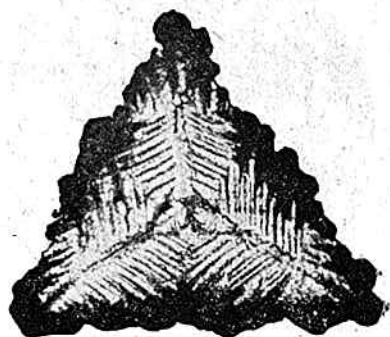


Рис. 40



Рис. 41

было открыто Реомюром при поисках способа приготовления фарфора. В то время лишь Мейсен добился в 1709 г. изготовления настоящего фарфора, решив вместе с тем проблему, над которой с большим рвением работали изобретатели европейских стран. Успех Мейсена явился новым побуждением к поискам способа изготовления этого ценного продукта. Благодаря измене и подкупу в Вене (1720 г.) сумели добыть разгадку секрета. Реомюр, которому мы обязаны применяемой еще и по сие время температурной шкалой, пытался прийти к цели самостоятельным путем; при этих попытках он и открыл в 1727 г. явление расстекловывания. Расстеклованные сосуды действительно обладали драгоценными качествами: высокой твердостью и ничтожной хрупкостью, но вследствие сильного размягчения не удалось как следует сохранить их первоначальную форму. Этот прием оказался интересным опытом, не пригодным однако для производства. От него ничего не сохранилось, кроме названия „реомюров фарфор“.

В более позднее время искали применения для продуктов расстекловывания, отказавшись от изготовления колых сосудов и ограничившись приготовлением строительных материалов, в особенности половых и стенных плиток. Особенно деятельным в этом направлении был повидимому Арси (Arsy). В новейшее время Гаршей (Garchey)¹ вновь принялся за это производство и назвал свой продукт „керамо“. Стеклоплавильные заводы в Адлерхюттен-Пенциле изготовляли этим способом плиты для облицовки стен, для покрытия полов и для украшения фасадов².

О том, в какой степени склонность к расстекловыванию зависит от состава, см. следующую часть этой главы, отдел 3.

¹ Германские патенты: 91203 от 21/III 1897 г., 109712 от 23/IX 1898 г., 122626 от 31/III 1900 г. и 139335 от 2/VI 1901 г.

² Кроме приведенной уже литературы, посвященной расстекловыванию, следует еще упомянуть:

Gröger, Chem. Industrie, 1898, 72.

Hundeshagen, Z. f. angew. Chem. 1890, 725; 1901, 686.

Williams, Journ. Am. Ceram. Soc. 1, 1918, 463, 561.

Fenner a. Ferguson, там же.

Gelsthar, там же, 559.

Bowen, Journ. Am. Ceram. Soc. 2, 261, 1919.

Cox, там же, 576.

III. СВОЙСТВА СТЕКОЛ И ИХ ЗАВИСИМОСТЬ ОТ СОСТАВА

МЫ ВИДЕЛИ в предыдущих отделах, что при соответственном охлаждении можно перевести в стеклообразное состояние очень большое число веществ. Однако условия этого перевода по большей части таковы, что выполнить их в большом масштабе невозможно. Так например скорость кристаллизации обычно слишком велика для того, чтобы можно было избежать растрескивания в течение времени, необходимого для выработки. Уже одно это обстоятельство сильно уменьшает число технически возможных стекол. Но даже и те стекла, которые получаются значительно легче, далеко не всегда обладают нужными для их применения свойствами. Стекло должно быть чистым и прозрачным, оно должно легко поддаваться обработке и сохранять при этом свой стеклообразный характер. Оно должно противостоять атмосферным воздействиям и быть устойчивым по отношению к химическим реагентам. Искусство стеклоделия могло удовлетворять этим основным условиям уже давно, но при составлении стекла оно принуждено было ограничиваться применением лишь немногих веществ — всего в общем не более шести окислов: кремнезема SiO_2 , глинозема Al_2O_3 , окиси натрия Na_2O , окиси калия K_2O , извести CaO и окиси свинца PbO . Многовековой опыт остановился на составе стекол из перечисленных окислов, рекомендуя в то же время известные количественные соотношения между последними. Все же эти составы колебались в довольно широких пределах, что вызывалось недостаточной заботливостью плавильщиков, составом легко получаемых на месте сырых материалов или же ограниченностью и непостоянством температуры печи. Качество продукта также было весьма различно, и недостатки его в древнем заводском обиходе объяснялись еще тем, что шихта содержала слишком много основных плавней по отношению к кварцу. Уже этот старинный опыт указывал на то, что между свойствами и составом стекол существует связь. Когда научная химия начала искать разъяснения вопросов стеклоделия, стали доискиваться этой предполагаемой связи путем анализа хороших и плохих стекол. В этом направлении работали: Фарадей (Faraday)¹, Дюма и Бертье (Dumas et

¹ Phil. Trans., II, 120, 1, 1820; Annal. d. Physik, 18, 515, 1830.

Berthier¹, Уоррингтон (Warrington)², Фогель и Рейшнауэр (Vogel u. Reischauer)³ и Зигварт (Siegwart)⁴. Но значительно продвинули решение проблемы лишь работы Вебера (Weber); путем сравнения анализов плохих стекол и стекол, оказавшихся на практике хорошими, он установил правила, важные при их составлении. Вместе с тем были получены довольно ясные представления и о том, в какой степени отдельные окислы влияют на совокупность свойств стекла. Требования, предъявляемые к стеклу, были в то время еще немногочисленны, и потому добытые Вебером данные почти удовлетворяли запросы производства. Но непрерывно развивающаяся техника, постоянно дающая индустрии все новые средства, все новые взгляды, предъявляет для осуществления всего этого нового и новые, повышенные требования к другим производствам. Стекольная промышленность также не смогла избежать всеобщего прогресса. Оптика, химическая техника, осветительная промышленность и другие отрасли науки и техники требовали стекол с новыми, остававшимися прежде без внимания и неосуществленными свойствами. Опыт уже до того показал, что для получения определенных свойств следует применяемые окислы смешивать в определенном соотношении; отсюда нетрудно было прийти к мысли, что для достижения новых свойств следует расширить круг этих окислов. В этом направлении работал иенский химик Деберейнер (Döbereiner)⁵, а позднее — английский Харкорт (Harcourt), но, к сожалению без заметного успеха. Первым пионером, работавшим в этом направлении, был Отто Шотт (Otto Schott)⁶, основатель иенского стекольного завода под фирмой «Т-во Шотт». Он после многочисленных тщетных плавок все же овладел новой областью научного метода плавки стекла. Шотт испытал почти все известные химии того времени элементы с целью выяснить их пригодность для изготовления стекол; таким образом он сильно расширил круг применяемых при этом окислов. Но и успехи и неудачи этого метода работы одинаково подтверждали ту мысль, что между составом и свойствами существует тесная связь и что, варьируя сплавляемые окислы и их количества, можно изменять свойства в широких пределах. Но еще важнее тот более широкий и мощный фундамент, на котором основан упомянутый вывод, — фундамент подробного знания поведения каждого из отдельных окислов и их смесей. Многое из этого знания стало общеизвестным и способствовало развитию всей нашей промышленности. Наряду с этим имеются кое-какие накопленные опытом сведения прежних времен. За последние десятилетия сильно разрослась посвященная данной области литература.

¹ Dingler's Journ. 39, 27 и 43, 1830.

² Erdmann's Joura. 36, 37, 1845.

³ Dingler's Journ. 152, 181, 1858.

⁴ Там же, 205, 42, 1872.

⁵ Pogg. Ann., 15, 242, 1823.

⁶ Zschimmer, Die Glasindustrie in Jena, Jena verl. E. Diederichs, 1909.

Важнейшее из того, что нам удалось в этом отношении собрать, приведено ниже, при обсуждении различных свойств стекол¹.

Эти данные далеки еще от того, чтобы дать ясное систематическое изложение вопроса о стеклах, но мы надеемся, что и они смогут несколько облегчить работу стеклодела.

1. РАСПОЗНАВАНИЕ СОРТОВ СТЕКОЛ

Согласно вышеизложенному, исследование какого-либо стекла и определение его составных частей могли бы дать некоторые основания для суждения о его свойствах. Здесь можно не описывать приемов качественного и количественного анализов, так как они изложены во всех учебниках аналитической химии, но нелишним будет привести некоторые простые испытания стекол, выработанные Милиусом и Грошюффом (Milius u. Groschuff)².

Главными составными частями стекол, употребляемых в настоящее время в науке и технике, являются следующие вещества:

Кремнезем	Окись алюминия	Окись калия
Борный ангидрид	„ кальция	„ натрия
	„ бария	
	„ свинца	
	„ цинка	
	„ сурьмы	
	„ магния	

Второстепенные составные части, которые в небольших количествах сопровождают эти главные вещества, бывают различные; они могут иметь значение для определенных свойств стекла, в частности для его окраски. Для химической же классификации бесцветных стекол, о которых здесь идет речь, они по большей части не имеют значения.

Химики различают стекла простым и легко понятным способом, подчеркивая в своих обозначениях их главные составные части, например кварцевое стекло, глиноземно-натриевый силикат, известково-калиевый силикат, свинцово-натриевый боросиликат и т. д.³.

¹ Не следует быть особенно требовательным в отношении полноты цитированной литературы (которой авторы и не добивались). Этот пробел вполне покрывается тем, что со времени выхода первого издания этой книги появился целый ряд превосходных обработок данной области: Zschimmer, глава о стекле в „Handbuch der Naturwissenschaft“, V, 44 — 51, Jena, 1913, глава о стекле в „Döller's Handbuch der Mineralchemie“, 1, 855 — 918, Dresden, 1912; Thiene, глава о стекле в „Kral's Handbuch der Werkstoffe“, 11, 20 — 139, Leipzig, 1920; Ecker t. Physikal. Eigenschaften der Gläser, Jahrb. der Radioaktivität u. Elektrotechnik, XX, 93 — 275, Leipzig, 1924.

² „Deutsche Mechaniker-Ztg.“, 41, 1910. Эти испытания отнюдь не должны заменить собою микрохимическое исследование стекла, которое, следуя Беренсу (H. Berens, Rec. Trav. chim. Pay-Bas, 16, S. 363, 1898), успешно разработал X. Хеммес (H. Hemmes).

³ Этот способ обозначения находится в полном согласии с обычаями немецких стекольных заводов, а также, что особенно ценно, с той классификацией

Для такой ориентировки не нужно ни количественного, ни даже точного качественного анализа: для нее нужны лишь более грубые испытания, которые позволяют распознать отдельные вещества, как главные составные части стекла.

От физического испытания химическое исследование стекла отличается тем, что оно расходует взятый для пробы материал.

Ниже будет изложен простой метод анализа, который легко может быть закончен в течение одного часа и при котором расход материала составляет лишь несколько миллиграммов, так что стеклянный предмет может быть сохранен.

При избранном пути, как уже упомянуто, на первый план выступает экономия во времени, работе и материале в ущерб точности во второстепенных частях. Но в известных случаях становится необходимым обратить внимание и на это последнее. Когда требуется точно определить положение данного сорта стекла внутри определенного класса, первая ориентировка должна быть дополнена точным количественным анализом.

Микрохимические испытания. 1. При помощи напильника покрывают стекло грубыми царапинами на пространстве нескольких квадратных миллиметров. Это место смачивают каплей эфирного раствора подзонына и затем промывают одной каплей эфира.

Получающееся на стекле красное окрашивание указывает на присутствие оснoваний. Кварцевое стекло остается бесцветным.

2. Наносит на стекло каплю 10%-ного раствора плавиковой кислоты.

Немедленное помутнение доказывает, что данное стекло богато окислами щелочноземельных или тяжелых металлов (Ca, Ba, Pb, Zn и т. д.), тогда как бедные металлами стекла не обнаруживают никакого помутнения.

3. Продуктом предыдущей реакции смачивают конец платиновой проволоки и осторожно вносят его в пламя горелки Бунзена.

Мимолетное зеленое окрашивание пламени с достоверностью указывает на борную кислоту.

Присутствие натрия может быть выявлено по желтому окрашиванию пламени при накаливании.

Этим же способом можно открыть более значительные количества калия, держа перед глазами синее кобальтовое стекло, именно по фиолетовому окрашиванию пламени. Но лучше делать это при помощи карманного спектроскопа по характерной линии в красной части спектра.

4. К продукту реакции п. 2 прибавляют каплю сероводородной воды¹.

Черное окрашивание указывает на присутствие свинца (флинтглас); стекла, не содержащие свинца, не окрашиваются. Сурьма же обнаруживается по желто-красному осадку.

Дальнейшее исследование металлических составных частей стекла ведется в посуде.

сорт оптических стекол, которую дал на страницах „Deutsche Meschaniker-Zeitung“ (S. 113, 1908) E. Zschimmer. Новые, упрощенные обозначения приведены в главе „Оптическое стекло“ во II томе этого труда.

¹ Для этих целей сероводородную воду можно заменить раствором 0,1 г кристаллического бесцветного сернистого натрия в 10 см³ воды, предварительно нейтрализовав этот раствор 1—3 каплями соляной кислоты.

Для этой цели повторяют реакцию п. 2, давая ей длиться 5 мин.

Продукт реакции смывают 3 см³ воды в фарфоровый или платиновый тигель и смешивают в нем с таким количеством (около 0,1 г) двууглекислотной соли, чтобы по окончании вспенивания оставался маленький его излишек. Затем кипятят около 2 мин., пока не отделится осадок. Полноту превращения контролируют, приливая одну каплю слитой щелочной жидкости к раствору метиленовой синей: осаждения не происходит. Если же оно имеет место, то кипячение нужно продолжить.

После того как осадок осел, декантируют, промывают осадок 3 раза сливанием, приливая по 3—5 см³ воды, и выпаривают его досуха в тигле с 10 каплями разбавленной соляной кислоты при 100°. Маленький остаток обрабатывается 3 см³ воды, к которым прибавлены 2 капли разбавленной соляной кислоты. В нерастворимом остатке мы узнаем кремнезем стекла; его отфильтровывают.

Профильтрованный раствор хлоридов освобождается, если это необходимо от свинца (или сурьмы) действием сероводорода и служит затем для описанных ниже дальнейших опытов¹.

5. Раствор смешивают в пробирке с каплей разбавленной серной кислоты и нагревают до кипения. Тяжелый белый осадок указывает на присутствие бария.

6. Раствор опыта 5, если нужно, фильтруют и смешивают с каплей раствора железистосинеродного калия. Белый слизистый осадок указывает на присутствие цинка. Если осадок оказывается голубоватым, то это указывает на присутствие следов железа.

7. вновь профильтрованный в случае необходимости раствор² опыта 6 нагревается до кипения с 3 каплями раствора аммиака. Белый хлопьевидный осадок доказывает присутствие алюминия.

8. Отфильтрованный, если нужно, раствор опыта 7 медленно нагревают с каплей раствора щавелевой кислоты. По истечении 2 мин. кальция обнаруживается по образованию белой мути.

9. В отфильтрованный, если нужно, раствор от опыта 8 прибавляют 2 капли раствора сернонатриевой соли; медленное образование зернистого (кристаллического) осадка указывает на присутствие магния.

При помощи этой простой аналитической ориентировки мы можем легко установить, к какому классу относится данное стекло, и правильно его обозначить; тем самым решается поставленная задача.

Производимое без посуды разложение стекла, примененное при вышеописанных микрохимических испытаниях, может быть приложено к большинству стеклянных изделий; после него не остается заметных на-глаз следов, так как благодаря моментальному сильному растеканию капель толщина растворенного слоя не превышает 0,1 мм.

Оптически важные части шлифованных линз или призм нужно защитить при помощи слоя воска. У выпуклых изделий, например термометра или склян-

¹ Если свинец или барий исключены с самого начала, то продукт реакции 2 можно освободить от кремнекислоты выпариванием в платиновом тигле с 2 каплями разбавленной серной кислоты и последующим прокаливанием; тогда получается остаток, растворяющийся в разбавленной соляной кислоте. С этим раствором также можно проделать реакции 5—9.

² Осветление содержащей цинк смеси значительно облегчается прибавлением нескольких капель очень разбавленного раствора азотно-серебряной соли; осадок от этого становится хлопьевидным и может быть легко отфильтрован.

ки, капли реактивов можно наносить, подвешивая их снизу предмета и создавая вращением последнего достаточную для их действия поверхность. В случае больших или неподвижно установленных предметов, например баллона для кислоты или отвесно поставленного зеркального стекла, пользуются для нанесения плавиковой кислоты маленькой резиновой губочкой, при помощи которой легко перенести продукт реакции в сосуд с водой. Таким образом величина или форма предмета не составляет помехи для применения описанного приема анализа.

2. ПОСТОЯНСТВО СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ

Хорошее стекло не должно обнаруживать явлений расстекловывания даже при благоприятных для этого условиях, как например при нормальной выработке и при студке, при длительном отжиге оптических стекол и при обработке на паяльной лампе лабораторного стекла и хрусталя; всюду, где бы стекло ни находилось более или менее долгое время при благоприятных для кристаллообразования температурах, не должно наступать этого опасного выделения кристаллов. Сила, с которой стекла сопротивляются переходу в кристаллическое состояние, зависит от их состава.

Из силикатов¹ метасиликат калия еще никогда не был получен в кристаллическом состоянии. Что же касается остальных простых силикатов, то они могут быть довольно легко закристаллизованы. Особенно легко кристаллизуется метасиликат лития. Однако у смесей этого соединения с метасиликатом калия, присутствующего в размере более 40%, влияние некристаллизующегося K_2SiO_3 сказывается так сильно, что при опытах в малом масштабе кристаллизации не происходит. Точно так же трудно закристаллизовать и смеси метасиликатов натрия и магния. При содержании от 10' до 90% силиката магния наблюдалось лишь стеклообразное затвердевание.

Относительно боратов² можно заметить следующее: борат натрия $NaBO_2$ и борат калия KBO_2 могли быть получены лишь в кристаллическом состоянии. Они обладают высокой кристаллизационной способностью и большой скоростью кристаллизации. $Mg(BO_2)_2$, $Ca(BO_2)_2$ и $Si(BO_2)_2$ также сильно склонны к кристаллизации; лишь при соблюдении величайших предосторожностей они могут быть получены в стеклообразном состоянии. Несколько легче достигается стеклообразное состояние у $LiBO_2$, $TiBO_2$, $Cd(BO_2)_2$, $Zn(BO_2)_2$ и $Pb(BO_2)_2$. При нагревании эти стекла тотчас же расстекловываются, обыкновенно при этом размягчаясь. Не столь легко расстекловываются борат свинца и борат таллия.

Если прибавлять к силикатам избыток кремнезема, то с увеличением содержания последнего склонность к стеклообразному состоянию сперва возрастает. При прибавлении к Na_2SiO_3 19,7% SiO_2 получается сплав, который при охлаждении с 1150° до 800° в течение 2 часов расстекловывается лишь отчасти. При более быстром охлаждении достаточно уже меньшего избытка SiO_2 . Култашев (Kultasheff)³ нашел, что уже при прибавлении 7,5% SiO_2 никакой

¹ Walla se, J. Zeitschr. f. anorg. Chem. 63, 1 (1909 г.).

² Там же, Kristallisieren und Schmelzen, стр. 49.

³ Zeitschr. f. anorg. Chem. 35, 185 (1903 г.).

кристаллизации не наблюдается. Вполне систематически изучил склонность SiO_2 — Na_2O -стекло к расстекловыванию Шаллер (Schaller)¹. Он находит, что сплавы, содержащие от 72 до 77% SiO_2 , наименее склонны к расстекловыванию.

Относительно сплавов CaSiO_3 и SiO_2 можно сослаться на уже цитированную работу о „Системе окисл кальция — кремнезем“, где было указано, что при содержании 65% SiO_2 и 35% CaO наблюдение температурных постоянных делается невозможным вследствие медленности плавления и кристаллизации.

Итак необходимо весьма заметное количество кремнезема для того, чтобы затормозить кристаллизацию CaSiO_3 . Более значительная склонность к кристаллизации, свойственная метасиликату кальция, обнаруживается также и в сплавах его с Na_2SiO_3 . Култашев нашел, что при сплавах, содержащих 100, 80 и 70 частей Na_2SiO_3 и соответственно 20 и 30 частей CaSiO_3 , достаточно прибавить 7,5 части SiO_2 , чтобы при примененной им скорости охлаждения достичь затвердевания в стекло. Когда сплав состоял из 40 частей CaSiO_3 , 60 частей Na_2SiO_3 и 7,5 части SiO_2 , происходила кристаллизация, а когда содержание SiO_2 возрастало до 13, то — затвердевание в стекло.

Было бы однако неправильным думать, что тормозящее расстекловывание действие кремнезема непрерывно возрастает с увеличением количества SiO_2 , прибавляемого к силикатам. Чистый кремнезем сам склонен к расстекловыванию, и кварцевое стекло сильно подвержено этому процессу при температурах около 1200° . Оно переходит в те кристаллические формы SiO_2 , которые устойчивы выше 800° , т. е. в тридимит или же кристобалит. Это превращение ускоряется газами восстановительного характера, а еще лучше — легкоплавкими солями, в особенности хлористым литием². Возможно поэтому что в очень богатых кремнеземом сплавах силикаты действуют как ускорители кристаллизации (минерализаторы³) (agents mineralisateurs). Несомненно, что при увеличении количества прибавляемого SiO_2 склонность к расстекловыванию сперва делается все меньше и меньше и опять заметно возрастает при очень большом содержании SiO_2 . Стекла, очень богатые кремнеземом, как например тугоплавкие трубки для органических сжиганий, по большей части несколько мутны вследствие незначительного выделения тридимита, и этим помутнением вероятно объясняется их синий оттенок. Сюда же относится и „алебастровое стекло“.

Подобно кремнезему противодействует кристаллизации и борный ангидрид. Сам он, как было уже упомянуто, вообще не был еще получен из сплава в кристаллическом состоянии. В то время как NaBO_3 затвердевает лишь в кристаллическом виде, довести расплавленную буру до кристаллизации в высшей степени трудно. В ней содержится лишняя молекула B_2O_3 на 2 мол. NaBO_2 . Этот пример ясно показывает тормозящее влияние борного ангидрида на кристаллизацию.

Связанные с кристаллизацией свойства отдельных соединений сохраняются и в стеклах. Калиевые стекла значительно менее склонны к расстекловыванию, чем натриевые. Это

¹ Zeit. chr. f. angew. Chem. 22, 2370 (1909 г.).

² Tschermaks, Petr. Mit. 26, 177.

³ Относительно действия минерализаторов см. Wallace, Zeitschr. f. anorg. Chem. 63, 45 (1909 г.).

обнаруживается также и в технике глазурования; натриевое стекло, примененное в качестве глазури на каменном товаре или фарфоре, очень легко расстекловывается и не дает блестящей поверхности. Наоборот, калиевые стекла мало пригодны для получения кристаллических глазурей (Berdel). Свинцовые стекла также очень мало склонны к расстекловыванию, тогда как в литиевых стеклах склонность силиката лития к кристаллизации выявляется чрезвычайно ярко.

Первый опыт, который поставил Шотт, задавшись целью ввести в стекольную технику новые окислы¹, был произведен как раз с окисью лития: этот опыт немедленно обнаружил, что приготовить чистые литиевые стекла вообще невозможно. Правда, склонность к расстекловыванию может быть понижена прибавлением окиси натрия. Кремнезем же, как средство против расстекловывания, нельзя было использовать в количестве, большем, чем 2SiO_2 на $1\text{Me}_2\text{O}$, так как иначе сплав делался настолько тугоплавким, что не допускал очистки. Таким образом наиболее богатое литием стекло имело следующий состав: $\frac{8}{20}\text{Na}_2\text{O}$, $\frac{18}{20}\text{Li}_2\text{O}$, 2SiO_2 .

Лишь в последнее десятилетие были проведены систематические исследования скорости кристаллизации технических (натриево-кальциевых) стекол в зависимости от их состава. Работы Цшimmerа и Дитцеля² над стеклами, содержащими лишь окиси натрия и кальция и кремнекислоту, показали отсутствие аддитивности в свойствах стекла. Оказалось, что минимумом скорости кристаллизации обладают стекла, состав которых лежит на диаграмме плавкости вдоль эвтектической линии. Переводя это на более простой технический язык, можно сказать, что сумма процентного содержания окиси натрия и кальция должна равняться 26. Стекла, имеющие такой состав, будут лежать на эвтектике, между областями кристаллизации SiO_2 и 1:3:6. Одновременно эти стекла будут обладать наименьшей склонностью к расстекловыванию. Объясняется это тем, что скорость кристаллизации обратно пропорциональна вязкости стекломассы; последняя достигает максимальной величины (при температуре верхнего предела кристаллизации) в эвтектических точках и на эвтектических линиях. Стекла, имеющие большее или меньшее процентное содержание CaO и Na_2O , будут обладать большими скоростями кристаллизации.

Ниже приводим кривые из работы Цшimmerа и Дитцеля, дающие возможность определить скорости кристаллизации при любых температурах и составах.

Продуктами расстекловывания обычных стекол являются простые соединения, например кристобалит, девитрит или же волластонит.

Выпадение тридимита из стекломассы происходит весьма редко, так как, отличаясь более сложной структурой, он будет кристаллизоваться лишь как вторичная форма, как продукт перерождения кристобалита. Правило Оствальда о постепенной кристаллизации сперва самых неустойчивых, а затем все более и более устойчивых модификаций полностью подтверждается при расстекловывании.

Выпадение того или иного соединения определяется главным образом положением состава стекла на диаграмме плавкости. В случае кристаллизации

¹ Verh. des Vereins zur Beförderung des Gewerbefortschritts, 1881.

² A. Dietzel and E. Zschimmer. Jouru. Soc. Glasstech., 13, 1929, Tr. 76.

нескольких соединений для каждого из них будет существовать своя кривая скорости кристаллизации с вполне определенным верхним пределом кристаллизации. Подобные случаи мы наблюдаем на рис. 42 для стекол состава: SiO_2 —74%, CaO —12% и Na_2O —14%.

Абсолютные значения скорости кристаллизации колеблются в довольно широких пределах; так стекла, содержащие 16% CaO и 18% Na_2O , имеют КГ при температуре КГ макс, равной 1000°C , в 180 $\mu/\text{мин.}$, а стекло с 8% Ca_2O и 18% Na_2O при 875°C (КГ макс) — лишь 3 $\mu/\text{мин.}$ Одной из важнейших задач, стоящих перед стекольной промышленностью, является выявление составов дешевого стекла, обладающего минимальной КГ (скоростью кристаллизации) с минимальной температурой верхнего предела кристаллизации. До некоторой степени этого можно уже сейчас достигнуть путем введения в стекломассу окислов алюминия и магния.

Особенно сильно тормозит склонность к расстекловыванию окись алюминия. Так например Франк (Frank)¹ сообщает, что при достаточно высоком содержании окиси алюминия содержание извести в очень бедных щелочами стеклах (4—5%) можно повысить приблизительно до 25% CaO , не вызывая образования шершавого стекла. Вебер² также предпринял специальные опыты, показывающие влияние окиси алюминия на явление расстекловывания. Он ссылается на следующий старинный заводский прием: когда стекла получались шершавыми, повышали примесь мергеля или прибавляли немного огнеупорной глины или каолина. Кроме того он сплавлял в тиглях следующие две загрузки (в вес. частях):

	I	II
Песка	79,0	79,0
Известкового шпата	6,2	6,2
Поташа	9,2	9,0
Соды	19,3	19,3
Каолина	—	10,0

Стекло, выплавленное из загрузки I, при охлаждении расстекловалось, а полученное из загрузки II осталось чистым. В противоположность Франку, Вебер указывает, что содержание глинозема в количестве 7 и 8% является недостаточным для того, чтобы подавить склонность к расстекловыванию в стеклах, содержащих 17,8 или 14,8% CaO . Действительно эти стекла содержали лишь 61 или 66% SiO_2 ; этим объясняется противоречие с данными Франка.

Описанное действие глинозема объясняется Шоттом (Schott)³ в одном из его сообщений. Было замечено, что тюрингенское стекло можно много раз размягчать на лампе, раздувать, сплавлять и т. д., не вызывая ни малейшего расстекловывания. Между тем при кратковременном нагревании в пламени стекольных сплавов, подобных по составу оконному стеклу, они становились шершавыми и матовыми. В дополнение Шотт получил со-

¹ Verh. des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes, 406, 1888.

² Там же, 188, 1889.

³ Verh. des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes, 799, 1887.

общение, что тюрингенское стекло обязано своим свойством тому особо пригодному песку, из которого оно сварено. Долгое время таким подходящим песком считался только песок, находящийся вблизи деревни Мартинрода. Все остальные кварцевые пески, в особенности же как раз наиболее чистые, считались непригодными. Анализ песка из Мартинрода показал, что в нем содержится 3,66% глинозема. После этого стало вероятным, что ценное свойство тюрингенского стекла вызвано было именно этой составной частью. Пробные плавки из чистого кварца с добавкой глиноземсодержащих материалов и без нее подтвердили правильность этого предположения.

Аналогичный опыт сделал также Дралле. В смеси для бутылочного стекла он пытался заменить содержащий глину мергель известняком с небольшим количеством Al_2O_3 ; при этом регулярно получались стекла, мутные вследствие расстекловывания. Степень расстекловывания увеличивалась с уменьшением содержания глинозема во взятых для опытов известняках.

Л. Апперт (L. Appert)¹ также указывает на благоприятное влияние Al_2O_3 в стеклах. По его данным, окисью алюминия должны быть замещены 80% кремнезема.

Мы увидим, что на качество стекла в смысле устойчивости его по отношению к химическим агентам глинозем действует также очень благоприятно. Это положительное влияние так велико, что глиноземом можно заместить приблизительно четвертую часть всего кремнезема, не нанося тем ни малейшего ущерба качеству стекла. Такие стекла характеризуются как раз большим постоянством стеклообразного состояния.

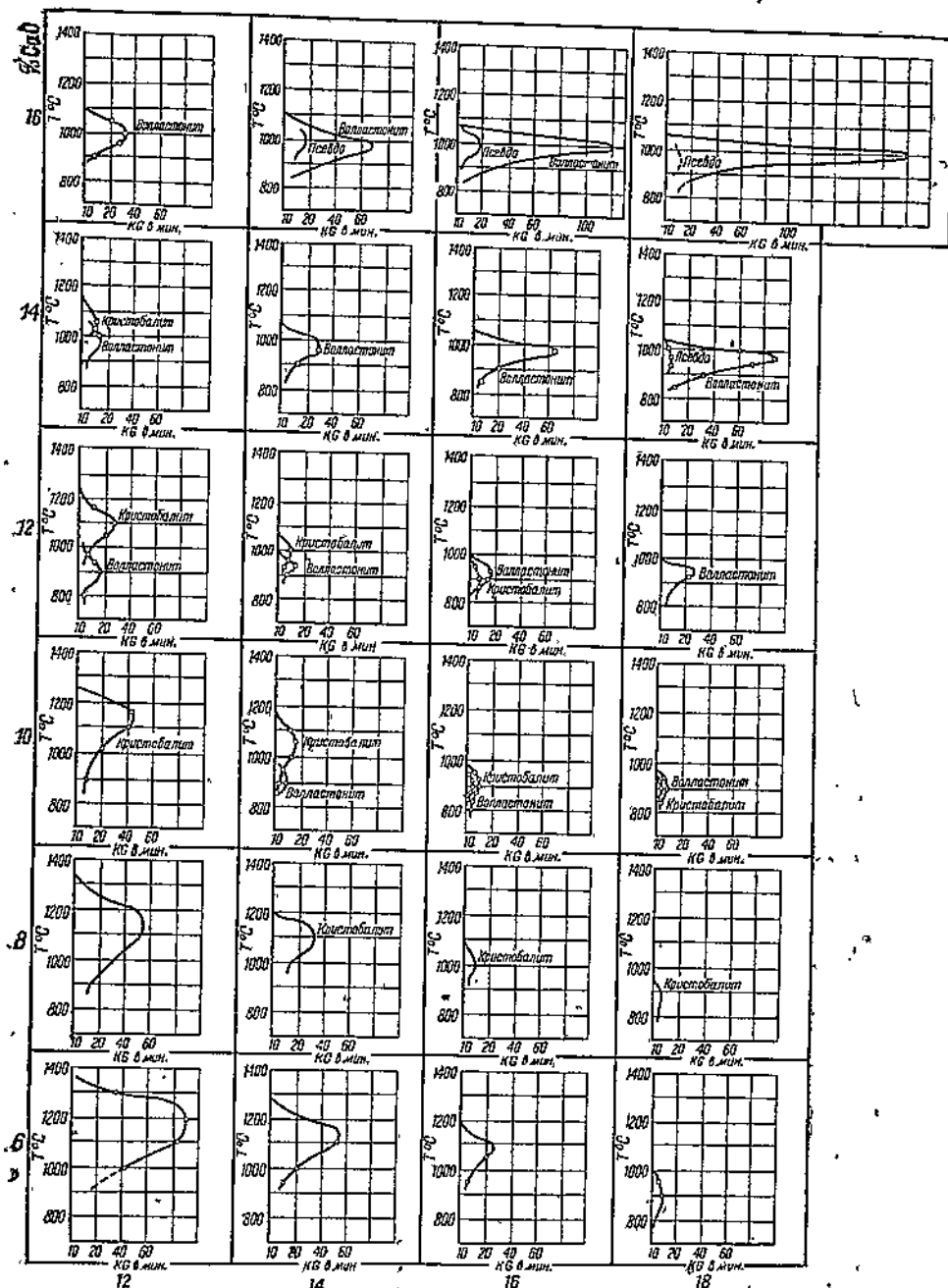
В более позднее время появилось много работ, посвященных изучению влияния окиси алюминия и других окислов на скорость кристаллизации. Наиболее крупные работы были проведены А. П. Заком и С. И. Иофе², а также И. И. Китайгородским³. Последний пользовался несколько измененной методикой, заключающейся в качественном наблюдении количества и длины кристаллов, выросших в стекле за определенное время при постоянной температуре.

Исследованию были подвергнуты стекла, разбитые на три серии. В первую серию вошли стекла, содержащие постоянные молекулярные количества SiO_2 и R_2O при переменных количествах CaO , MgO и Al_2O_3 . Вторая серия опытов произведена со стеклами, содержащими постоянные количества SiO_2 и сумму CaO и Al_2O_3 , но имеющими возрастающие значения R_2O . Наконец стекла третьей серии имели изменяющийся состав в отношении Na_2O , CaO и Al_2O_3 . Оказалось, что введение Al_2O_3 в стекло не всегда уменьшает склонность их к расстекловыванию. Лишь при содержании CaO меньше 11% окись алюминия оказывает благоприятное влияние на свойства стекла. Увеличение содержания

¹ Compt. rend., 122, 672.

² Кристаллизация промышленных стекол, Гизлегпром, 1937.

³ И. И. Китайгородский, Влияние окиси алюминия и окиси магния на кристаллизационную способность стекла.



28

Рис. 42

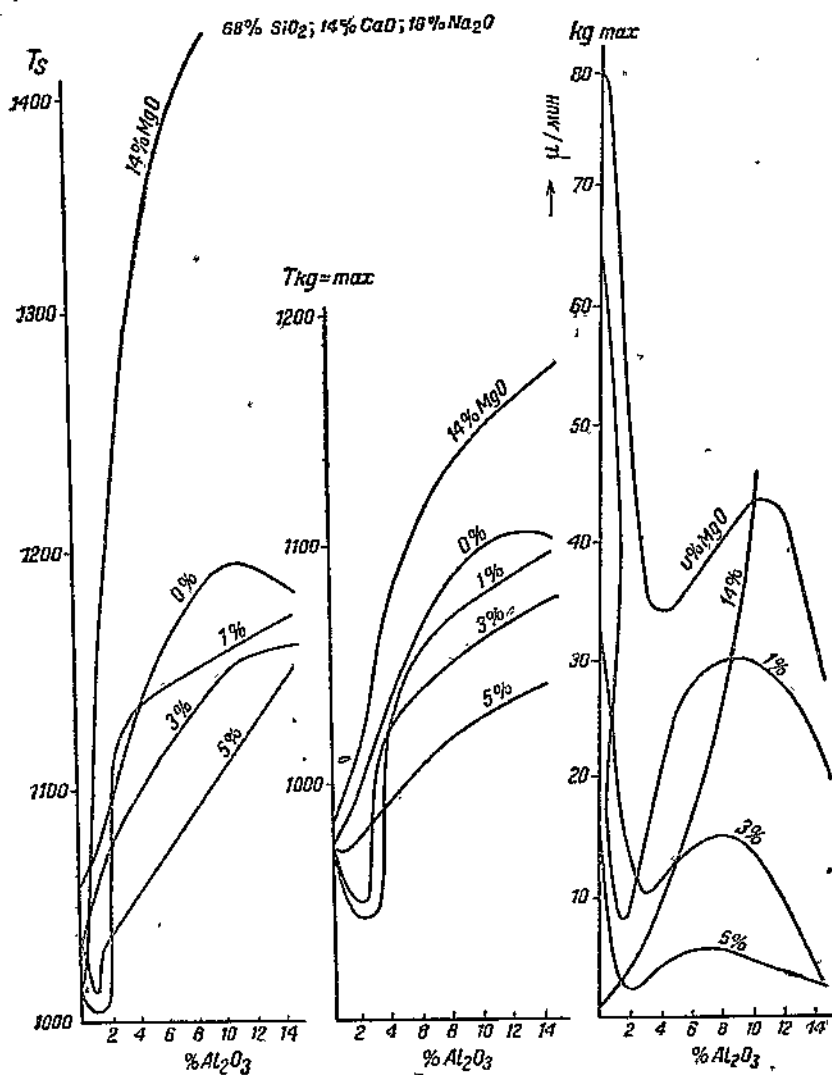


Рис. 43

щелочей в стекле способствует снижению склонности стекол к расстекловыванию.

В другой работе¹, проведенной И. И. Китайгородским тем же методом, он приходит к выводу об увеличении склонности стекол к заруханию при введении в них окиси магния. Предельным содержанием MgO в стеклах он считает 5,94%. Весьма обстоятельную и обширную работу по изучению методом Цшим-

¹ И. И. Китайгородский, Кристаллизационная способность доломитовых стекол, 1928.

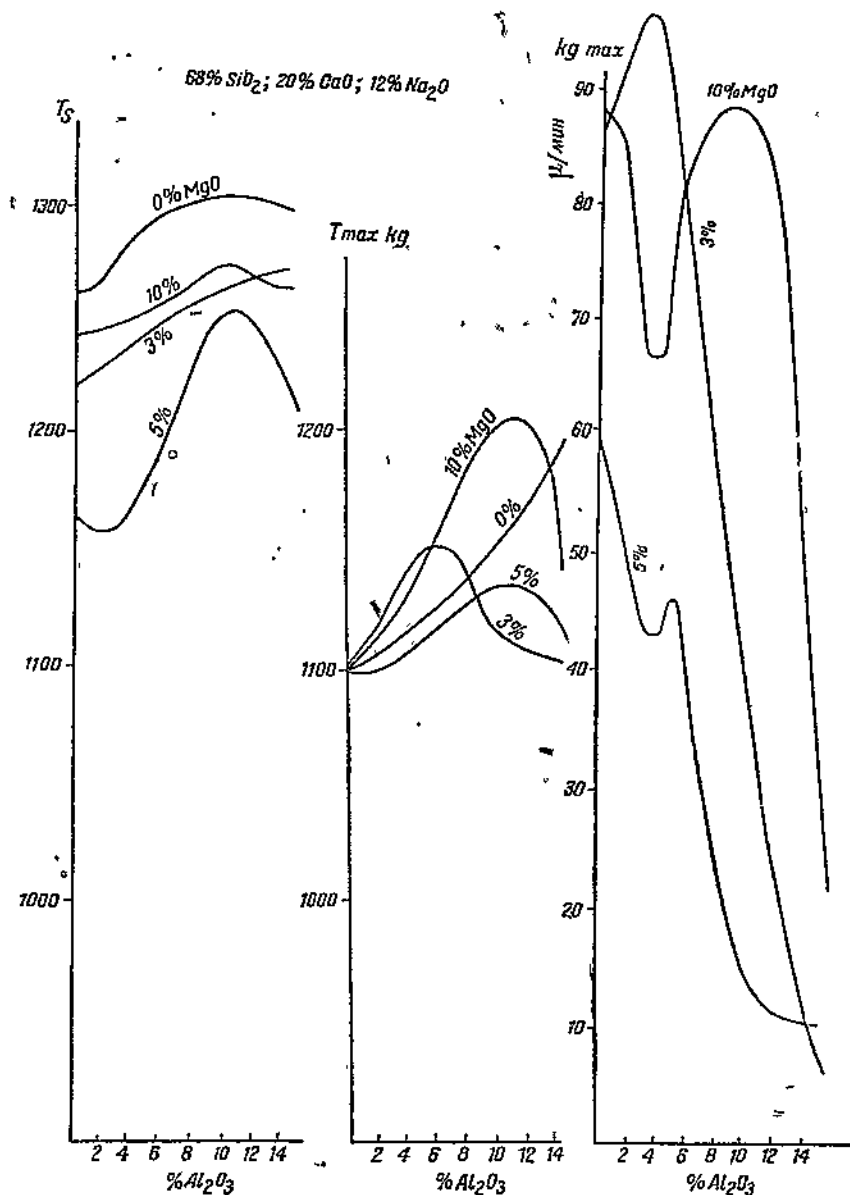


Рис. 44

мера—Дитцеля скорости кристаллизации стёкол, содержащих изменяющиеся количества окисей алюминия и магния, провели Зак и Иофе в Институте стекла. Важнейшие результаты работы ввиду громадного значения их для технологов мы приводим на рис. 43—47.

74% SiO_2 ; 11% CaO ; 15% Na_2O

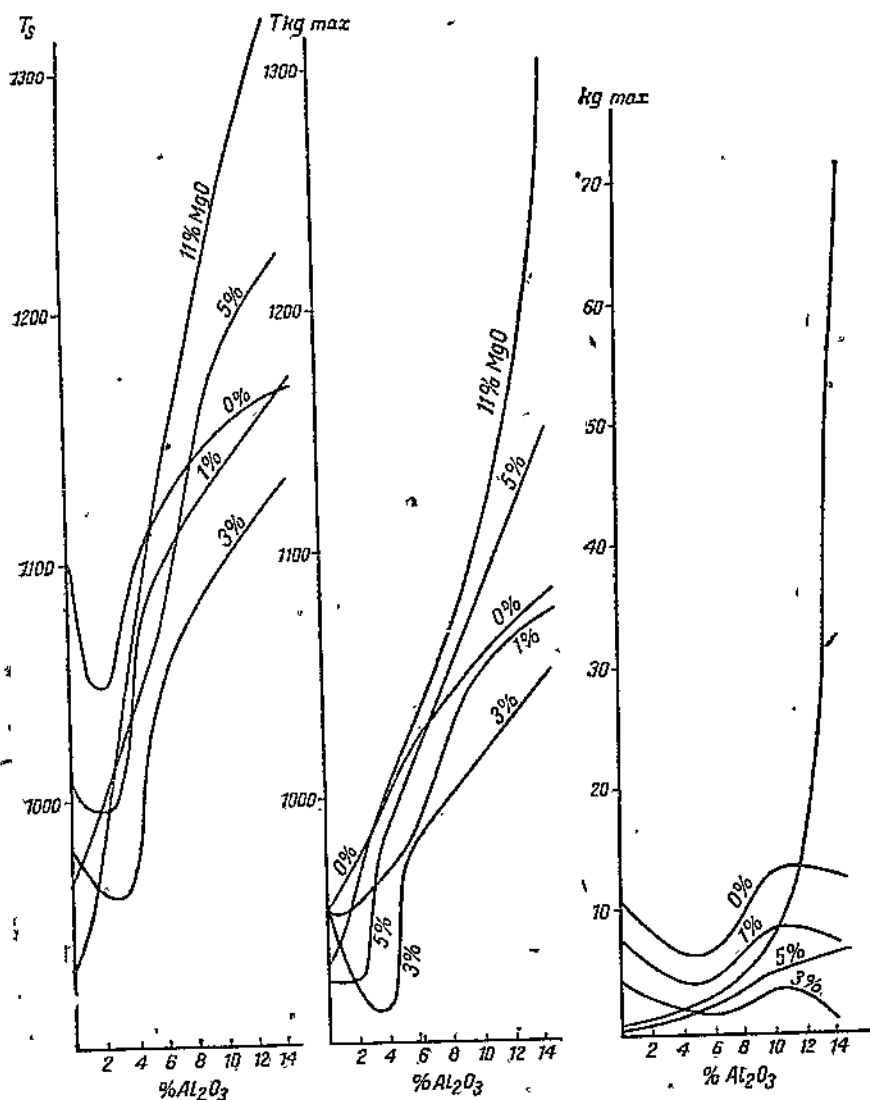


Рис. 45

В качестве основных стекол, к которым прибавлялись окиси алюминия и магния, были выбраны стекла следующего состава (в процентах):

SiO_2	68	68	74	74	80
CaO	14	20	11	14	8
Na_2O	18	12	15	12	12

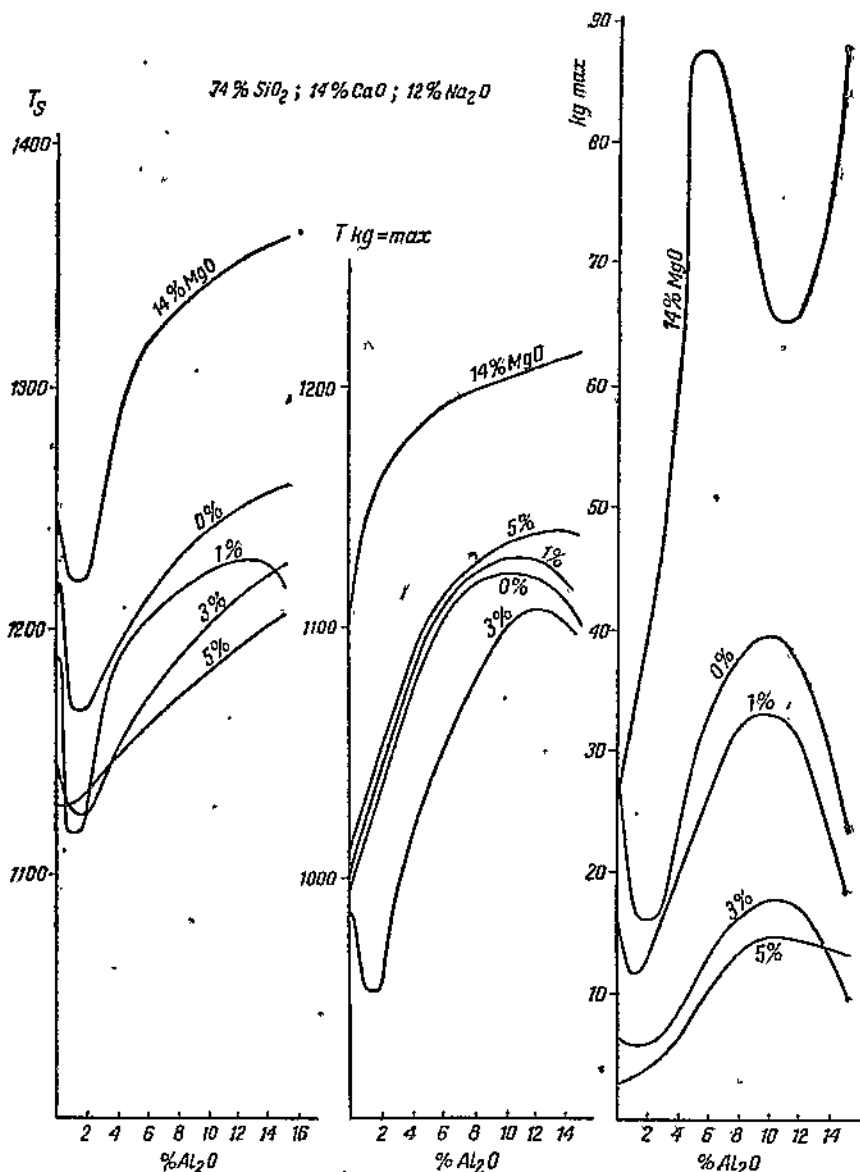


Рис. 46

При введении в стекло окиси алюминия она заменяла кремнекислоту в количестве 2, 4, 6, 8, 10, 12 и 14%. Окись магния вводилась в стекло вместо окиси кальция, заменяя ее в количестве 1, 2, 3, 5 и 10—14%. Таким образом полученные стекла подвергались изучению в отношении определения верхнего предела кристаллизации и скорости кристаллизации при различных

температурах. Из рис. 43—47, на которых представлены обобщающие кривые, мы замечаем при всех составах основного стекла положительное влияние введения окисей магния и алюминия в количестве до 5%. Вблизи 5%-ного содержания окисей магния и алюминия лежат максимум вязкости и минимум температуры верхнего предела кристаллизации. Значения для мак-

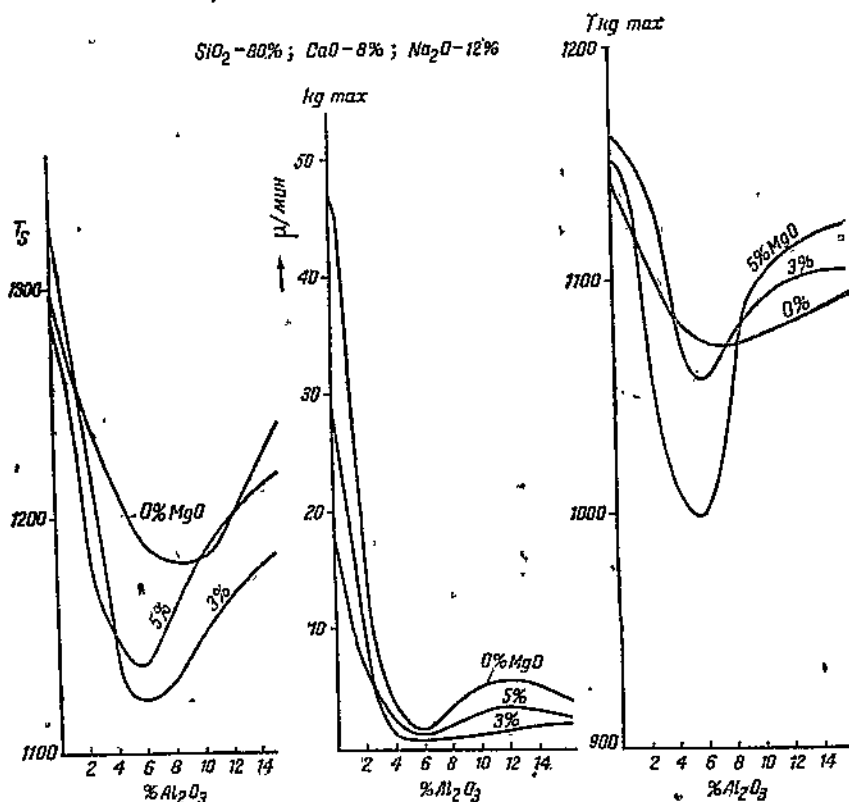


Рис. 47

симального содержания MgO и Al_2O_3 , эмпирически найденные И. И. Китайгородским, получают в работе Зака и Иофе теоретическое объяснение.

3. ВЯЗКОСТЬ

Как уже было подчеркнуто, непрерывное изменение вязкости стекла, вызываемое изменением температуры, обуславливается жидкостным его характером. Начиная с незначительной вязкости готового очищенного сплава, состояние которого можно уподобить жидкому сиропу, при охлаждении наступает непрерывное уменьшение его подвижности, приводящее под конец к полному застыванию сплава. При нагревании стекла обнаруживается,

оборот, постепенный переход от неподвижного состояния к все более и более капельно-жидкому. В этом ряду изменяющихся степеней вязкости некоторые имеют практическое значение, и прежде всего при формовании. Слишком жидкое стекло не держится, капает, не сохраняет приданной ему формы. Слишком большая вязкость затрудняет выделку. Различные методы формования требуют и различной вязкости. Для прокатки больших масс литого стекла в относительно тонкие листы необходима меньшая вязкость, чем для выдувания в формы маленьких его порций. При этом далеко не безразлично, каким образом вязкость изменяется при изменении температуры.

Для превращения в изделия некоторого количества стекла необходимо известное время, в течение которого неизбежны некоторое охлаждение и вместе с тем увеличение вязкости стекла. Если вязкость возрастает быстро, то скоро наступает такое состояние, когда дутьем, прокаткой или прессованием уже нельзя вызвать никаких изменений. Поэтому мы должны стремиться создать такое стекло, вязкость которого росла бы с падением температуры возможно меньше. Тамманн¹ показал, что графическим путем можно сделать эти отношения очень наглядными.

Кривые *A* и *B* на рис. 48 показывают, как уменьшается вязкость при возрастании температуры; при этом убывание вязкости происходит быстрее у вещества *A*. Z_1 и Z_2 —степени вязкости, между которыми возможна обработка стекла. Стекло *A* имеет вязкость Z_1 при температуре T_1 , а стекло *B*—при температуре T_3 . Вязкость Z_2 наблюдается у стекла *A* при температуре T_2 , а у стекла *B*—при T_4 . Мы видим, что температурный интервал $T_2 - T_1$, в котором стекло *A* способно к обработке, значительно меньше соответственной температурной области $T_4 - T_3$ у стекла *B*. Так как при одинаковой обработке оба стекла будут охлаждаться почти с одинаковой скоростью, то для обработки, стекла *B* времени остается гораздо больше, чем для стекла *A*; при выдувании при помощи трубки стекло *A* придется разогреть чаще. Стекла сорта *A* называют короткими, а стекла сорта *B*—долгими стеклами².

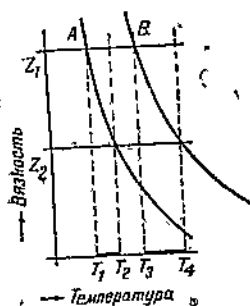


Рис. 48.

Очевидно, что это различие будет иметь особенное значение при машинной выделке. Именно здесь стекло должно иметь к началу обработки в точности определенную степень вязкости, а также обладать в промежуточных стадиях и по окончании формования большей или меньшей устойчивостью, требуемой в данный момент процессом обработки. Здесь отпадают те возможности, которые имеет например стеклодув, могущий вести обработку в «долоте» (ковшике) или форме с большей или мень-

¹ Ztschr. f. Elektrochemie, 10, 32, 1904.

² Т. е. стеклами, быстро застывающими и медленно застывающими, (Прим. перев.).

шей скоростью. Машина диктует, иногда с точностью до долей секунды, то состояние, которое стекло должно иметь на различных стадиях обработки. Несомненно, что причина тех затруднений, на которые натолкнулось введение некоторых машин, состояла в том, что не было уделено достаточного внимания изучению вязкости стекол в зависимости от состава и температуры и не было произведено никаких систематических исследований. Одной из важнейших задач исследования стекла является внесение большей ясности в эту область.

В только что рассмотренном непрерывном ряду степеней вязкости лежат также и те малые вязкости, которые следует обозначать понятием «растеканье» (опливание). Практическое значение они имеют у готового, вновь нагретого стекла при молировании оптического стекла и при сваривании стеклянных частей на лампе. Постоянство формы, которое до сих пор обуславливалось высокой вязкостью, начинает в этом состоянии поддаваться воздействию поверхностного натяжения и силы тяжести. У маленьких кусков это обнаруживается в округлении острых углов, а у больших — в оседании и растекании.

Явление деформации наблюдается также при повторном нагревании; оно находится в ближайшем родстве с явлением опливания, но характеризуется несколько более высокой вязкостью; поэтому оно наблюдается для одного и того же стекла при несколько более низкой температуре, чем опливание. Здесь лежит верхняя граница применимых для отжига начальных температур, граница применимости трубок для химических сжиганий, химических пробирок и термометров; но здесь лежит также и необходимая минимальная температура для прессования линз, гнутья и прокатки зеркального стекла и т. д.

При еще более высоких вязкостях производится отпуск (уничтожение натяжений) плохо или совсем не отоженных стекол. Вопрос об отпуске будет более подробно рассмотрен в отделе «Отжиг».

Границы температурных областей, отвечающих различным степеням вязкости данного стекла, нередко обозначаются как точки: точка размягчения, точка опливания (растекания), точка деформации и т. д. Однако наступление этих явлений (опливания, деформации и т. д.) зависит не только от одной температуры, при которой находится стекло, но также и от продолжительности ее действия и от внешних условий (давления, величины и формы куска). Поэтому, если обозначать наступление явления как температурную точку, то необходимо более подробно указать те условия, при которых эта постоянная точка получена.

При всяких обстоятельствах имеет большое практическое значение знать или уметь определять вязкость стекол при различных температурах. Однако, как было изложено выше, вязкость имеет очень различные значения; поэтому и методы ее определения также очень сильно отличаются друг от друга. Точное выражение для вязкости как «внутреннего трения» мы

получаем лишь в том случае, когда стекло находится в истинно жидком или сиропообразном состоянии; при более высоких вязкостях принимаются по большей части эмпирические методы измерения.

Для определения вязкости в случае истинно жидкого состояния укажем прежде всего на метод Аридта¹.

Рис. 49 изображает его аппарат в схематическом виде. Падающее в сплав платиновое тело *A* висит на проволоке и передает свое движение легкому колесу *B*, тонкая ось которого вращается

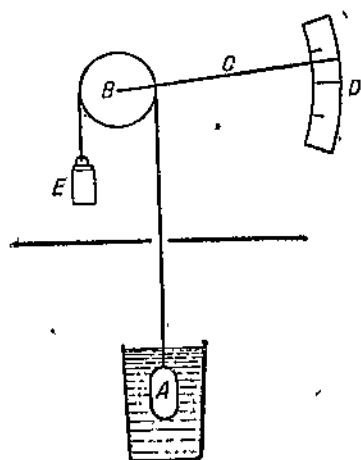


Рис. 49

в рубиновых подшипниках, и прикрепленному к колесу указателю *C*, движущемуся по шкале *D*. *E*—соответственно выбранный противовес, замедляющий падение груза *A*. Как теория, так и опыт показывают, что время падения обратно пропорционально перевешивающему грузу (т. е. разности весов тел *A* и *E*) и что в вязких жидкостях произведение из времени падения и соответствующего перевешивающего груза является мерой вязкости. Проверка с касторовым маслом при различных температурах показала, что переводный множитель прибора имеет при вязкости, равной 6 пуаз и выше, величину 0,47, если измерять время падения в секундах, перевешивающий груз в сантиграммах и вязкость в абсолютных единицах. Ниже этой

границы переводный множитель имеет большую величину.

С этим аппаратом были произведены некоторые измерения, представляющие интерес для химии стекла. Результаты их сопоставлены в табл. 18.

Таблица 18

	Темпера- тура (в °C)	Вязкость (г/см·сек)	
Вода	20	0,01	
Касторовое масло	21,2	8,9	
Борный ангидрид	900	118,0	
Метафосфат натрия	1 100	40,0	
95% борного ангидрида + 5% метафосфата натрия	900	1,5	
	900	47,3	
Стекло состава	$\left\{ \begin{array}{l} 72 \% \text{ SiO}_2 \\ 3 \% \text{ Al}_2\text{O}_3 \\ 5,5\% \text{ CaO} \\ 4,5\% \text{ K}_2\text{O} \\ 15 \% \text{ Na}_2\text{O} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 050 \\ 1 100 \\ 1 200 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 35,0 \\ 17,0 \\ 12,0 \end{array} \right\}$

¹ Ztschr. f. chem. Apparatenkunde, III, 474, 1908; Ztschr. f. Elektrochemie, 13, 578, 1907.

Таммани¹ использовал обратный путь. Он наблюдал ту скорость, с которой поднимается под влиянием перевешивающего груза погруженный в сплав стержень.

Везли (Vesely)² укрепляет испытуемое стекло между двумя крючками, находящимися на известном расстоянии друг от друга и противоположно изогнутыми³. Верхний крючок подвешивается, а нижний снабжается грузом. За меру вязкости принимается время, проходящее до соприкосновения обоих крючков (при некоторой определенной нагрузке).

В методе Маргулеса-Уошберна (Margules⁴-Washburn⁵) измеряется сила, необходимая для того, чтобы сообщить определенную скорость вращения цилиндру, погруженному в изучаемый сплав. Специально для стекла этот метод прекрасно во всех отношениях разработали Уошбери и Шельтон (Washburn и Shelton). В нагреваемую платиновой проволокой электрическую печь помещают в непосредственной близости к нагревателю горшок из неглазурованного фарфора, служащий для помещения стекольного сплава. В этот последний погружается полый фарфоровый цилиндр, бутылкообразно переходящий наверху в узкое, также полое, горло, которое выходит наружу сквозь нагреваемую крышку печи. К горлу цилиндра прилаживается ось двигателя, который имеет горизонтально расположенное колесо; на колесо намотана шелковая нить, оба конца которой переброшены через ролики. Каждый конец натягивается грузом, причем оба груза, тянущие в противоположные стороны, находятся в равновесии. Вращение цилиндра производится накладыванием добавочного груза. Вязкость в этом приборе определяется из выражения:

$$\eta = K \frac{W}{S},$$

где W — масса падающего груза,

S — число оборотов в минуту,

K — константа прибора, величина которой устанавливается путем опыта с жидкостью известной вязкости.

Ушбери и Шельтон воспользовались для проверки продажной патокой из глюкозы, вязкость которой была определена другими способами (скорость истечения, падения шара). Полученные этим методом значения оказались очень хорошо совпадающими с найденными ранее. Результаты помещены на стр. 86.

Кроме перечисленных выше методов определения вязкости получили довольно широкое распространение и следующие методы. Вязкость стекол при высоких температурах определяется абсолютным методом Стокса, основанном на определении времени падения платинового шарика в жидкости. Так как изучаемое стекло помещается внутри непрозрачной печи, то приходится наблюдать перемещение шарика на экране, пользуясь для просвечивания рентгеновскими лучами. Вязкость в пузах подсчитывается по формуле:

$$\eta = \frac{2r^2(D-d)g}{9v},$$

¹ Ztschr. f. phys. Chem., 28, 17, 1899.

² Sprechsaal, 11, 441, 1911.

³ Таким образом, что верхний крючок захватывает стекло снизу, а нижний — сверху. (Прим. перев.)

⁴ Sitzungsberichte d. Wiener. Akad. d. Wiss., 83, 2, 588, 1881.

⁵ Phys. Rev., 2, 15, 149, 1920, Journ. Amer. Ceram. Soc., 3, 735, 1920; Univ. of Illinois. Eng. Exp. Stat. Bulletin 140, 1924.

где η — вязкость в пуазах,
 r — радиус падающего шара,
 v — скорость падения шара,
 D — плотность шара,
 d — плотность стекломассы,
 g — ускорение силы тяжести.

Довольно широко применяется метод Инглиша, с помощью которого легко определить вязкость в области размягчения стекла. Метод основан на наблюдении растягивания под влиянием нагрузки при постоянной температуре стеклянной палочки. Производя подобные наблюдения при различных температурах, можно построить кривую зависимости вязкости от температуры. По этому методу можно определять вязкость до значения 10^{14} пуаз.

ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ СПЛАВОВ ОТ СОСТАВА

Влияние состава на вязкость было исследовано Е. Грейнером (E. Greiner)¹ на простых силикатных сплавах. Вязкость силиката натрия Na_2SiO_3 повышается при прибавлении силиката закиси железа FeSiO_3 , силиката марганца MnSiO_3 , силиката окиси железа $\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3$, силиката магния MgSiO_3 , силиката кальция CaSiO_3 и силиката алюминия $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$, причем каждый член этого ряда увеличивает вязкость сильнее предыдущего. Смесь силиката калия с избытком кремнезема гораздо вязче, чем соответствующая натриевая смесь. Вязкость сплава, состав которого выражается формулой: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{SiO}_2$, уменьшается при прибавлении следующих окислов: закиси железа FeO , закиси марганца MnO , окиси железа Fe_2O_3 и окиси магния MgO , причем эти вещества расположены в порядке возрастания разжижающего действия. Прибавление окиси кальция CaO и окиси алюминия Al_2O_3 увеличивает вязкость этого сплава.

Везли² определил при помощи разработанного им метода (см. выше) относительную вязкость ряда стекол с систематически изменяющимся составом. Для окиси натрия он находит общезвестное из практики сильно понижающее вязкость действие, которое почти точно пропорционально количеству прибавленной окиси натрия. Окись калия также вызывает разжижение, но действие ее приблизительно вдвое слабее, чем действие окиси натрия, если сравнить одинаковые весовые количества. Прибавление CaO увеличивает вязкость, но лишь до известного предела, за которым начинается сильно сказываться уменьшение содержания кремнезема, вызываемое ростом содержания CaO ; это уменьшение выравнивает возрастание вязкости, производимое окисью кальция. Опираясь на рассуждение Таммана (см. стр. 80), Везли выводит также простое выражение для температурной зависимости. Он строит треугольник со сторонами, равными температурному интервалу α и соответствующему приросту вязко-

¹ Diss. Jena, 1907; Rev. N. Jahrb. f. Min., 11, 152, 1908.

² Sprechsaal, 44, 441, 1911.

сти ν , тогда отношение $\alpha : \nu$, или, что то же, $\Delta t : \Delta \eta$ равняется тангенсу угла наклона α кривой вязкости. Таким образом $\lg \alpha$ является мерой «долготы» стекла (см. стр. 80). Чем больше $\lg \alpha$, тем «более долгим» является стекло, тем больше промежутков времени, в течение которого стекло способно обрабатываться. Na_2O делает стекло «более долгим»; также, в меньшей степени, «поротит» стекло $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO}$.

Тэрнер (Turner)¹ на основании предпринятых им опытов над бутылочным стеклом приходит к следующему выводу относительно влияния отдельных окислов на изменение вязкости с изменением состава. Окись натрия понижает вязкость и уменьшает скорость затвердевания; окись калия действует так же, но при равных количествах действие ее слабее, чем окиси натрия. Окись кальция делает стекло при относительно низких температурах менее, при высоких — более жидким; скорость затвердевания она повышает. Окись магния действует подобно извести, но не так сильно. Окись алюминия понижает температуру размягчения. Вязкость однако не так высока, как вызванная известью и кремнеземом. Этот последний придает сплаву высокую степень вязкости, которая лишь медленно изменяется.

Полный обзор вязкости известково-натриево-кремнеземных стекол дает исследование Уошборна и Шельтона², произведенное по методу Маргулеса (см. стр. 83). Путем смещения в различных отношениях трех предельных стекол:

SiO_2	Na_2O	CaO_2
47,6	51,8	—
82,3	17,3	—
62,7	14,3	22,6

они сплавляли 17 образцов различного состава и охватили таким образом широкую область технических стекол этого рода. При относительно большом числе разных температур в интервале между 750 и 1500° была определена вязкость этих стекол и выражена в абсолютных единицах. Так как вязкость η чрезвычайно сильно меняется при изменении температуры, то для графического изображения пришлось воспользоваться логарифмом этой величины ($\log \eta$). Кривая, начерченная для каждого стекла таким образом, что величины $\log \eta$ нанесены на абсциссе, а температуры — на ординате, позволяет определить значение $\log \eta$ для любой температуры. Благодаря этому для любой данной температуры могут быть указаны вязкости всех исследованных стекол. Полученные значения служат для построения пространственной модели, на которой состав стекла определяется точкой в треугольной системе координат (см. стр. 86), образующей основную плоскость. Вязкость же стекла данного состава изображается соответственной длиной перпендикуляром,

¹ J. Soc. Glass Techn. 3, 37, 1919.

² University of Illinois Bulletin, 21, ноябрь, 33, Bulletin № 140, 1924.

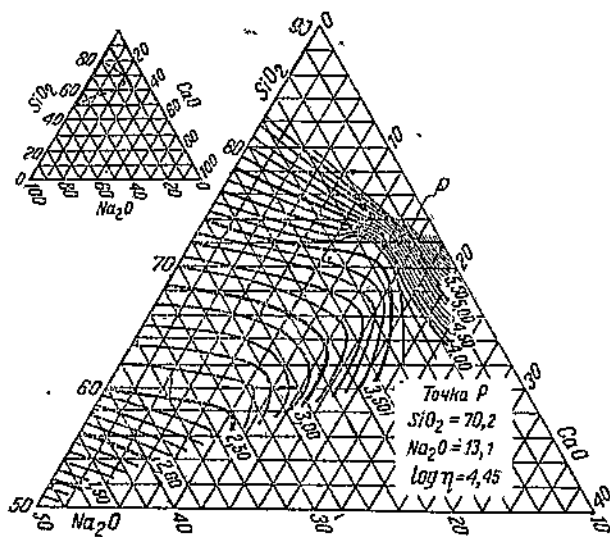


Рис. 50

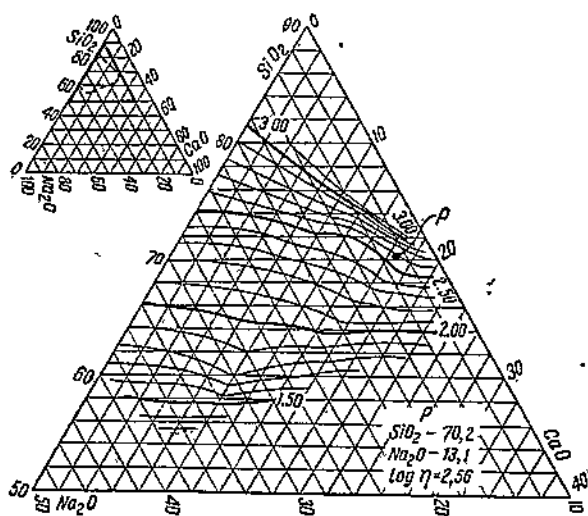


Рис. 51

восстановленным в этой точке к основной плоскости. Параллельно этой последней на определенных расстояниях друг от друга расположены плоскости, пересекающие поверхность пространственной модели по линиям, связующим точки одинаковой вязкости. Эти линии одинаковой вязкости, называемые Log-изокомами, проектируются затем на основную плоскость; таким образом мы прямо находим на этой последней те точки, которые соответствуют составам стекол с одинаковой вязкостью; эти точки связаны Log-изокомами. Такие группы изоком приведены в цитируемой работе для температур в 900, 1 000, 1 100, 1 200, 1 300, 1 400 и 1 500°. Рис. 50 и 51¹ изображают группы изоком, соответствующие 1100 и 1300°¹. Эти группы кривых позволяют определить вязкость любого известково-натриевого стекла, лежащего в исследованной области, при любой температуре от 800 до 1500°. Для этого ищут на всех таблицах кривых точки, отвечающие составу искомого стекла, и определяют соответственные значения $\log \eta$. Нанеся эти значения на кривую $\log \eta - t$ мы можем определить величину $\log \eta$ также и для любой лежащей между найденными из таблицы точками температуры.

Антилогарифм найденной величины и есть вязкость η . Так например для отмеченной на рис. 50 и 51 точки Р (70,2% SiO_2 , 13,1% Na_2O и 16,7% CaO) получается $\log \eta = 2,25$ при 1365° С и $\log \eta = 5,25$ при 980° С. Следовательно $\eta = 180$ г/см · сек при 1365° и $\eta = 180\,000$ г/см · сек при 980° С. Таким образом при повышении температуры на 385° вязкость возрастает в 1000 раз. Для того чтобы представить себе значение этих чисел, укажем, что при комнатной температуре вязкость η воды равна 0,01, вязкость η взятого автором для сравнения сиропа № 1, содержащего 80% глюкозы, равна 3,7 и вязкость η сиропа № 2, содержащего 90% глюкозы, равна 35,6. Таким образом стекло Р близкое по своему составу к оконным стеклам, при 1365° лишь немного более вязко, чем густой сироп.

Рассматриваемая работа принадлежит к лучшим из существующих экспериментальных исследований стекла. Вполне исчерпать ее содержание возможно лишь путем сравнения с дальнейшими работами и практическими наблюдениями; только благодаря такому сравнению становится возможным сделать практические выводы.

Сами Уошборн и Шельтон никаких выводов не сделали. Из кривых не видно простой закономерной связи между составом и вязкостью. Бросается однако в глаза различие в характере картины для температур ниже и выше 1200° (приблизительно). При более высоких температурах перевешивает влияние кремнезема. При 1300° изокомы в значительной части области идут примерно параллельно кремнеземному основанию треугольника²

¹ В меньшем треугольнике указано положение в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ изученной ее части.

² Т. е. стороне $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}$; параллельные ей линии характеризуются постоянным содержанием SiO_2 . (Прим. перев.)

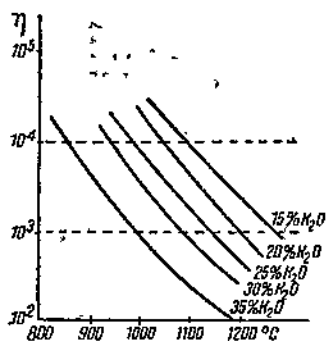


Рис. 52

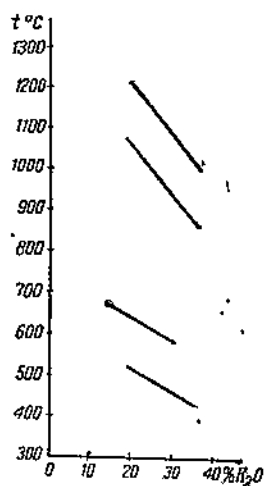


Рис. 53

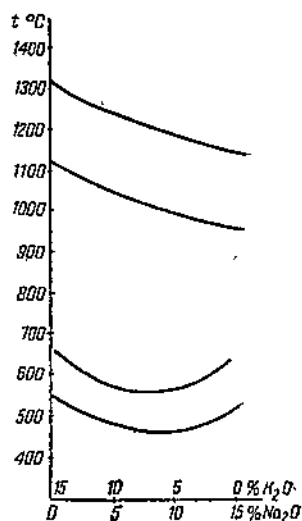


Рис. 54

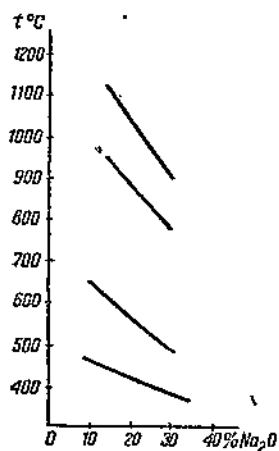


Рис. 55

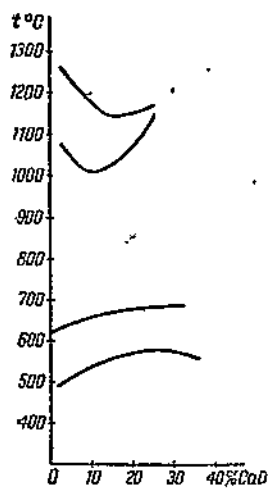


Рис. 56

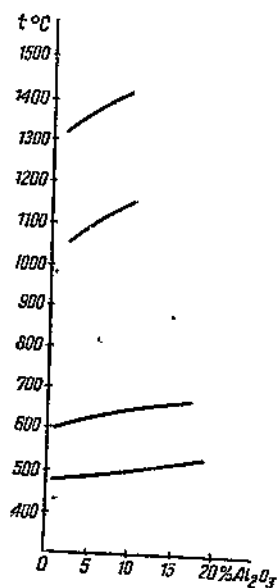


Рис. 57

Влияние отношения извести к окиси натрия отходит на второй план. При 1100° для стекол одинаковой вязкости наблюдается нечто вроде максимума содержания окиси кальция; за этим максимумом должно происходить очень сильное падение содержания кремнезема, если вязкость остается постоянной. Таким образом в этой части области перевешивает влияние извести, причем вязкость увеличивается. На участке, где расположены вершины кривых, ясно заметно также, что возрастание содержания кремнезема за счет извести при неизменном содержании окиси натрия обуславливает понижение вязкости. Итак, рассуждая строго, нельзя вообще говорить об определенном влиянии какого-нибудь окисла на вязкость стекла; напротив, необходимо принять во внимание, что это влияние изменяется вместе с температурой и тем отношением, в котором данный окисел находится к остальным составным частям.

Работа Уошборна и Шельтона¹ позволяет сделать еще один важный вывод, а именно о влиянии окиси алюминия. Путем сплавления с 5% Al_2O_3 стекло состава: 72,25% SiO_2 , 13,93% Na_2O , 0,05% Fe_2O_3 , 0,76% Al_2O_3 , 12,06% CaO и 0,20% MgO было доведено до общего содержания глинозема в 6%. Эта прибавка производит между 960 и 1300° очень сильное повышение вязкости, достигающее максимума при 1100° . При этой температуре η возрастает с 4000 до 8000 пуаз. Выше и ниже 1100° различие уменьшается и при 960° вязкости бедного глиноземом стекла и стекла, содержащего 6% Al_2O_3 , делаются равными. Ниже этой температуры последнее стекло имеет даже меньшую вязкость.

Далее мы имеем обширную работу Гельгофа и Томаса², изучивших влияние на вязкость стекла замены кремнекислоты различными окислами. Исследование ими было проведено при различных температурах. На основании полученных результатов построены кривые изменения вязкости с температурой и влияния замены кремнекислоты изучаемым окислом. На рис. 52—63 приводятся изокомы, полученные при основном стекле состава: 82% SiO_2 и 18% Na_2O .

Из приводимых на рис. 52, 53 и 54 кривых видно, что замена кремнекислоты окисью калия приводит к резкому понижению вязкости, или, что то же самое, к снижению температуры варки, выработки и отжига. Влияние окиси калия сильнее при высоких температурах, чем при низких.

Из рис. 55 видно резкое снижение вязкости при всех температурах, возрастающее по мере увеличения процента натрия, заменяющего кремнекислоту. Так же как и в случае введения в стекло окиси калия, влияние окиси натрия больше при высоких температурах.

Влияние окиси кальция на вязкость стекломассы несколько своеобразное (рис. 56). Введение окиси кальция в количестве

¹ Loc. cit.

² G. Gehlhoff u. M. Thomas, Ztschr. f. techn. Phys., 7, 260, 1926.

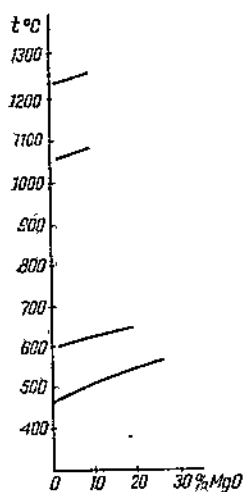


Рис. 58

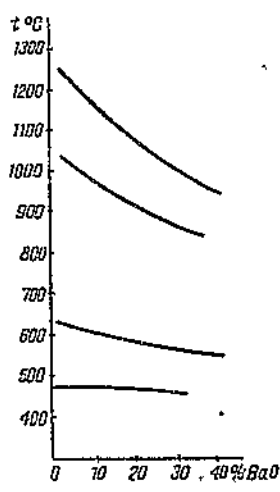


Рис. 59

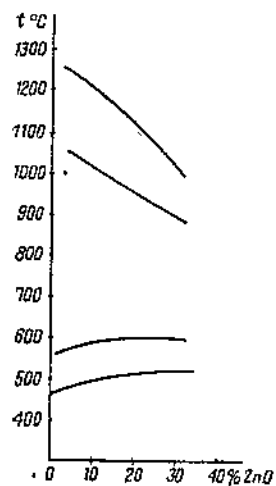


Рис. 60

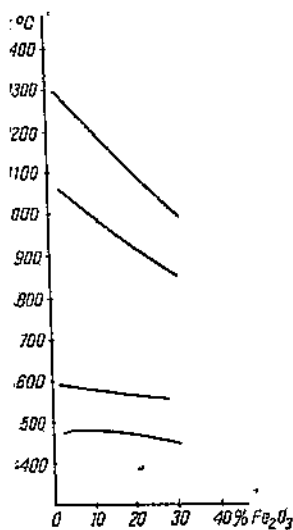


Рис. 61

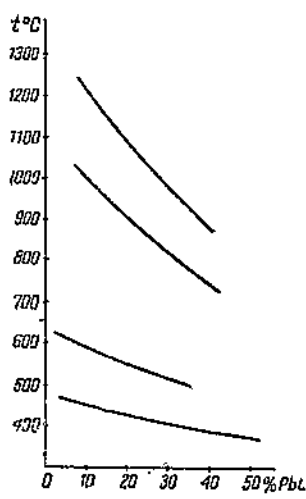


Рис. 62

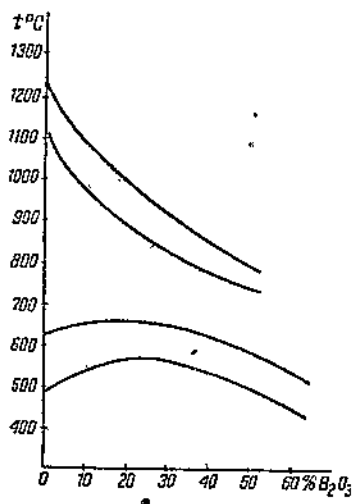


Рис. 63

до 15% резко снижает вязкость стекломассы, при дальнейшем же замещении кремнекислоты внутреннее трение снова начинает столь же резко возрастать. Особенно резко это проявляется при температурах 1000—1200° С. Необходимо отметить, что введение окиси кальция в стекло вместо кремнекислоты в количестве до 15% увеличивает короткость стекла.

Из рис. 57 видно влияние окиси алюминия на вязкость стекла того же основного состава. В отличие от других окислов окись алюминия повышает вязкость стекломассы при всех изученных температурах. В этом отношении она может быть сопоставлена лишь с окисью магния, влияние которой на вязкость представлено на рис. 58. Введение окисей магния и алюминия, вызывая резкое увеличение вязкости, столь же резко снижает скорость кристаллизации стекломассы и, как уже было указано выше, улучшает технические свойства стекла.

На рис. 59 представлено влияние окиси бария на вязкость стекломассы. Как видно из рисунка, введение окиси бария сильно понижает как температуру варки, так и температуру выработки стекла. Необходимо отметить, что с увеличением количества введенной окиси бария стекла становятся более короткими. Особенно сильно в этом направлении кроме окиси кальция влияет введение вместо кремнекислоты окиси цинка.

Из рис. 60 видно, что если введение окиси цинка резко снижает вязкость стекломассы при высокой температуре, то точки размягчения и трансформации сдвигаются к более высокой температуре, т. е. вязкость при низких температурах увеличивается. Все это и вызывает то явление, которое мы называем короткостью стекла.

Окись железа влияет при замене кремнекислоты, как видно из рис. 61, в сторону понижения вязкости при всех температурах.

Введение окиси свинца при любых температурах вызывает уменьшение вязкости. Подобное снижение вязкости вместе с возможностью введения громадных количеств окиси свинца в стекло позволяет получать легко растекающиеся глазури и эмали. Это видно очень ясно из рис. 62.

Наконец на рис. 63 представлены кривые влияния замены кремнекислоты борным ангидридом. Из рисунка видно, что введение B_2O_3 вызывает чрезвычайно сильное понижение вязкости. Это наблюдается главным образом при высоких температурах, так как точка размягчения стекол при введении борного ангидрида несколько сдвигается к более высоким температурам. При введении в стекло большого количества борного ангидрида понижение вязкости наблюдается уже при всех температурах.

На основании своих многочисленных опытов Гельгоф и Томас вычислили коэффициенты влияния различных окислов, замещающих 1% кремнекислоты при различных их количествах в стекле. Эти коэффициенты ими выведены для вязкостей в 10^3 , 10^4 , $10^{3.5}$ и 10^{13} пуаз.

В табл. 19 и 20 мы приводим значения коэффициентов для вязкостей в 10^3 и 10^4 пуаз, относя остальные данные к следующей главе. Необходимо отметить, что вязкости в 10^3 пуаз соответствует процесс варки стекла, а в 10^4 пуаз — процесс выработки.

Таблица 19

$\eta = 10^3$ пуаз

Окисел	0—5%	5—10%	10—15%	15—20%	20—25%	25—30%	30—35%	35—40%	40—50%
Na ₂ O	—	—	—	—	—14,8	—14,8	—14,8	—	—
K ₂ O	—	—	—	—	—14	—14	—14	—	—
MgO	Неизвестны		—	—	—	—	—	—	—
CaO	(—10,4)	—8,0	—5,2	—1,2	+2,0	—	—	—	—
ZnO	(—5,4)	—6,0	—7,6	—9,2	—10,4	—11,2	—	—	—
BaO	—12,5	—10,4	—9,2	—8,6	—8,0	—8,0	—8,0	—8,0	—
PbO	—11,4	—11,4	—11,4	—11,4	—11,4	—11,4	—11,6	—11,6	—12,8
B ₂ O ₃	—11,8	—11,6	—10,4	—9,6	—8,0	—8,0	—6,8	—6,8	—5,6
Al ₂ O ₃	+12,8	+12,8	—	—	—	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	—10,2	—10,2	—10,2	—10,2	—10,2	—10,2	—	—	—

Таблица 20

$\eta = 10^4$ пуаз

Окисел	0—5%	5—10%	10—15%	15—20%	20—25%	25—30%	30—35%	35—40%	40—50%
Na ₂ O	—	—	—	—13	—13	—13	—	—	—
K ₂ O	—	—	—	—12	—12	—12	—12	—	—
MgO	Неизвестны		—	—	—	—	—	—	—
CaO	(—11,2)	—7,0	+1,2	+10,4	+17	—	—	—	—
ZnO	(—4,0)	—4,8	—5,6	—6,4	—7,0	—7,6	—	—	—
BaO	—9,6	—7,6	—6,4	—5,6	—5,0	—4,8	—4,8	—	—
PbO	—8,6	—8,6	—8,6	—8,6	—8,6	—8,6	—8,6	—8,6	—8,6
B ₂ O ₃	—13,2	—12	—10	—8,8	—7,2	—7,2	—5,6	—5,6	—4,4
Al ₂ O ₃	+10	+10	—	—	—	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	+7,4	—7,4	—7,4	—7,4	—7,4	—7,4	—	—	—

Обширное исследование влияния на вязкость добавок различных окислов к обычному стеклу Фурко при различных температурах произведено П. Э. Франком¹. Он имел в качестве основного материала два близких состава стекла, к которым прибавлял по 3% различных окислов. Приводим в табл. 21 полученные результаты.

Из вышеприведенных цифр видно, что наибольшее влияние в сторону увеличения вязкости оказывают окись алюминия и кремнекислота; несколько меньше увеличивают вязкость окиси магния, циркония и кальция. Остальные щелочноземельные

¹ П. Э. Франк, Труды VI Менделеевского съезда.

Таблица 21

Состав стекла	Вязкость при температуре стекла (в °C)			
	1400	1300	1200	1100
Фурко I	110	205	1 490	3 900
" +3% ZnO	107	252	1 400	3 200
" +3% BaO	80	220	1 200	3 300
" +3% Na ₂ O	77	190	1 340	3 400
" +3% K ₂ O	72	160	1 050	3 000
" +3% B ₂ O ₃	45	97	265	2 000
Фурко II	100	175	990	3 200
" +3% PbO	85	167	920	3 000
" +3% MgO	102	265	1 150	3 600
" +3% CaO	100	205	1 290	3 500
" +3% ZrO ₂	117	215	1 200	3 500
" +3% Al ₂ O ₃	215	690	2 560	4 400
" +3% SiO ₂	197	700	2 700	4 500

окислы несколько понижают вязкость. Среди всех добавок выделяется борный ангидрид, исключительно резко снижающий вязкость стекломассы при температурах выше 1100° С. Уменьшение вязкости при 1200° С достигает 83% при 3%-ной добавке B₂O₃.

Вся работа была проведена в вискозиметре, работающем по принципу крутильных весов. Чрезвычайно важно было изучить влияние замены в основных технических стеклах окиси натрия другими окислами. Подобное исследование проведено А. П. Заком¹ по отношению к стеклам типа Фурко. Изучалось изменение вязкости при замене от 1 до 4% окиси натрия окислами алюминия, магния, бария, стронция и борным ангидридом. На рис. 64 и 65 приведены кривые равных вязкостей (изокоты) и вязкости при равных температурах (изотермы) в зависимости от состава. Из рисунков видно, что максимальное увеличение вязкости наблюдается в случае введения Al₂O₃. Замена окиси натрия окисью магния также вызывает довольно сильное увеличение вязкости. Введение в стекло щелочноземельных окислов повышает вязкость в значительно меньшей по сравнению с Al₂O₃ и MgO степени. Борный ангидрид, будучи прибавлен в количестве до 2,5%, резко понижает вязкость стекломассы. При дальнейшем увеличении содержания B₂O₃ вязкость начинает резко увеличиваться.

Указанными работами исчерпываются систематические исследования о влиянии на вязкость отдельных веществ. Необходимо лишь указать на те некоторые низкие величины вязкости чистого борного ангидрида, которые были установлены Арендтом (см. стр. 82): приблизительно 40 пуаз

¹ „Новейшие работы по физико-химии стекла“, 105, 1936.

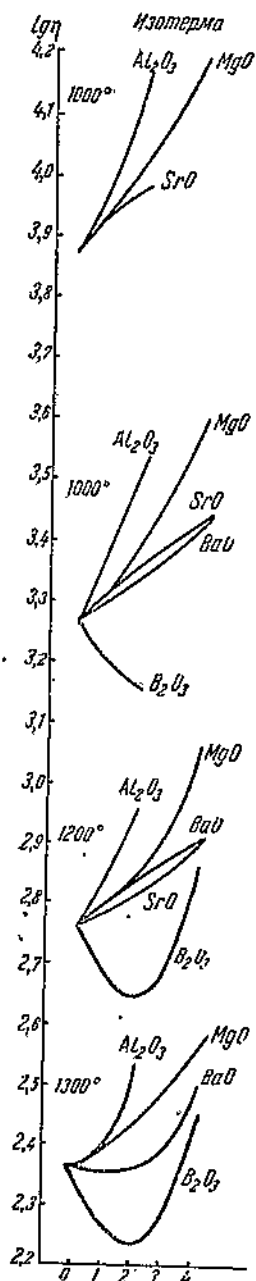


Рис. 64

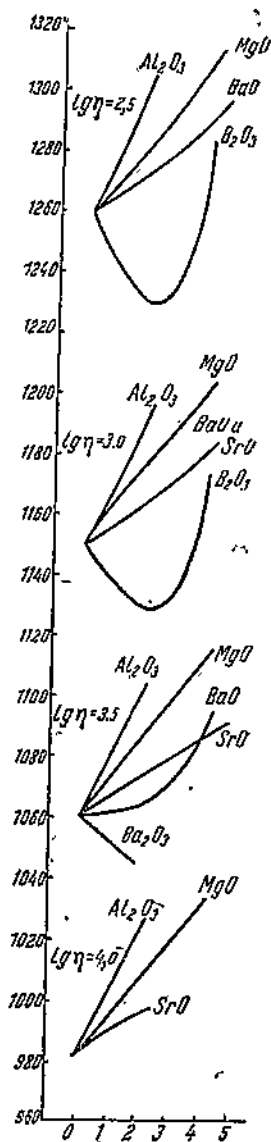


Рис. 65

при 1000° ; этот результат объясняет эмпирически установленный факт, что борный ангидрид сильно понижает вязкость.

Замечательные соображения высказал Фринк (Frink)¹ относительно связи между вязкостью обрабатываемого стекла и теми явлениями, которые встречаются в производстве, главным образом при формовке стекла. Нужно отметить, что в его воззрениях уделено слишком много внимания вязкости, тогда как другие важные свойства, как например поверхностное натяжение, остаются совершенно без внимания.

Другое важное исследование вязкости стекла принадлежит С. Инглишу (S. English)².

Температуры размягчения и текучести (оплывания) определялись Цшиммером при помощи маленьких пирамид, применяемых аналогично конусам Зегера. Этим методом он определил температуры размягчения большого числа стекол, причем были установлены температуры, лежащие между 665 и 865° . Грене (Grenet) употреблял маленькие призмы и принимал за температуру размягчения ту температуру, при которой происходило спадение призмы до половины своей первоначальной высоты. Этим способом он нашел для бутылочного стекла 860° , для зеркального стекла из Сен-Гобен (St. Gobain) 800° и борного ангидрида 430° .

Температуры, при которых размягчение стекла становится очевидным, имеют особенное значение для отжига, так как при отжиге отформованных изделий каленица не должна достигать этой температуры. Вейдерт и Берндт (Weidert u. Berndt)³ поместили в кизельгур (инфузорная земля) кубик со стороной в 25 мм таким образом, чтобы диагональная плоскость была расположена вертикально. Та температура, при которой на полированных гранях кубика обнаруживались первые признаки остающейся приплюснутости, обозначается как температура деформации. Цшиммер⁴ кладет одну на другую две плоско пришлифованных и полированных пластинки и называет температурой слияния ту температуру, при которой соприкасающиеся поверхности начинают сплавляться друг с другом. При этой температуре сплавившееся место представляется в отраженном свете, как более темное, окруженное интерференционными кольцами пятно. Так как температура слияния зависит от времени, то для практических целей нагревают испытуемые стекла в течение 30 мин. при определенной температуре (относительная точка слияния). Применяя же различные продолжительности нагревания, находят путем экстраполяции температуру, соответствующую бесконечно долгому времени (абсолютная точка слияния). Относительная температура слияния лежит в среднем приблизительно на 30° выше, чем выше-

¹ Sprechsaal, 42, 611, 1911.

² J. Glass. Techn. 8, 205, 1924.

³ Ztschr. f. techn. Phys., I. 51, 1920.

⁴ Silikat Ztschr. 2, 129, 1914.

упомянутая температура деформации Вейдerta и Берндта. Вейдерт и Берндт¹ обозначают как температуру текучести (оплывания) ту температуру, при которой установленный таким же образом, как для определения деформации, кубик настолько оплывает, что первоначальные его ребра становятся неузнаваемыми.

Согласно новейшим работам в этой области Таммана², Бергера и Зака, установлено, что температуре появления хрупких свойств в стекле соответствует постоянная вязкость, равная 10^{15} пуаз. Ими установлено постоянное значение вязкости для точки деформации стекла равное 10^{15} по Заку³ или $10^{8.6}$ — по Бергеру. Этим самым вводятся строго определенные границы для областей размягчения стекла и указывается на рациональные методы определения температур размягчения и текучести. Температура трансформации определяется наиболее точно и просто по резкому изменению коэффициента расширения стекла при нагревании. Температура размягчения определяется как температура, при которой впервые наблюдается деформация тонкого образца стекла под небольшой нагрузкой. Обе эти точки можно также определить с помощью вискозиметра Инглиша, вкратце описанного выше. По этому же методу работал Шаллер. Температуры, при которых вязкость станет равной 10^{15} и $10^{8.6}$ пуаз, соответственно будут температурами трансформации и размягчения.

Деформация под нагрузкой изучалась Шаллером на тонких стеклянных нитях путем измерения скорости, с которой эти нити удлиняются в размягченном состоянии под влиянием растягивающего груза. Нагревание производится в электрической цилиндрической печи диаметром в 50 мм и высотой в 60 мм. Сверху и снизу печь закрыта шамотовыми пластинками, имеющими посредине отверстия для введения термоэлемента и стеклянной нити. Печь медленно нагревают, ежеминутно наблюдая температуру и удлинение нити (последнее — при помощи зрительной трубы); наблюденные значения наносят в системе координат и устанавливают таким образом температуру, при которой нить удлинилась на 1 мм/мин. Нить отягощают грузом в 1, 10, 100 и 1000 г. Температура, отвечающая скорости вытягивания 1 мм/мин и полученная при нагрузке в 10 г, называется 10-граммовой вязкостью и т. д. Таким образом были получены величины, приведенные в табл. 22.

Из приведенных выше кривых изменения вязкости стекло-массы в зависимости от состава, полученных Гельгофом и Томасом, видно влияние отдельных окислов на температуры трансформации и размягчения (напомним, что авторы замещали кремнекислоту различными окислами).

¹ Ztschr. f. techn. Phys., 1, 121. 1920.

² Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch., 162, 1—16, 1927.

³ „Труды Института стекла“, 1930.

Таблица 22

Сорт стекла	Температура равных вязкостей при нагрузке (в 2)			
	1	10	100	1000
Тюрингенское свинцовое стекло из Гунделяха . . .	577	530	490	450
Иенское нормальное стекло 16 ^{III}	685	638	601	562
боросиликатное стекло для термометров 59 ^{III}	733	679	645	615
Иенское стекло для трубок для сжигания 277 ^{III} . .	847	794	747	697

Из рис. 54 и 55 видно резкое понижение температуры трансформации T_g и размягчения T_f при введении в стекломассу окисей натрия и калия. Особенно резкое понижение наблюдается по отношению к T_f .

Подобным же образом влияют окиси бария, железа и свинца (рис. 59, 61 и 62); правда, снижение температур T_g и T_f в последнем случае значительно меньшее. Увеличение содержания в стекле окисей кальция, алюминия, цинка и магния влечет за собой некоторое повышение как температуры трансформации; так и T_f (рис. 56, 57, 58 и 60). Довольно своеобразно сказывается влияние B_2O_3 . При замене кремнекислоты борным ангидридом в количестве до 20% наблюдается повышение T_g и T_f ; если же продолжать увеличивать количество B_2O_3 в стекле, то обе эти температуры опять начинают снижаться (рис. 63).

Приводим коэффициенты влияния замены 1% SiO_2 одним процентом другого окисла на температуру размягчения $T_f=10^{8,6}$ и температуру трансформации $T_g=10^{13}$ пуаз (табл. 23 и 24).

Таблица 23

 $\eta = 10^{8,6}$ пуаз

Окисел	0—5%	5—10%	10—15%	15—20%	20—25%	25—30%	30—35%	35—40%	40—50%	50—60%
Na_2O	—	—	-7,1	-7,1	-7,1	-7,1	—	—	—	—
K_2O	—	—	—	-5,7	-5,7	-5,7	—	—	—	—
MgO	+2,4	+2,4	+2,4	+2,4	—	—	—	—	—	—
CaO	+3,2	+2,4	+1,8	+1,2	+1,0	+0,4	—	—	—	—
ZnO	+2,5	+2,5	+2,0	+1,4	+0	—	—	—	—	—
BaO	-1,9	-1,9	-1,9	-1,9	-1,9	-1,9	-1,9	-1,9	—	—
PbO	-3,8	-3,8	-3,8	-3,8	-3,8	-3,8	-3,8	-3,8	—	—
B_2O_3	+4,0	+2,2	+1,0	+0,4	-1	-1	-3	-3,8	-3,8	-4
Al_2O_3	+4,5	+4,5	+4,5	—	—	—	—	—	—	—
Fe_2O_3	-1,5	-1,5	-1,5	-1,5	-1,5	-1,5	—	—	—	—

$\eta = 10^{18}$ пауз

Окисел	0—5%	5—10%	10—15%	15—20%	20—25%	25—30%	30—35%	35—40%	40—50%	50—60%
Na_2O . .	—	—	—4	—4	—4	—4	—4	—	—	—
K_2O . .	—	—	—	—3	—3	—3	—	—	—	—
MgO . .	+3,5	+3,5	+3,5	+3,5	+3,5	+3,5	—	—	—	—
CaO . .	+7,8	+6,6	+4,2	+1,8	+0,4	+0	—	—	—	—
ZnO . .	+2,4	+2,4	+2,4	+1,8	+1,2	+0,4	+0	—	—	—
BaO . .	+1,4	+0	—0,2	—0,9	—1,1	—1,6	—2	—2,6	—	—
PbO . .	—0,8	—1,4	—1,8	—2,4	—2,6	—2,8	—3,0	—3,1	—3,1	—
B_2O_3 . .	+8,2	+4,8	+2,6	+0,4	—1,5	—1,5	—2,6	—2,6	—2,8	—3,1
Al_2O_3 . .	+3	+3	+3	+3	—	—	—	—	—	—
Fe_2O_3 . .	+0	+0	—0,6	—1,7	—2,2	—2,8	—	—	—	—

4. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Все жидкости, предоставленные самим себе, стремятся принять шарообразную форму или же по крайней мере сократить насколько возможно свою поверхность. Причина этого явления

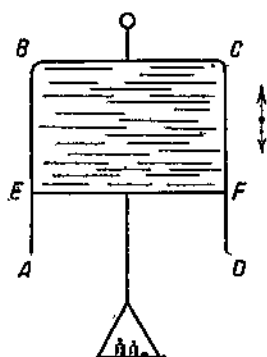


Рис. 66.

состоит в том, что на поверхности, которой жидкость соприкасается с окружающей фазой, например воздухом, существуют силы, действующие таким образом, как если бы поверхностный слой был растянут упругой перепонкой, стремящейся стянуться. Эти силы мы называем поверхностным натяжением. Если дать жидкости очень медленно вытекать из узкой тонкостенной трубки, то образуется постепенно увеличивающаяся капля. Жидкость держится поверхностным натяжением, точно висит в маленьком, прикрепленном к концу трубки мешочке. Капля падает, как только поверхностное натяжение окажется более не в силах выдерживать ее вес. Таким образом вес капли указывает нам на силу поверхностного натяжения. Однако этот путь мало пригоден как метод измерения (метод веса капли).

Нагляднее следующий опыт (рис. 66). На подвешенной проволочной дужке ABCD мы получаем жидкую пленку; лучше всего это удастся сделать с мыльной водой. Эту жидкую пленку заставляем поддерживать проволоку EF, к которой привешивается легкая весовая чашечка; последняя позволяет нам менять нагрузку проволоки. Оказывается, что существует некоторый предельный груз, дающий возможность довольно сильно растянуть пленку. Уменьшение этой нагрузки позволяет пленке сокращаться, а перегрузка разрывает ее. Таким образом

этот предельный груз уравнивает тянущее вверх поверхностное натяжение, будучи притом равен удвоенной величине последнего, так как в данном случае действуют обе поверхности пленки: и передняя и задняя. Поверхностное натяжение действует на длине EF . Размер его будет следовательно сила/длина, а единица в абсолютной системе мер — *дина/см*.

Действия поверхностного натяжения чрезвычайно многосторонни, а потому очень разнообразны и методы его измерения. Однако лишь немногие из них пригодны для исследований стекла. В двух случаях¹ применялся вышеуказанный метод веса капли, но при нем крайне трудно выполнить основное условие — сохранить строго определенным то сечение, которое поддерживает отрывающуюся каплю, или, что то же, избежать наружного смачивания подводящей жидкостью трубки. Едва ли поэтому возможно достигнуть с этим методом точных измерений; для получения же сравнительных величин он очень удобен.

Тщательно изучившие проблему Уошборн и Либман (см. ниже) избрали метод погружения цилиндра, родственный методу прилипания пластинок и колец. Если приближать к поверхности жидкости строго горизонтальное нижнее основание цилиндра вплоть до погружения его в жидкость, то в момент погружения возникает сила, увлекающая цилиндр вниз. Поверхностное натяжение действует вдвойне — изнутри и снаружи вдоль окружности основания цилиндра*. В противоположном направлении действует вес вытесненной погруженным цилиндром жидкости. Сила, измеренная при помощи очень чувствительного динамометра, представляет собой разность этих двух действий. Из измеренных величин можно вычислить поверхностное натяжение в *дина/см*.

Теперь возникает вопрос: как же проявляется поверхностное натяжение при работе со стеклом? Основным фактором является постоянное стремление поверхностного натяжения сделать свободную поверхность наименьшей, придать жидкости, если возможно, форму шара, который, как известно, имеет при данной массе наименьшую поверхность. Простейший случай: мы обрезаем стеклянную палочку; она имеет теперь острые, режущие края. Нагреваем ее на лампе, и, как только стекло начинает размягчаться, края палочки округляются, — начинает появляться постоянное действующее поверхностное натяжение. Вначале стекло еще слишком вязко, но по мере того, как оно размягчается и приобретает меньшее внутреннее трение, поверхностный слой стягивается в шар и соответственным образом сдавливает содержимое.

Необходимо подчеркнуть, что между вязкостью и поверхностным натяжением нет никакой связи. Вязкость жидкости может проявиться лишь при движении ее, так как является динамическим свойством жидкости. Поверхностное же натяжение, напротив, является свойством чисто статическим и действует на поверхности всегда. Противопоставление поверхностного натяжения вязкости не

¹ Tillotson, а также Griffith, подробности см. ниже.

* Цилиндр полый.

имеет смысла, так как оба эти свойства противоположны по своей природе. Оплавление стекла произойдет тогда, когда внутреннее трение жидкости станет небольшим и силы поверхностного натяжения смогут вызвать быструю деформацию. В этом последнем случае произойдет работа уменьшения свободной поверхности за счет уменьшения поверхностной энергии стекломассы.

Приведенный пример может дать повод предположить, что, возможно, высокое поверхностное натяжение является идеалом, к которому следовало бы стремиться. Это неверно. При изготовлении прессованием граненого изделия вязкость должна быть достаточно низкой, чтобы стекло могло заполнить форму. В этом случае поверхность имеет резко выступающие углы, т. е. является формой, совершенно противоречащей стремлению поверхностного натяжения. Чем больше поверхностное натяжение стекла, тем больше будет последнее сопротивляться заполнению сложной поверхностной формы: острые ребра не будут заполняться или будут округляться при вынимании из формы. Стекло же с меньшим поверхностным натяжением будет легко заполнять углы и ребра формы и обнаруживать лишь незначительное стремление изменять полученную поверхность. И действительно, мягкие стекла для прессования имеют наиболее низкие поверхностные натяжения (см. стр. 102).

Поверхностное натяжение сильно сказывается также и при вытягивании стеклянных палочек, трубочек и цилиндров по способу Любберса, оконного стекла по методам Фурко и Кольбэрна: оно вызывает стягивание поперечного сечения.

Выдувание стекла, особенно же изготовление шаров и полых предметов с тончайшими стенками, является самым поразительным явлением техники и ремесла. Едва ли нечто подобное по красоте возможно получить на других веществах: только мыльные пузыри не уступают произведениям стеклоделов. Мыльный пузырь состоит из тонкой жидкой пленки, поверхность которой огромна по сравнению с массой. Это возможно лишь при низком поверхностном натяжении последней, и действительно, мыло уменьшает поверхностное натяжение воды. Устойчивость же мыльного пузыря обуславливается вязкостью, которая возрастает при прибавлении мыла. Если же прибавить сахара или глицерина, то вязкость еще более увеличивается и пленки делаются устойчивее. Последнему содействует также и то обстоятельство, что эти вещества понижают испарение.

Нужно заметить, что у чистых жидкостей низкое поверхностное натяжение не благоприятствует образованию больших, сильно развитых по сравнению с массой поверхностей. Образование устойчивых пленок возможно не на чистых жидкостях с низким поверхностным натяжением, а на жидкостях, которые сами по себе (т. е. в чистом состоянии) имеют высокое поверхностное натяжение, способное однако понижаться при растворении в жидкости небольших количеств других веществ. Для такого действия необходимы чрезвычайно малые

количества прибавляемого вещества, которые одновременно повышают прочность пленки. Так например Фрейндлих (Freundlich)¹ вычислил, что для получения прочной пленки с поверхностью в 1 см^2 достаточно прибавить к воде $3 \text{ с. } 10^{-7} \text{ г}$ (т. е. одну десятиллионную часть трех граммов) пептона.

Нужно однако затем принять во внимание, что понижение поверхностного натяжения происходит вследствие обогащения поверхности растворенными составными частями, скопляющимися здесь в более высокой концентрации, нежели внутри жидкости (адсорбция). Так как для этого процесса необходимо хотя и короткое, но все же заметное время, то свежесформированные поверхности будут в момент образования иметь другое и притом, вообще говоря, более высокое поверхностное натяжение (I), чем более старые, у которых уже установилось равновесие с раствором (II). Поверхностное натяжение I называют динамическим, а II — статическим.

Приведем лишь немногие цифры² для γ при комнатной температуре:

				Поверхностное натяжение γ в дина/см	
				Статическое	Динамическое
Вода	.	.	.	75	75
Раствор олеата натрия	0,025	.	.	55	79
"	"	"	0,25	26	79
"	"	"	1,25	26	62
"	"	"	2,5	26	68

Перенесение всех этих явлений на стекло представляется чрезвычайно затруднительным. Тем не менее мы привели их, имея в виду использовать при дальнейшем исследовании этой важной части вопроса. Прежде всего в сравнении с жидкостями, на которых изучены описанные явления, стекло представляется в высшей степени сложной системой. Едва ли можно заходить так далеко и ставить стекло в параллель к дисперсным системам, как это сделал Траверс (Travers)³. Такие системы (гель и золь) не однородны, не пусты оптически. Стекло же, напротив, если отвлечься от искусственно вызванных или по ошибке появившихся выделений, представляет собой однородную фазу без характерных для дисперсной системы внутренних фазных границ. Более того: можно принять, что, несмотря на существование в стекле значительных концентраций многих компонентов, в нем устанавливается одно общее поверхностное натяжение, почти аддитивно слагающееся из поверхностных натяжений отдельных составных частей. Это поверхностное натяжение может быть изменено, а именно понижено незначительными количествами растворенных веществ. Последнее относится главным образом не к собственно составным частям стекла, а к веществам, лишь мало растворимым в стекле и находящимся в нем только в небольших количествах, как например сульфат, поваренная соль, мышьяковокислый натрий. Тот факт, что стекло, сваренное из сульфатной смеси, ведет себя при обработке иначе, чем содовое стекло того же состава, является непосред-

¹ Freundlich, Kappilarchemie, Aufl. 1, S. 303.

² Rayleigh, Proc. Roy. Soc., 47, 281, 1890.

³ Koll. Ztschr., 28, 219, 1921.

ственно непонятным. Необъяснимо также сильное влияние на вязкость ничтожных количеств вещества, как это принимает Фринк¹, если только не возвращаться к выше уже отвергнутому допущению дисперсной двухфазной системы. (Ср. разжижение глины при прибавлении щелочей.) Но как раз для поверхностного натяжения и является типичным влияние ничтожных загрязнений, а с другой стороны, почти во всех технических случаях обработка стекольного сплава представляется не чем иным, как созданием поверхностей; по отношению к массе эти поверхности чрезвычайно развиты и в жидком состоянии очень далеки от того равновесия, достичь которого стремится поверхностное натяжение. Таким образом нет ничего невероятного в предположении, что действие сульфата обуславливается его влиянием на поверхностное натяжение.

При будущих работах следовало бы также принимать во внимание, что различие между статическими и динамическими поверхностными натяжениями может иметь практическое значение. Всякая обработка стекольного сплава, пока она происходит, создает все новые и новые поверхности; поэтому в некоторых случаях динамическое поверхностное натяжение могло бы играть большую роль, чем статическое. Таким образом здесь перед нами лежит богатое поле для экспериментального исследования.

Что касается измерений поверхностного натяжения стекла, то заслуживают упоминания лишь три работы.

Тиллотсон (Tillotson)² работал по методу взвешивания капель (он плавил на паяльной лампе тонкие стеклянные палочки и определял вес падающих капель). Были исследованы только борные стекла, а именно содержащие Na_2O , PbO или BaO . Во всех случаях поверхностное натяжение сначала возрастает от прибавления B_2O_3 к основному окислу, а затем при избытке B_2O_3 вновь понижается. Температуры не определялись. Величины γ изменялись от 60 до 125 дина/см.

Гриффит (Griffith)³ исследовал стекло следующего состава: SiO_2 — 69,2%, Na_2O — 0,9%, K_2O — 12%, CaO — 4,5%, MnO — 0,9% и Al_2O_3 — 11,8% — и притом тоже по методу взвешивания капель. Он нашел:

При температуре (в °C)	1100	905	896	852	833	820	801	760	745
Поверхностное натяжение									
(в дина/см)	403	418	438	436	448	436	450	446	439

Полученные значения чрезвычайно высоки и очень мало зависят от температуры.

Уошборн и Либмэн⁴ исследовали по описанному, выше

¹ Trans. Amer. Ceram. Soc., 12, 585, 1910; реферат в Sprechsaal, 42, 611, 1911.

² J. Amer. Ceram. Soc., реферат в Sprechsaal, 44, 1911.

³ Phil. Trans. Roy. Soc. A., 221, 163, 1920.

⁴ Univ. Illinois., Eng. Exper. Stat. Bulletin, 140, 53, 1924.

вкратце методу погружения цилиндра те же самые стекла, для которых Уошборн и Шельтон (см. стр. 85) определили вязкость. Найденные значения были оценены тем же графическим путем и сделаны легко доступными для всестороннего употребления, как это указано выше по отношению к вязкостям. Для двух температур (1206 и 1454°) вычерчены линии одинакового поверхностного натяжения (изоэпитатические линии), позволяющие определить поверхностное натяжение для каждого стекла. При 1206° С величины изменяются между 150 и 170, а при 1454° — между 130 и 160 дина/см. При 1206° ясно выраженный минимум поверхностного натяжения (150 дина/см) соответствует приблизительно сплаву состава $\text{Na}_2\text{O} — 22\%$, $\text{CaO} — 10\%$ и $\text{SiO}_2 — 68\%$, т. е. лежит в области очень мягких стекол для прессования, тогда как γ твердых оконных стекол (160—167 дина/см) приближается к наивысшим значениям γ , какие только наблюдали авторы. При возрастании температуры поверхностное натяжение падает, но зависимость его от температуры все же незначительна. В интервале от 1300 до 1500° γ почти линейно убывает с ростом температуры. Температурный коэффициент $\frac{\Delta\gamma}{\Delta t}$ для одного из стекол был определен равным 0,061. Если вспомнить, как неизмеримо быстро в сравнении с γ убывает вязкость, то станет понятным, что при возрастании температуры мы должны дойти до такой температуры, при которой действие поверхностного натяжения перевесит внутреннее трение (температура ослыпания — см. выше).

Как ни мало изменение поверхностного натяжения с температурой, все же те различия, которые обнаруживаются на одинаковых изделиях вследствие неодинаковости температур, дают о себе знать, и особенно сильно при изготовлении цилиндров по способу Любберса (Lubbers).

В последнее время Скотт и Питенполь провели исследование поверхностных свойств расплавленного стекла. Они пользовались методом Кантора, заключающимся в определении минимального давления, под которым отрывается от трубки выдуваемый под поверхностью стекломассы пузырь. В результате этих весьма точных измерений они получили значение для коэффициента поверхностного натяжения σ , равное от 250 до 350 дина/см. В 1934 г. Ботвинкин и Охотин¹ определили значение σ для ряда стекол системы $\text{Na}_2\text{O} — \text{CaO} — \text{SiO}_2$. Работа производилась по уточненному методу Уошборна. В результате были найдены значения для σ в пределах от 250 до 300 дина/см. Необходимо подчеркнуть ничтожно малое влияние состава стекломассы на величину поверхностного натяжения. Это объясняется наличием уже насыщенной адсорбционной пленки на поверхности стекломассы, почему изменение концентрации отдельных силикатов в сплаве уже не может вызвать изменения степени адсорбции и величины σ . Температурный коэффи-

¹ «Новейшие работы по физико-химии стекла», стр. 33 и 38, 1936..

циент для σ оказался совпадающим с определенным Уошборном значением: $0,061 \left(-\frac{d\sigma}{dT} \right)$. Абсолютно большее значение σ и главное изменение его с температурой указывают на наличие ассоциированных молекул в жидкой стекломассе.

В заключение нужно указать еще на работу Берденникова, определившего из механических свойств величину коэффициента поверхностного натяжения для хрупкого стекла при комнатной температуре. Полученная величина, равная 1200 дина/см, хорошо согласуется со свойствами хрупкого стекла и указывает на резкое уменьшение σ в аномальном интервале.

При указанных выше рассуждениях принималась во внимание лишь поверхность раздела между жидким и газообразным состоянием (стекло — воздух). Две соприкасающихся жидкости также обладают ясно выраженным взаимным натяжением на своей границе, которое вызывает тем более резкое их разделение, чем это натяжение больше. Взаимно растворяющиеся жидкости не обнаруживают никакого расслаивания; следовательно для них натяжение на поверхности раздела равно нулю. До тех пор, пока две мягкие стеклянные палочки различного рода, неплотно соединенные друг с другом благодаря краткому соприкосновению, сохраняют свои собственные поверхности, они остаются неплотно приставшими друг к другу и могут быть разделены при помощи короткого удара. Если нагревать место соприкосновения в течение более долгого времени, то стекла сливаются, поверхность раздела исчезает, и они оказываются «сваренными» посредством переходного слоя. Трещина появляется лишь благодаря натяжениям, возникшим вследствие неравномерного охлаждения или различия коэффициентов расширения.

5. УСТОЙЧИВОСТЬ И ПОСТОЯНСТВО В ОТНОШЕНИИ ХИМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Поверхность многих стекол подвержена более или менее глубоко идущему разрушению, которое в случае очень плохих стекол может привести к полному распаду. Главнейшим врагом стекол является вода, и, строго говоря, не существует ни одного стекла, на которое бы она не производила хотя бы весьма незначительного действия. Но практически такие изменения в случае хороших стекол не приходится принимать в расчет. На плохих же оконных стеклах действие влажности воздуха и дождя, усиливаемое теплотой и светом солнца, бросается в глаза. Недостаточно удовлетворительные стекла уже на воздухе становятся сами по себе влажными или покрываются тонким беловатым налетом, вновь появляющимся после вытирания. Блеск поверхности исчезает под влиянием продолжительного действия влажности воздуха, и стекло становится тусклым. Продук-

ты распада покрывают стекло в виде тонких пленок и заставляют свет играть на них всеми цветами радуги. Это делает поверхность радужной, придает ей похожий на перламутр отлив и блеск, которые мы часто наблюдаем на стеклах очень старых зданий и которые являются для нас отличительным признаком античных стеклянных изделий, лежавших в течение многих столетий в недрах земли. Но часто действие идет еще глубже. То сильное изменение, которое испытывает поверхность, разрывает верхние слои и вызывает образование тысячей тонких волосных трещин в наружном слое стекла. Этот процесс идет дальше вглубь, непрерывно увеличиваясь во все стороны, и в конце концов приводит к полному распаду стекла. У более удовлетворительных стекол требуется и более долгое время для возникновения ясных налетов. Их образованию содействует наличие большей влажности. Менее хорошие стекла особенно легко подвергаются разрушению при лежании в упакованном виде на складе, так как бумага и солома притягивают влагу и переносят ее на стекло, а со стекла впитывают продукты распада¹.

(О влиянии бумажной упаковки на разрушение стекол — см. работу G. Gehhoff и R. Schmidt, Sprechsaal, № 19—20, 1927. (Прим. перев.)

Согласно частному сообщению Хейе (Heye) на имя Паззурек (Pazzurek), в 70-х годах прошлого века имел место случай порчи 100 ящиков оконного стекла, направленного из Бельгии в Ост-Индию морским путем; в то же время подобный же фабрикат, доставленный из Зильберберга (в Богемии), остался совершенно невредимым, несмотря на пребывание близ парового котла в течение нескольких месяцев водного пути.

Устойчивость стекол обнаруживается также и по склонности их к запотеванию: чем ниже их качество, тем легче они пылятся. Это можно наблюдать на вставленных рядом стеклах.

Описанные процессы проявляются подобным же образом и у полого стекла и имеют то же самое значение. Если плохие стекла и редки теперь, то этого отнюдь нельзя сказать о работе прежних времен. Прогрессирующий распад старых стекол является источником постоянных забот для музейных управлений².

¹ На это действие оберточной бумаги не обращается достаточного внимания. Стекла, которые еще в достаточной степени удовлетворяют нормальным требованиям, могут испортиться при лежании в бумаге. У свинцового хрусталя может таким образом появиться „чувствительность к пятнам“ (см. стр. 119). Известно, обнаруживает ли разная бумага в этом отношении различия. Мы нашли, что притяжение воды имеет следующие размеры в зависимости от влажности (в процентах):

	При влажности воздуха в		
	75%	89%	95%
Для шелковой бумаги	9,1	14,1	17,9
„ бурой оберточной бумаги	9,5	14,1	17,2

² F. Rathgen, Die Konservierung von Altertumsfunden. (Руководство импер. музеев), Берлин, 1898.

Пазаурек¹ картинно описывает, как такие стекла плохого состава все более и более делаются жертвой терзающего их врага:

„Сперва выступает из всех пор холодный пот, как будто бедное стекло само чувствует приближающийся конец: сильно соленая на вкус жидкость выделяется из наружной поверхности изделия, а у предметов без крышек—также и на внутренних стенках. Затем на стекле появляется сыпь, оно становится мутно-молочным, и вскоре делаются заметными неправильные волосяные трещинки, опутывающие стекло, как паутина. Трещинки все более разламываются и углубляются, пока не появятся настоящие язвы, не начнут отслаиваться частицы эпидермиса, не возникнут сквозные трещины и становящееся все более морщинистым стекло не подвергнется целиком разрушению“.

Присутствие влажности ускоряет подкрадывающуюся болезнь стекла также и при этом виде распада, и те обстоятельства, которые собирают, увеличивают и удерживают влагу на стекле, оказываются особенно опасными. Поэтому пыль и буmajная обертка являются врагами больших стекол (см. выше).

Плохие. полые стекла действуют разрушающе также и на их содержимое. В прежние годы слабая устойчивость бутылочного стекла неоднократно вызывала порчу содержавшегося в нем вина, особенно шампанского.

Непрерывно растущее потребление минеральных вод, часто содержащих большое количество солей и высокий процент углекислоты, предъявляет к стеклу повышенные требования. В еще большей степени относится это к стеклу, из которого вырабатывается химическая посуда. Здесь именно можно наблюдать, как стекла, при поверхностном рассмотрении кажущиеся совершенно неизменными, на самом деле подвергаются заметной порче от действия воды. Различия между стеклами—особенно сильно бросаются в глаза именно в этой группе старых стекол. Аналитические определения становятся неправильными, благодаря загрязнению содержимого посуды составными частями стекла².

Всякий, кто работал на лампе с трубками, наблюдал, что старые трубки из обыкновенного посудного стекла при размягчении на огне делаются «шероховатыми». Это явление часто называют расстекловыванием, хотя в большинстве случаев оно имеет другое происхождение (см. стр. 61). При долгом хранении поверхность стекла поглощает воду; при нагревании вода удаляется, вследствие чего поверхностный слой стекла сморщивается и покрывается тонкими трещинами, подобно тому как лопается быстро высыхающий клей.

Рис. 67 представляет микрофотографию поверхности такой «старой» трубки, которая стала «шероховатой» при нагревании на лампе. Ясно видны трещины поверхностного слоя и разбросанные тут и там раковистые углубления, вырытые взрывами скопившихся пузырьков водяного пара. Все явления, обусловли-

¹ Pazaurek, *Kranke Gläser*, Mitt. des Nordböhm. Gewerbemuseums, 1903.

² Reinitzer, *Ztschr. f. anorg. Chem.*, S. 573, 1894.

вающие собой недостаточную устойчивость стекла, сводятся, в сущности говоря, к действию воды. Но больший или меньший вред, который может причинить стеклу разрушающее действие воды, в свою очередь обусловлен составом стекла. Поэтому нам нужно более подробно заняться сущностью разрушающего действия воды на стекла и зависимостью его от состава стекла. Но прежде чем приступить к изучению явлений разрушения стекол, целесообразно рассмотреть методы, применяемые для испытания стекол на их устойчивость.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Первым методом, позволившим быстро судить о качестве стекол, был метод испытания Вебера¹. Он состоит в том, что тщательно очищенные алкоголем образцы стекла помещают на 24 часа под стеклянным колпаком над крепкой дымящейся соляной кислотой, а затем на 24 часа—в закрытое помещение для испарения конденсированных частиц кислоты. В зависимости от большей или меньшей склонности стекол к образованию налетов, на них оказывается более или менее сильный белый налет, который у стекол, стоящих на границе пригодности, уменьшается до нежной пленочки, становящейся незаметной у доброкачественных стекол.

Со времени Вебера методы определения устойчивости стекла подверглись многосторонней разработке. Прежде всего Милиус, с успехом посвятивший всю свою жизнь изучению данного вопроса, обогатил технику этой специальной области целым рядом ценных методов исследования. Так как все новейшие методы дают количественные результаты и так как влияния, вызывающие разложение, действуют на поверхности стекла, а глубже происходящие процессы исходят от нее же, то данные о степени разлагаемости нужно относить к единице поверхности. Образовавшаяся в процессе выработки стекла поверхность готового стеклянного изделия имеет не вполне одинаковые свойства с внутренними частями стекла, что обнаруживается на свежих поверхностях излома. Для испытания стекла пригодны оба рода поверхностей. Поверхности, приобретенные стеклом при формовке (формовые поверхности), используются для испытания особенно часто у полых сосудов. Их поверхность (например у круглодонных колб, пробирок) легко может быть измерена. Свежие поверхности излома вполне измеримой формы легче получить у листового стекла, чем у полого. Но обыкновенно они малы и у хороших стекол требуют очень чувствительных испытаний, к каковому принадлежит, собственно говоря, одна лишь иодэозиновая протрава Милиуса. Для других способов исследования свежие поверхности излома часто получают путем приготовления порошка или зерен. Измельченное стекло должно иметь зерна почти одинаковой величины, что достигается просеиванием его через два сита с различными, но

¹ Verhandlung. d. Ver. z. Beförderung d. Gewerbeff., 1863; Dinglers Polyt. Journ., 129; 171, 1863.

не очень расходящимися по величине отверстиями (у Милиуса например 72 и 121 отв/см²). Если определен удельный вес стекла и вычислено число зерен в 1 см³, то, предполагая, что кусочки имеют одинаковую величину и определенную форму (шара, куба), можно найти приблизительную величину поверхности. В этом методе содержится целый ряд неточностей. Так, как форма частиц не может быть достаточно строго определена, то и измерение поверхности никогда не удастся произвести точно. Отклонения подсчета от действительности также очень незакономерны и могут достигать колебаний в 30%¹. Чтобы, не разрушая предмета, получить на полых сосудах свежие поверхности излома, по предложению Милиуса², чуть сдирают в каком-либо месте внешнюю выпуклую поверхность. Итак для исследования употребляются следующие поверхности:

А. Формовые поверхности.

Б. Поверхности излома:

а) поверхности излома пластин,

б) формовые поверхности, содранные путем шлифования, и

в) порошки определенной величины зерна.

Явления распада, возникающие во время употребления стеклянных изделий, на полученных вышеописанным образом поверхностях в целях количественного распознавания и определения вызываются искусственно тремя способами:

I. При помощи влажного воздуха или жидкостей, которые сами по себе не разрушают сухого стекла (влажный эфир).

II. Водой при температурах ниже 100°.

III. Водой при температурах в 100° и выше (автоклавный метод).

Степень достигнутого разъедания может быть определена также различными методами.

1. В каждом из перечисленных трех способов разъедания стекла принципиально возможно определить величину воздействия по изменению веса (прибыль веса в случае I и убыль его во II и III). Это определение степени разъедания является неточным, так как вес перешедшей в раствор части стекла до некоторой степени компенсируется весом поглощенной стеклом воды. Кроме того в случае очень хороших стекол вес испытуемого образца слишком велик по сравнению с потерей в весе, а у плохих стекол наблюдается отслаивание особенно при сильном высушивании. Это отслаивание особенно сильно сказывается при применении порошков и зерен.

2. Вызванная разъеданием потеря в весе стекла может быть охарактеризована количеством перешедших в раствор щелочей. Этот путь наиболее часто применяется и дает при правильном выполнении ценные результаты.

3. Переведенная разъеданием в раствор часть стекла соби-

¹ Kohlrausch, Ann. d. Phys., 44, 577, 1891; Wolff, Ztschr. f. angew. Chem., 35, 138, 1922.

² Ztschr. f. angew. Chem., 34, 281, 1921.



Рис. 67

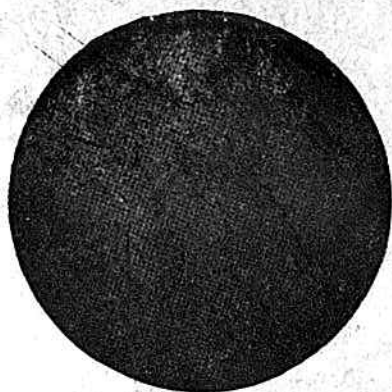


Рис. 68

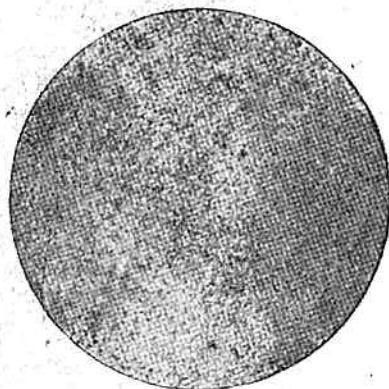


Рис. 69

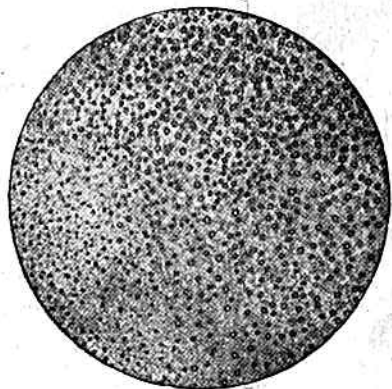


Рис. 70

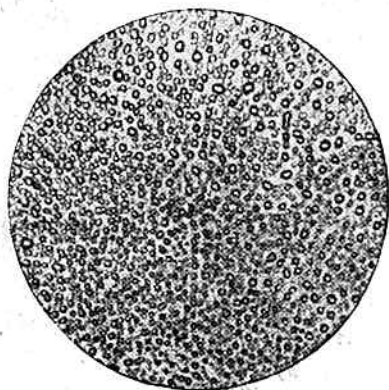


Рис. 71

рается, выпаривается, высушивается и взвешивается. Этот способ может быть скомбинирован со вторым способом путем титрования определенной части раствора или же с первым способом путем взвешивания высушенного после обработки образца.

Из этого образца видно, что существует большое разнообразие в путях определения устойчивости стекол в зависимости от выбора подвергаемых обработке поверхностей стекла, от способов разъедания и методов оценки вызванного разрушения. Но мы ограничимся изложением лишь тех методов, которые оказались на практике наилучшими. Эти методы всегда тесно связаны со специальным назначением рассматриваемых стекол.

А, I. Испытание готовых формовых поверхностей при помощи влажного воздуха—применяется редко, преимущественно на оптическом стекле со шлифованными и полированными поверхностями. Количественного определения не производится, и степень разрушения оценивается по внешним признакам.

Цшиммер¹ искусственно вызывал действие влажного воздуха—этого главного врага оптических инструментов. Повышением температуры он старался достичь в течение короткого времени того же эффекта, который в действительности получается по истечении долгих периодов. Образцы стекла (круглые диски диаметром в 10 мм) прикрепляются своей шлифованной поверхностью к внутренней стороне плоско отшлифованной крышки стеклянного ящика, наполненного обыкновенным атмосферным воздухом и могущего герметически закрываться. Стекланный сосуд имеет полуцилиндрическую форму длиной в 160 мм и диаметром в 35 мм. Образцы стекол укрепляются рядами и за их изменением можно следить при помощи микроскопа.

Ящик продолжительное время выдерживается при повышенной температуре. На рис. 68—71 изображены продукты выветривания, образовавшиеся в виде мелких капелек на различных оптических стеклах в течение восьми месяцев (увеличение 56-кратное). Этот метод превосходно выдержал испытание у фирмы „Шотт и товарищи“. Он обладает тем преимуществом, что дает возможность более быстрой сортировки стекольных масс, подвергаемых действию условий, сходных с естественными, но в сравнении с ними значительно форсированных. Стекла, обнаруживающие при этом испытании незначительное образование капелек, на практике являются особенно прочными.

Эльсен, Робертс и Джонс² (Elsden, Roberts & Jones) исследовали толщину осадка, получающегося на различных оптических стеклах при обработке их влажным воздухом; они работали с тщательно сконструированным аппаратом, строящим образом соблюдая все условия опытов, но существенно лучших результатов, чем Цшиммер, все же не получили. Из их результатов заслуживает однако внимания то, что они несколько резче, чем это сделано ниже (см. пункт Б, I) по Миллиусу, дифференцируют „естественную щелочность“ и „щелочность выветривания“.

Обработка готовой формовой поверхности при помощи влажного, содержащего подкисленный эфир имеет большое качественное значение (Милиус)³.

¹ Z. f. Elektrochem, 11, 629, 1905.

² J. Soc. Glass. Techn., 92, 1919.

³ Glasstechn. Ber., 1, 33, 1923.

А, II. Испытание водой готовых формовых поверхностей исследуемых образцов — применяется преимущественно для посудного стекла. Оно производится при умеренных температурах, причем вода вливается в испытуемый сосуд. Определение потери в весе (следовательно пункт А, II), которым пользовались например Эмерлинг (Emerling)¹, Фрезениус (Fresenius)², Вебер (Weber) и Зауер (Sauer)³, в настоящее время мало применяется. Более пригодно исследование перешедшей в раствор части вещества (прием А, II, 2). Образцовыми являются здесь в особенности данные Фёрстера (Förster) и Милиуса.

По исследованиям Фёрстера⁴, прежде всего необходимо удалить уже при- ставшие к стеклу продукты выветривания. Для этого сосуды в течение трех дней выщелачиваются много раз сменяемой водой. Для определения растворимой в воде части сосуды обрабатывают затем в течение недели холодной водой (20°), а потом горячей (80°) в продолжение 3 час. Так как при повышении температуры действие воды сильно возрастает, то необходимо очень внимательно следить за постоянством температуры. При сообщении результатов должен быть точно указан способ их получения.

В случае крайне незначительного количества щелочей их определение должно производиться колориметрическим путем⁵. Полученные растворы встряхиваются с эфиром в делительной воронке, и отделенный водный слой еще раз промывается эфиром. Интенсивность остающегося красного окрашивания определяется затем при помощи колориметра Вольфа⁶.

В случаях более сильной разрушаемости стекла содержание щелочей определяется титрованием. Для этой цели Милиус и Фёрстер⁷ применили титрование 0,001*N* кислотой с эфирным раствором подкислина в качестве индикатора. Для приготовления 0,001*N* раствора нужно употреблять нейтрализованную воду, так как дистиллированная вода обыкновенно столь сильно загрязнена щелочными веществами, выделяемыми из сосудов, в которых она хранится, что это уже чувствительно мешает титрованию. В сосудах из хорошего стекла 0,001*N* кислота остается в течение некоторого времени неизменной. Подлежащий титрованию раствор переслаивают в маленькой склянке с притертой пробкой приблизительно с $\frac{1}{5}$ объема очень разбавленного эфирного раствора подкислина и взбалтывают. Щелочная вода извлекает подкислин из эфирного слоя, окрашиваясь при этом в красный цвет. Затем начинают прибавлять 0,001*N* кислоту и встряхивают после каждой прибавки. Присутствующая щелочь нейтрализована в тот момент, когда водный слой как раз переходит из красноватого цвета в бесцветный. 1 см³ израсходованной 0,001*N* кислоты отвечает 0,031 мг окиси натрия Na₂O, или соответственно 0,047 мг окиси калия K₂O. Это титрование позволяет точно определить даже 0,1 мг Na₂O в 100 см³ воды.

¹ Zschr. f. analyt. Chem., 8, 434, 1869.

² Quantit. Analyse, II, 6, изд. 1887, стр. 797.

³ Zschr. f. analyt. Chem., 31, 425, 1892; Ber. d. d. chem. Ges., 25, 70, 1914, 1892.

⁴ Там же, 34, 381, 1894.

⁵ Ber. d. d. chem. Ges., 24, 1482, 1891.

⁶ Glasstech. Ber., 1, 38, 1923.

⁷ Zschr. f. analyt. Chem., 34, 381, 1894.

Милиус рекомендует титрование 0,001*N* соляной кислотой из бюретки с тонко оттянутым кончиком. Валькер (Walker)¹ титрует водную вытяжку из полых сосудов 0,01*N* серной кислотой также в присутствии $\frac{1}{5}$ объема эфирного раствора подзолина (2 мг/л).

И при том и другом способе определения (в колориметре и титрованием) содержание щелочей выражают в тысячных долях миллиграмма Na_2O на 100 см^2 поверхности стекла. Содержание могущих присутствовать K_2O , CaO и BaO остается неопределенным и заключается в общей щелочности раствора. Значение этого метода исследования — в том, что, основываясь на нем, Милиусу удалось построить классификацию стекол. Так как причиной выщелачивания щелочей, возможно, является гидролиз, то Милиус² называет свою классификацию гидролитической классификацией сортов стекол. Согласно этой классификации, приведенные в табл. 25 категории устойчивости различаются по количеству щелочей, растворенных в определенные промежутки времени с площади в 100 см^2 .

Таблица 25

Класс	Название класса стекол	Количество щелочей (в тысячных долях миллиграмма), растворенных поверхностью в 100 см^2 в течение	
		7 дней при 18°	3 час. при 80°
I	Не изменяемые водой стекла	0—4	0—15
II	Устойчивые стекла	4—12	15—45
III	Более твердые аппаратные стекла	12—36	45—150
IV	Более мягкие аппаратные стекла	36—150	150—600
V	Неудовлетворительные стекла	Выше 150	Выше 600

Описанное выше испытание, лежащее в основе этой классификации, было произведено с длинногорлыми круглодонными колбами вместимостью около 250 см^3 . Во многих случаях эта форма является нецелесообразной, а иногда она и совсем не может быть получена, например при маленьких опытных плавках. В этом случае можно применить трубки, палочки и пластинки, поверхности которых легко могут быть измерены; после трехдневного холодного выщелачивания они подвергаются в течение 7 дней выщелачиванию водой при 18° в сосудах из платины, кварцевого стекла или хорошего фарфора, а затем в течение 3 час. — водой при 80°, как это предписывается условиями испытания по Милиусу — Фёрстеру. В полученных таким образом растворах определяется содержание щелочей.

Для упрощения испытания Милиус³ предлагает применять запаянные на одном конце трубки и трехдневную предварительную обработку заменит-

¹ Sprechsaal, 39, 128, 1906.

² Ber. d. V. Intern. Kongr. f. angew. Chem., T. I, S. 683, 1903; Sprechsaal, S. 884, 924, 1903.

³ Glasi. Ber., 1, 39, 1923.

основательной чисткой, после чего непосредственно переходить к выщелачиванию в течение 3 час. при 80° . Эта обработка повторяется от трех до четырех раз, и каждый раз определяется содержание щелочей путем титрования с эфирным раствором иодозина. Уже первое выщелачивание ясно обнаруживает различия между стеклами. Но особенно ярко выступают они при третьей и четвертой обработках, когда переходящие в раствор количества щелочей у очень хороших стекол равны нулю, у средних — весьма малы, а у плохих — все еще составляют заметную величину. Милюс не привел эти испытания в непосредственную связь со своей гидролитической классификацией. Он указывает лишь, что те стекла, которые с 100 см^3 поверхности при первой трехчасовой обработке водой при 80° отдают такое количество щелочей, для нейтрализации которых необходимо более чем $2 \text{ см}^3 0,01N$ соляной кислоты, должны рассматриваться как гидролитически прочные.

Милюс¹ предложил еще колориметрическое испытание, при котором в качестве индикатора применяется фенолфталеин (так называемая „фталокрасная проба“ — Phtalotprobe). Для испытания $0,1 \text{ г}$ фенолфталеина взмучивают в 1 л дистиллированной воды. Приготовленные из исследуемых стекол пробирки наполняют этой суспензией, взболтанной перед употреблением, и оставляют стоять при 80° . Чем хуже стекло, тем сильнее красное окрашивание, которое со временем становится все интенсивнее. В очень хорошем стекле суспензия остается бесцветной после 3 час. стояния. Количественную оценку окраски производят при помощи щелочного раствора фенолфталеина ($0,1 \text{ г}$ фенолфталеина в 1 л $0,1\%$ -ного раствора едкого натра); количество этого раствора, производящее при разведении до объема пробирки окрашивание, одинаковое с полученным в пробирке из исследуемого стекла, выражается в миллиграммах фенолфталеина. Этот метод уже потому не претендует на большую точность, что фенолфталеин является, как известно, чувствительнейшим индикатором для кислот, следы которых (CO_2 , SiO_2 , B_2O_3 и т. д.) мешают таким образом получению окраски. Кроме того этот метод не дает тех количественных данных, которые позволили бы отнести данное стекло к тому или другому из классов, устанавливаемых гидролитической классификацией.

Кроме колориметрических и титриметрических методов для определения величины разведения стекла водой применялся также способ, основанный на электропроводности воды, налитой в сосуды из испытуемых стекол. Этим приемом пользовались Пфейфер (Pfeifer)², Кольрауш (Kohlrausch)³, Хабер и Швенке (Habert u. Schwenke)⁴. Метод этот был вытеснен, прежде упомянутыми.

В последние годы в Германии был принят как стандартный метод германского стеклотехнического общества, так называемый метод D. G. G., заключающийся в следующем.

Полные сосуды подвергаются выщелачиванию в течение 3 час. при температуре 100°C . После выщелачивания полученный раствор титруется $0,01N$ раствором соляной кислоты в присутствии метилрога как индикатора. Стекла, испытанные по этому методу, могут быть отнесены к соответствующему классу гидролитической классификации с помощью табл. 26.

¹ Glasi. Ber., 1, 36, 1923.

² Ann. d. Phys., 44, 239, 1891.

³ Ann. d. Phys., 44, 577, 1891; Ztschr. f. angew. Chem., 85, 1892.

⁴ Ztschr. f. Elektrochem., 10, 143, 1904.

Класс	Название класса стекол	$\frac{m^2}{1000} Na_2O$ на 1 дм ²
I	Не изменяемые водой стекла	0—50
II	Устойчивые стекла	50—150
III	Более твердые аппаратные стекла	150—400
IV	Мягкие аппаратные стекла	400—1600
V	Неудовлетворительные стекла	Более 1600

Способ А, II, 3, состоящий в том, что вещества, выщелоченные водой из формовых поверхностей стекла (чаще всего—из посуды), определяются путем выпаривания и взвешивания, представляется нецелесообразным.

А, III. В случае очень хороших стекол, именно таких, которые приходят в соприкосновение с водой при более высоких температурах, желательно и испытание производить при повышенных температурах. Лучше всего пользоваться для этого почти совершенно наполненными водой и запаянными трубками. Такие трубки вставляются в предохранительные чехлы и нагреваются на кипящей водяной бане. Продолжительность испытания—5 час. Затем трубка вскрывается, ополаскивается, и раствор титруется. Последующее накаливание в пламени обнаруживает степень наступившего разбухания.

Нецелесообразно производить испытание вышеуказанным способом при еще более высоких температурах (разъедание слишком сильно, чтобы быть определенным титрованием; различное действие внутри и снаружи, т. е. в местах соприкосновения с водой и с водяным паром). В этом случае стекло должно целиком находиться в воде. При такой обработке исчезает также различие между „формовыми поверхностями“ и свежими поверхностями излома, почему этот метод и изложен ниже, в пункте Б, III.

Б, I. Испытание на свежих поверхностях излома стекла—имеет то преимущество, что при нем исключаются предшествующие, не поддающиеся контролю влияния и испытываемая поверхность может быть точно измерена. Чаще всего это испытание ведут при помощи влажного воздуха. Образцовыми в данном случае являются исследования и методические указания М и л и у с а.

Главным средством для измерения степени разъедания является подэозин. С целью вызвать ускоренное действие для обработки стекла применяют влажный эфир. Уже очень давно было замечено, что уровни ватерпасов, геодезических инструментов и т. п. часто становятся негодными к употреблению из-за того, что стекло делается мутным и непрозрачным, так как на его внутренней поверхности появляются осадки. Более подробное исследование показало¹, что причину этого зла следует искать в той воде, которая содержится в употребляемом для наполнения уровней эфире и что вода сильно разлагает применяемые плохие стекла. Далее обнаружилось, что незначительное количество воды

¹ Weber, Sprechsaal, 21, 34 и 44, 1888; Ber. d. d. chem. Ges., 21, 3448, 1888. Mylius, Ztschr. f. Instrumentenkunde, 8, 267, 1888.

содержащееся во влажном эфире, действует на все стекла соответственно их устойчивости, освобождая большие или меньшие, а у хороших стекол — весьма незначительные количества щелочей. Если привести поверхность стекла в соприкосновение с раствором иодозина в насыщенном водой эфире, то вода освобождает на поверхности щелочь¹. Эта последняя образует с иодозинном нерастворимую в эфире соль, которая остается в виде осадка на поверхности стекла и окрашивает ее в красный цвет. Чем больше освободится щелочи, тем больше щелочной соли иодозина осядет на поверхность стекла, тем сильнее будет эта последняя окрашена в красный цвет. Уже это испытание дает в интенсивности окраски грубое мерило качества стекла.

Действие иодозинового эфира сказывается немедленно. Достаточно 1 мин. чтобы характерное для различных стекол действие успело отчетливо обнаружиться. В указанное короткое время в реакцию успевает войти лишь та щелочь, которая находится в поверхностном слое в свободном состоянии или непосредственно доступна действию гидролиза. Милиус обозначает то количество щелочи, которое в течение 1 мин. подверглось действию влажного иодозинового эфира, как естественную щелочность. Так как в течение более долгого времени влажный воздух производит более глубокое действие, то необходимо и это последнее охарактеризовать количественно при строго определенных условиях. Полученная таким образом щелочность называется щелочностью выветривания.

Для испытания на естественную щелочность и щелочность выветривания различные сорта стекол применяют в виде шлифованных и полированных пластинок в 6 мм толщиной, 6 см длиной и 3 см шириной; их надрезают на остром краю и затем ровно надламывают. Обломки тотчас же погружают на 1 мин. (при 18°) в чувствительный эфирный раствор иодозина (0,5 г иодозина в 1 л насыщенного водой эфира) и обмывают затем погружением в чистый эфир. Красный с зеленым блеском налет и здесь состоит из нейтральных щелочных солей иодозина. Подлежащая точному измерению поверхность излома составляет обыкновенно лишь около 180 мм², а расположенное на ней красящее вещество весит лишь несколько тысячных миллиграмма. Смыть его несколькими каплями воды, можно легко и надежно определить его количество при помощи маленького тигельного колориметра путем сравнения с красным стандартным раствором (0,0106 г иодозина натрия в 1 л воды).

Естественная щелочность и щелочность выветривания выражаются в миллиграммах иодозина, осевшего при упомянутых условиях на 1 см² поверхности излома. Основываясь на щелочности выветривания, наблюдаемой на свежих поверхностях излома, Милиус делит стекла на 5 классов, которые согласуются с упомянутой на стр. 111, более старой гидролитической классификацией, характеризующей стекла тысячными долями миллиграмма Na₂O, отнесенными к 100 см² поверхности. Когда величины гидролитической классификации приведены к той же мере, что и щелочность выветривания², они обозначаются термином

¹ Путем гидролиза силикатов и т. п. (Прим. перев.)

² В гидролитической классификации количество щелочи выражено в тысячных долях миллиграмма Na₂O на 100 см² поверхности. Чтобы быть сравнимым со щелочностью выветривания, эти данные должны быть пересчитаны на миллиграммы иодозина, отнесенные к 1 мм². Так как 1 мг иодозина равен 13,8 мг

«щелочность растворения» (Lösungsalkalität). По существу — это те же гидролитические щелочности, но вследствие измененной меры, они в 1,38 раза больше, чем те же величины гидролитической классификации (см. стр. 111).

Таблица 27

Класс	Название класса стекол	Щелочность выветривания на поверхностях излома (в мг подзозина на 1 м ²)	Щелочность растворения	
			Вытяжка 7 дней при 18°	Вытяжка 3 часа при 80°
			(в мг подзозина на 1 м ²)	
I	Не изменяемые подою стекла	0—5	0—5	0—20
II	Устойчивые стекла	5—10	5—16	20—61
III	Более твердые аппаратные стекла	10—20	16—49	61—202
IV	Более мягкие аппаратные стекла	20—40	49—202	202—809
V	Порочные стекла	Выше 40	Выше 202	Выше 809

Мы видим, что действие воды и влажного эфира на хорошие стекла мало отличается одно от другого. Но чем менее устойчивы стекла, тем больше становятся различия между щелочностью выветривания и щелочностью растворения.

Если нужно исследовать свойства внутренних частей стеклянного изделия, не разрушая его (большие склянки, колбы, стаканы, приборы Киппа, оконные стекла и т. д.), то, по предложению Милиуса, прибегают к сдиранию поверхности, чтобы сделать доступными внутренние слои стекла. При помощи букового пестика и смешанного с парафиновым маслом алунодова порошка сдирают маленькую поверхность, на которую, как и при свежих поверхностях излома, действуют эфирным раствором подзозина. 2 см² протравленного участка употребляют для колориметрического исследования. Результат выражают в соответствии с естественной щелочностью и щелочностью выветривания в миллиграммах на 1 м² поверхности стекла. Благодаря шероховатой поверхности величины получаются в шесть раз большие, чем те, которые наблюдаются для этого же стекла на острых поверхностях излома. Этот метод слишком сложен, чтобы найти всеобщее применение. В подходящих случаях полые стекла исследуются растворением водой непосредственно на выдутых поверхностях (см. выше).

Эти приемы исследования вырабатывались и совершенствовались Милиусом в течение долгих лет и были изложены в большом числе работ, из которых новейшие превосходят более старые. Многократно издавались сводки, в кото-

окси натрия, а 1 м² равен 10 000 см², то, чтобы стать сравнимой со щелочностью выветривания, величина гидролитической классификации должна быть умножена на

$$\frac{1 \cdot 13,8 \cdot 10\,000}{1000 \cdot 100} = 1,38.$$

рых приводились точные указания относительно осуществления различных способов исследования¹.

Б. II. Выщелачивание обыкновенных поверхностей излома водой ниже 100° — не применялось до сих пор для испытания стекла. Этот способ исследования часто употреблялся на стеклянных порошках с определенной величиной зерна. Как было упомянуто (см. стр. 108), этот метод имеет тот недостаток, что нельзя точно определить поверхность, участвующую в опыте. Преимуществом же его является возможность применять большие поверхности при относительно малых количествах стекла и тем самым получать сравнительно большое количество перешедшего в раствор вещества. Благодаря этому становится возможным определять, а часто и найти количество не только растворенной щелочи, но также и других перешедших в раствор составных частей стекла. Эти причины побуждали авторов избирать данный метод при тех исследованиях, которые имели целью не испытание технически изготовленных стекол, а выявление влияния различных окислов, входящих в состав стекла в различных количественных отношениях. При этом постоянно наблюдалось, что для однообразно проведенных серий опытов получаются очень хорошо сравнимые величины. Всестороннему использованию этих опытов мешает однако то обстоятельство, что ни разу еще не было установлено хотя бы грубое соотношение между ними и приведенными выше классификациями стекол.

Уже Шварц² пользовался этим методом с тем, правда, отличием, что вместо воды он применял 10%-ную соляную кислоту.

Весьма точные указания относительно метода дали Милиус и Фёрстер³ в своем исследовании о растворимости калиевых и натриевых стекол в зависимости от изменяющегося содержания извести (см. стр. 125). Стеклянный порошок отсеивается между ситами с 72 и 121 отверстием на 1 см^2 . Для того чтобы у стекол различного состава получить по возможности постоянную поверхность, количества стекла берут не в виде неизменного объема, а по весу и в таком размере, который отвечает объему 20 г венского нормального термометрического стекла (уд. вес = 2,584); таким образом, если S_n есть удельный вес исследуемого стекла, то следует брать $20 \frac{S_n}{2,584}$ г этого стекла. Определенное таким

способом количество стеклянного порошка нагревают в течение 5 час. на кипящей водяной бане с 70 см^3 свободной от CO_2 воды в колбочке, снабженной обратным платиновым холодильником. Раствор отфильтровывают и в 60 см^3 фильтра определяют растворенные составные части; сумма их и характеризует растворимость данного стекла.

Я сам применял этот метод и получал сравнительно хорошие результаты. При достаточной концентрации можно было титровать щелочь в 30 см^3 филь-

¹ Ueber Entstehung u. Veränderung von wasserhaltigen Glas (mit Groschuff) Ztschr. f. anorg. Chem., 55, 101, 1907; Ueber die Verwitterung des Glases, Sprechsaal, 390, 402, 418, 1908; Deutsche Mechanikerzeitung, 1, 13, 21, 33, 41, 1909.

² См. стр. 125.

³ Ber. d. D. chem. Ges., 22, 1104, 1889.

трата, а в других 30 см^3 определять путем выпаривания и взвешивания общий остаток.

Зерно, остающееся между ситами с 72 и 121 $\text{отв}/\text{см}^2$, является слишком крупным; при приготовлении его получается очень много остатков и расходуются большие количества стекла. Поэтому мы недавно перешли к более мелкому зерну, а именно к остающемуся между ситами с 900 и 2500 $\text{отв}/\text{см}^2$. Эта величина зерна является более экономичной и дает хорошие результаты.

При своем исследовании оптических стекол Педдль (Peddle)¹ пользовался этим же методом порошков, введя в него незначительные изменения. Сухой стеклянный порошок просеивается через сито с 150 $\text{отв}/\text{см}^2$; 5 г просеянного порошка нагревают в течение 1 часа в платиновой чашке с 100 см^3 воды при 80°. Нерастворенный порошок отфильтровывают и титруют фильтрат серной кислотой. Результат выражается в миллиграммах растворенной щелочи на 100 г стекла. У наилучшего оптического стекла на нейтрализацию не должно расходоваться больше чем 200 мг H_2SO_4 на каждые 100 г стекла; стекло совершенно непригодно, если расход превышает 1000 мг H_2SO_4 . Основываясь на своих опытах, Педдль приходит к выводу, что для общих исследований выщелачивание превращенного в порошок стекла дает наилучшие результаты.

Тернер (Turner)² в своей критике методов испытания устойчивости стекла, в которой он не касается методов Милиуса, также предлагает применение порошков наряду с выщелачиванием формованных поверхностей. Он рекомендует величину зерна, проходящего между ситами в 20 и 30 отверстий на дюйм. Пыль должна быть удалена путем промывания алкоголем (очень важно!). Поддерживая объем постоянным, кипятят 10 г зерен в 500 см^3 воды (5 г в 250 см^3); лучше всего поместить их в сеточку из платиновой проволоки. Степень разложения определяется или как общая потеря в весе или по общему количеству растворившейся щелочи. При более точных исследованиях раствор должен быть выпарен в платиновой чашке и взвешен после слабого прокалывания. Отпадающие вследствие выветривания чешуйки нужно взвешивать по возможности отдельно.

Применяемый в Институте стекла метод определения химической устойчивости отличается от метода Тернера тем, что стеклянный порошок после обработки водой промывается сперва горячей водой, а затем алкоголем.

В Германии в последние годы принят в качестве стандартного метод германского стеклотехнического общества так называемый метод D. G. G. Он заключается в следующем. Навеску в 10 г порошка стекла, отсеянного между ситами с 144 и 400 $\text{отв}/\text{см}^2$, отвечающую объему в 4 см^3 стекла с уд. весом 2,5, нагревают со 100 см^3 дистиллированной воды в продолжение 5 час. Кипячение производят в эрленмейеровской колбе емкостью в 200 см^3 (стеклянный порошок просто высыпается на дно колбы), соединенной с обратным холодильником. Нагревание производится на водяной бане, наполненной 30%-ным раствором хлористого кальция. Температура бани 105—108° С. После окончания выщелачивания стеклянный порошок отфильтровывают; 75 см^3 фильтрата выпаривают и высушивают при 150° С. Полученную величину пересчитывают на

¹ Trans. Opt. Soc., 23, № 2, 1921/22; Sprechsaal, 55, 195, 1922; Journ. Soc. Glass Techn., 5, 155, 1921.

² Journ. Soc. Glass Techn., 30, 1922; реферат в Glastechn. Ber., 1, 147, 1923.

весь объем; результат определения выражается в миллиграммах сухого остатка на 100 см³ раствора.

Б, III. Выщелачивание поверхностей излома при температуре выше 100° (автоклавный метод) — имеет то преимущество, что для него требуются сравнительно маленькие поверхности. Поэтому здесь можно не ограничиваться применением одних порошков, а употреблять также маленькие, легко измеримые кубики, короткие отрезки стеклянных палочек и трубок. У всех этих форм поверхность может быть измерена. Кроме того здесь имеется то преимущество, что испытуемые куски совершенно покрыты водой. Но не нужно забывать, что действие последней в данном случае настолько сильно, что уже не соответствует требованиям нормального обихода. Этот метод дает в короткий срок очень сильные эффекты распада и допускает анализ вытяжки даже при незначительных количествах очень устойчивых стекол. Однако при этом мешает обильное появление чешуек выветривания, которые частью отпадают, а частью остаются приставшими к стеклу, затрудняя тем самым сравнение. Несмотря на эти недостатки, автоклавный метод ценится многими именно вследствие тех поразительных, бьющих в глаза эффектов, которые он вызывает в течение короткого времени. Но все-таки его следовало бы применять лишь для особенно устойчивых стекол; при его помощи удалось обнаружить еще довольно отчетливые различия среди тех стекол, которые малиусовская гидролитическая классификация объединяет в одну группу — „не изменяемые водой стекла“. Благодаря своим более резким эффектам описываемый метод сделал также возможным определение тех количеств кремневой и борной кислот, которые переходят в раствор из наилучших стекол. Такое определение важно потому, что как раз те стекла, которые оказываются вполне устойчивыми при чисто алкалометрическом испытании, часто отдают в раствор значительные количества борной кислоты. Автоклавный метод употребляется также для испытания стекол, применяемых при более высоких температурах, как например сосуды для стерилизации, водомерные трубки и т. д. Я сам применял его на очень устойчивых стеклах и убедился в существовании упомянутых преимуществ.

Для выполнения испытания важно иметь строго постоянную скорость нагревания и точно выдерживать температуру или соответствующее давление, которые, впрочем, могут быть выбраны разными для различных классов стекол. Применение порошков и зерен не рекомендуется, и, как указано выше, заслуживают предпочтения легко измеримые поверхности. Образец помещают в серебряный тигель, обливают водой и ставят в наполненный водой автоклав. После достижения максимальной температуры или после того как температура была выдержана в течение определенного времени, автоклав дают охладиться. Содержимое тигля фильтруют; для этого очень удобны тигли с пористым дном, изготавливаемые Государственной фарфоровой мануфактурой в Берлине. Фильтрат доводят до определенного объема и известную часть его оттитровывают; другую часть выпаривают и путем взвешивания определяют общее количество растворенного вещества. В этой части определяют SiO₂, B₂O₃, а также могущие быть CaO и BaO. Остаток высушивают и взвешивают. Является характерной потеря в весе. Результаты выражаются в мг/см².

Автоклавный метод употребляется также и на тюрингенских заводах. Фирма Грейнер и Фридрихс в Штюттербахе (Greiner u. Friedrichs-Stützerbach)¹

¹ Каталог фирмы „Chemische Normalgeräte“. Stützerbach, 1921.

применяет как способ испытания определенные потери в весе при нагревании в течение 3 час. с водой в автоклавах при различных температурах. На рис. 72 показаны образцы различных стекол, подвергнутых этому испытанию при 250°.

По мнению Бэйли (Baillie)¹, данные, выведенные из алкалиметрических определений потери в весе и общего количества перешедшего в фильтрат вещества, согласуются между собой и идут параллельно эозиновой пробе Миллиуса. Тернер² оспаривает это, возражая против широкого применения автоклавного метода, и допускает его лишь для испытания водомерных трубок и тому подобных стекол. По мнению Уитзея (Withey)³, для достижения этим способом правильного сравнения стекол необходимо, чтобы испытание производилось при различных давлениях.

Особые методы исследования применяются в тех случаях, когда должно быть испытано действие не воды, а других определенных реагентов. При этом пользуются непосредственно полыми сосудами (круглодонными колбами) и определяют взвешиванием потерю вещества, как это делал Фёрстер⁴. Недавно Тернер⁵ предложил подвешивать стеклянные диски (например вырезанное и отполированное на краях дно колбы) в стакане, содержащем 500 см³ реактива, и кипятить, поддерживая уровень жидкости постоянным, в течение 6 час. в случае воды и соляной кислоты и 3 часа — в случае щелочного раствора. Общая поверхность должна составлять от 180 до 100 см². Мерой разбедания служит потеря в весе.

Особого приема испытания требует также склонность к образованию пятен, наблюдающаяся у шлифованных и полированных оптических стекол, которые при слабой способности к выветриванию часто покрываются пятнами от соприкосновения с некоторыми агентами (потные пальцы, вар, гипс). Вообще говоря, здесь дело идет о действии кислоты. Поэтому Цшиммер⁶ производит испытание, нанося каплю 0,5%-ного раствора уксусной кислоты, к которой прибавлено 0,05% глицерина. По истечении 24 час. каплю смывают и стекло высушивают. Чувствительность, если она имеется, обнаруживают по интенсивности пятна.

Таполь (Tapolh)⁷ производит испытание также на чувствительность к кислоте, но его метод имеет более количественный характер. 1 см³ стеклянного порошка с зернами величиной от 0,15 до 0,3 мм отмеряется при встряхивании в маленькой мензурке, помещается в стакан емкостью в 80 см³, обливается

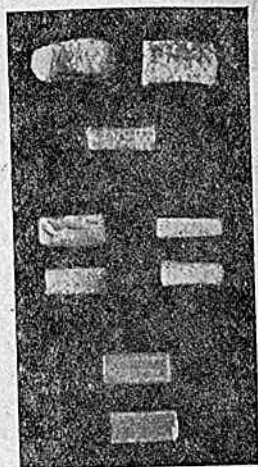


Рис. 72

¹ Journ. Soc. Glass. Techn., 6, 279, 1922; реферат в Glastechn. Ber. 1, 147, 1923.

² Дискуссия по поводу сообщения: Hodgkin u. Turner, Angriff von Wasser u. Dampf unter Druck auf Natron-Kalk-Silikatgläser, Journ. Soc. Glass Techn., 6, 307, 1923; реферат в Glastechn. Ber., 1, 144, 1923.

³ Journ. Soc. Glass Techn., 6, 289, 1923.

⁴ Ber. d. d. chem. Ges., 25, 2494, 1892; Z. f. analyt. Chem., 33, 299, 1894; там же, 33, 322, 1894.

⁵ Journ. Soc. Glass Techn., 6, 30, 1922.

⁶ Z. f. Instrumentenkunde, S. 55, 1903.

⁷ Glastechn. Ber., 1, 97, 1923.

10 см³ 0,1N соляной кислоты и оставляется стоять на 2 часа. Затем прибавляют 1—2 капли раствора метилоранжа и, не фильтруя, делают раствор щелочным, прибавляя отмеренные количества 0,1N едкого натра; наконец обратно оттитровывают избыток щелочи. Чувствительность к пятнам выражается в куб. сантиметрах нейтрализованной стеклом 0,1N соляной кислоты. Результаты совпадают с оценкой по способу Циммера. Была предложена следующая классификация стекол в отношении чувствительности к пятнам: класс А: 1 см³ стеклянных зерен нейтрализует 0,0—0,2 см³ 0,1N соляной кислоты; класс В—0,1—0,4 см³; класс С—0,4—1 см³; класс D—1—3 см³ и класс Е—более 3 см³.

При этом испытании не принимается во внимание, что чувствительность к пятнам часто вызывается воздействием кислоты на окись свинца (см. стр. 104 и 162).

ЯВЛЕНИЯ РАСПАДА

Необходимо более подробно рассмотреть те процессы и явления, которые происходят при распаде стекла. При этом мы исходим из так называемого растворимого стекла, т. е. из такого стекла, которое целиком растворяется в воде и обнаруживает явления распада наиболее сильно.

Под растворимым стеклом¹ понимают очень похожие на технические стекла, стеклообразно затвердевшие массы, получаемые сплавлением щелочей и кремнезема. При надлежащей обработке они однако нацело растворяются в воде. Смотря по тому, какая щелочь — едкий натр или едкое кали — служила для их изготовления, различают натриевое и калиевое растворимые стекла. С химической точки зрения растворимое стекло часто рассматривается как определенные силикаты, вроде Na_2SiO_3 и K_2SiO_3 . Между тем изготовляемое в технике растворимое стекло содержит обыкновенный значительный избыток кремнезема — по большей части от 3 до 4 мол. SiO_2 на 1 мол. Na_2O или соответственно K_2O . В продажу растворимое стекло обычно поступает в виде раствора, представляющего собой сиропообразную жидкость уд. веса 30—35° Вё.

Такой раствор получается не сразу. Для этого необходимо длительное кипячение измельченного стекла с водой. На практике раствор готовится путем кипячения под давлением в автоклаве.

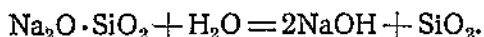
Процессы растворения будут наиболее ясны, если рассматривать отдельно натриевое и калиевое растворимые стекла. Рассмотрим сперва натриевое. Милиус и Фёрстер нашли, что при стоянии смеси из 18,5 г измельченного растворимого стекла и 70 см³ воды в течение 9 дней при 20° в раствор перешло 0,73% взятого стекла; при трехмесячном стоянии в тех же условиях растворилось 0,81%. При этом поверхность стеклянного порошка была по меньшей мере равна 8 м². Следовательно то, что перешедшее в раствор вещество совершенно не отвечало по своему составу стеклу: растворимое стекло содержало 3,2 мол. SiO_2 на 1 мол. Na_2O , а растворенная часть — 0,32 мол. SiO_2 в первом опыте и 0,55 мол. SiO_2 — во втором.

¹ Негм. Mayer, Wasserglass (Sammil. Vieweg in Vorbereitung, 1925).

на 1 мол. Na_2O . В раствор переходит больше окиси натрия, чем кремнезема, и остаток обогащается этим последним. При достаточной обработке растворимого стекла водой из него можно извлечь всю содержащуюся в нем окись натрия, причем остается чистая кремнекислота.

Таким образом процесс растворения растворимого стекла представляет собой нечто совсем другое, нежели растворение в воде постоянного по отношению к ней тела, например сахара.

Растворимое стекло разлагается по уравнению:



Невозможно однако выщелочить из растворимого стекла чистый едкий натр; в образующейся натриевой щелочи растворяется кремнекислота, и притом тем в большем количестве, чем продолжительнее действие воды, чем выше температура и чем более концентрирован раствор. Таким образом получаемый в технике раствор растворимого стекла обязан своим возникновением вторичному действию на кремнекислоту освобожденного едкого натра.

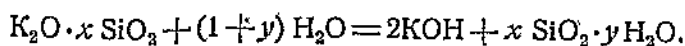
Калиевое растворимое стекло оказывается еще более непостоянным. Растворимость кремнекислоты в калийной щелочи больше, чем в едком натре, и потому получающиеся здесь растворы при прочих равных условиях богаче кремнекислотой, хотя действие воды в целом совершенно аналогично случаю натриевого стекла, т. е. прежде всего здесь тоже освобождается едкое кали. Жадность, с которой вода действует на калиевое растворимое стекло, обнаруживается в явственном выделении теплоты.

Милиус и Фёрстер¹, на опытах которых мы в данном случае основываемся, наблюдали, что густой кисель из растворимого калиевого стекла формулы $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ и воды сам собой нагрелся в течение четверти часа на 14° ; если растворимое стекло нагревалось с небольшим количеством воды до 55° , то температура смеси в несколько минут поднималась до 80° , т. е. на 25° . Отсюда становится особенно ясным, что наблюдаемые явления протекают с поглощением воды стеклом. Так в последнем из упомянутых опытов кисель в течение 10 мин. затвердел в однородную массу, да и вообще из смесей растворимого калиевого стекла и воды в течение 1—2 дней получаются твердые, как камень, стеклообразные массы; при сильном нагревании из них удаляется вода, содержание которой доходит до 50%, причем этот процесс сопровождается сильным вслучиванием вещества.

Итак, мы должны представить себе, что при действии воды эта последняя внедряется в вещество растворимого стекла, происходит его «разбухание», причем вода присоединяется к окислам, гидратирует их. Однако такой процесс невозможен без расщепления находящихся в растворимом стекле сили-

¹ Ber. d. D. chem. Ges., 22, 1, 1098, (1889).

жатов. Совершенно так же, как мы символизируем химической формулой протекающий в растворе процесс, мы можем изобразить уравнением и процесс внедрения воды в твердое вещество:



Следовательно действие воды как в растворе, так и в твердом веществе стекла приводит к разложению силикатов. Такое распадение солей при действии воды на кислоту и основание мы называем гидролитическим расщеплением.

Соли сильных кислот и сильных оснований, так называемые нейтральные соли (поваренная соль, селитра, сернокислый натрий, хлористый калий и т. д.), этому расщеплению не подвергаются. Но если соль содержит остаток слабой кислоты или слабого основания или оба вместе, то расщепляющее действие воды будет сказываться более или менее сильно. Уксуснокислый алюминий, являющийся солью очень слабого основания $Al(OH)_3$ и уксусной кислоты, которая не принадлежит к числу сильнейших кислот, в водном растворе отчасти расщеплен гидролитически: некоторая часть растворенного вещества разложена на свободные кислоту и основание. Так как при расщеплении возникают эквивалентные количества кислот и оснований, а уксусная кислота является довольно сильной кислотой, то преобладает кислотный характер: раствор уксуснокислого алюминия имеет кислую реакцию, окрашивает синюю лакмусовую бумагу в красный цвет и кисловат на вкус. Сода, т. е. соль сильного основания $NaOH$ и слабой угольной кислоты, также расщепляется гидролитически, но здесь преобладает щелочной основной характер. Водные растворы соды имеют основную реакцию, окрашивают красный лакмус в синий цвет и щелочны на вкус.

Кремневая кислота является чрезвычайно слабой кислотой. К сожалению, мы не имеем для нее числовых данных, но достаточно будет знать, что угольная кислота вытесняет ее из растворов силикатов. Она еще более слаба, чем угольная, и мы должны отнести ее к числу самых слабых из известных нам кислот. Если, несмотря на это, при сплавлении стекол из их солей вытесняются более сильные кислоты, как например угольная и серная, то это, как мы увидим, имеет другую причину. Твердо установлено, что кремнекислота является очень слабой кислотой, и вследствие этого водные растворы ее солей сильно гидролитически расщеплены. Это вытекает из незначительных теплот нейтрализации¹, которые наблюдаются при соединении кремнекислоты с едким натром и которые даже при больших избытках $NaOH$ или SiO_2 очень далеки от теплот нейтрализации, наблюдаемых при образовании так называемых нейтральных солей. Это обнаруживается далее при определении точек замерзания² растворов растворимого стекла, когда отдельная молекула соли проявляет сложное действие, указывающее на расщепление³. Такие же результаты дают и опыты для определения электропроводности растворов силиката натрия⁴.

¹ Thomson, Thermochemische Untersuchungen, Stuttgart, S. 64, 1906.

² Kahlenberg u. Lincoln, Journ. phys. Chem., 2, 77, 1898.

³ См. стр. 13.

⁴ Kohlrausch, Ztschr. f. phys. Chem., 12, 773, 1898; Kahlenberg u. Lincoln, Journ. phys. Chem., 2, 77, 1898.

Эти факты были прекрасно дополнены обширными исследованиями Морей (Morey)¹ над системой $\text{H}_2\text{O}-\text{K}_2\text{SiO}_3-\text{SiO}_2$, охватывающими большой температурный интервал (от 200 до 1000° С). При более высоких температурах и соответствующих им упругостях водяных паров растворы силикатов сильно концентрированы, имеют высокое содержание силиката и потому представляют собой славы, содержащие небольшие количества воды; поэтому ряд калийных силикатов (K_2SiO_3 —выше 610°; $\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ —между 370 и 610°; $\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ —между 200 и 370°; $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ —между 280 и 405°; $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и $\text{KH Si}_2\text{O}_5$ —между 420 и 515°) устойчив при этих температурах в кристаллическом состоянии в равновесии с соответствующими, содержащими воду сплавами. Это обстоятельство важно прежде всего для автоклавного метода (см. стр. 118). У калиевых стекол, обрабатываемых в автоклаве при температурах выше 200°, можно было бы ожидать появления кристаллического $\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а из наблюдений Милиуса вытекает, что аналогичные новые кристаллические выделения дают в автоклавах также и силикаты других оснований. Исследования Морей показывают далее, что при понижении температуры жидкая фаза содержит все больше и больше воды, вследствие чего упомянутые калийные силикаты подвергаются разложению, так что при температурах ниже 200° ни один твердый силикат не находится в равновесии с раствором. Сам раствор также почти нацело гидролитически расщеплен; поэтому в истинном растворе находятся лишь исчезающие малые количества SiO_2 , стоящие в равновесии с гидролизованной частью.

Степень гидролитического расщепления зависит от соотношения концентраций реагирующих составных частей. При разбавлении растворов растворимого стекла гидролиз увеличивается, и в очень разбавленных растворах соль почти нацело расщеплена на свободный едкий натр и свободную кремнекислоту. Согласно измерениям Каленберга и Линкольна (Kahlenberg u. Lincoln)² раствор 1 граммиквивалента $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ в 1024 л воды имеет электропроводность 148, тогда как соответствующий раствор едкого натра — 181. Таким образом разведенные растворы растворимого стекла ведут себя почти так же, как если бы они были растворами едкого натра. Разумеется, соотношения усложняются благодаря присутствию свободной кремневой кислоты, так как эта последняя находится не в истинном растворе, а, как говорят, „растворена коллоидно“. Этим вызываются очень своеобразные явления, рассмотрение которых завело бы нас слишком далеко³.

Из описанного понятно, что те слабые растворы NaOH, которые первоначально образуются при действии воды на растворимое стекло, содержат лишь небольшие количества полунто, перешедшей в раствор кремнекислоты. И, наоборот, расщепление уменьшается при увеличении концентрации продуктов гидролиза, а вместе с тем возрастает относительное количество не подвергшегося разложению вещества. Поэтому прибавление крепкого раствора NaOH подавляет гидролиз. В связи с этим стоит тот факт, что сильно концентрированный раствор едкого натра, получающийся при внедрении воды в раствори-

¹ Morey u. Niggli, Journ. Chem. Soc., 35, 1086, 1913; Morey, Journ. Amer. Soc., 36, 215, 1914; Ztschr. f. anorg. Chem., 85, 305, 1914; Morey, Journ. Amer. Chem. Soc., 39, 1173, 1917.

² Loc. cit.

³ См. об этом кроме упомянутых трудов в особенности: Mylius, Berichte des VI Internat. Kongresses für angewandte Chemie, T. I, S. 677; Sprechsaal, 140, 1908 и работы акад. И. В. Гребенщикова.

мое стекло, нацело переводит в растворимую форму находящуюся тут же кремнекислоту. Растворить растворимое стекло целиком в большом количестве воды удается лишь при температурах выше 100°; если же оставить порошок растворимого стекла набухать с небольшим количеством воды, то получается, как это показали уже опыты Милнуса и Ферстера (см. стр. 121), гидратированное растворимое стекло, которое кажется сухим на вид и нацело растворяется в воде¹.

Все это относится по большей части ко вторичным процессам растворения. Нас интересует также и протекающий в стекле первичный процесс. Выше мы видели, что растворение щелочей и поглощение силикатами воды невозможны без расщепления находящихся в стекле силикатов. Если это расщепление вызывается водой, то степень его будет зависеть от отношения количеств кремнезема и щелочи совершенно так же, как и при только что рассмотренном гидролизе в растворе. Чем больше будет преобладать кремнезем, тем сильнее будет силикат сопротивляться расщеплению водой.

Получить практически применимые стекла возможно лишь, введя в них еще и другие окислы. Чаще всего наряду со щелочными окислами и кремнеземом применяется для этого известь.

Как понижается разлагаемость стекол при возрастании содержания кремнезема, если молекулярное отношение щелочей и извести остается неизменным, показывает исследование Шварца².

Шварц произвел ряд пробных плавок, полученные стекла измельчал и подвергал стеклянный порошок действию 10%-ной соляной кислоты. В раствор

Таблица 28

Молекулярные отношения сплавов				Количество стекла, растворенное, в 10%-ной соляной кислоте (в %)
SiO ₂	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	
3	1	1	—	45,25
4	1	1	—	7,66
5	1	1	—	0,65
6	1	1	—	0,33
5	1	—	1	0,58
6	1	—	1	0,17

переходили большие или меньшие количества вещества стекол, смотря по их составу, который приведен в последнем столбце табл. 28.

Бросается в глаза, что количество растворенного вещества убывает при возрастании содержания SiO₂. При равном единиче отношении чисел молекул извести и окиси калия (или соответственно окиси натрия) стекло получает неко-

¹ Savel, Journ. Soc. Chem. Ind. 63, 1948. Такой порошок растворимого стекла, спрессованный в маленькие брикеты, фирма Генкель (Henkel) в Дюссельдорфе выпускает в продажу для хозяйственных целей под названием „портила“.

² Verh. d. V. z. Beförderung d. Gewerbeil., 90, 1887.

торую устойчивость только тогда, когда на 2 мол. основных окислов приходится 5 мол. SiO_2 . При дальнейшем прибавлении SiO_2 устойчивость возрастает. Различие между окисями калия и натрия, выявляющееся особенно резко на растворимых стеклах, обнаруживается даже у относительно хороших и имеющих высокое содержание извести стекол с 5 и 6 мол. SiO_2 на 2 мол. основания. И здесь известково-калиевые стекла оказываются несколько менее устойчивыми, чем известково-натриевые.

На влияние возрастающего содержания извести указывают опыты Милиуса и Фёрстера¹; вместе с тем они позволяют произвести сравнение как натриевых, так и калиевых стекол с не содержащим извести растворимым стеклом. Табл. 29 показывает количества растворенного вещества, полученные при нагревании стеклянного порошка в течение 5 час. в платиновой колбочке с 70 см³ воды при 100°.

Таблица 29

Формула	Растворенное вещество (в мг)	Формула	Растворенное вещество (в мг)
2 $\text{K}_2\text{O} \cdot 6 \text{SiO}_2$	6624	2 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6 \text{SiO}_2$	2987
$1\frac{3}{4} \text{K}_2\text{O} \cdot 1\frac{1}{4} \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. . .	4674	$1\frac{3}{4} \text{Na}_2\text{O} \cdot 1\frac{1}{4} \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. . .	507,6
$1\frac{1}{2} \text{K}_2\text{O} \cdot 1\frac{1}{2} \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. . .	223,5	$1\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{O} \cdot 1\frac{1}{2} \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. . .	42,4
$1\frac{1}{4} \text{K}_2\text{O} \cdot \frac{3}{4} \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. . .	32,1	$1\frac{1}{4} \text{Na}_2\text{O} \cdot \frac{3}{4} \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. . .	17,4
1 $\text{K}_2\text{O} \cdot 1 \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. . .	9,5	1 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. . .	7,4

Как видно из таблицы, растворимость стекла понижается при возрастании содержания кальция. В этих цифрах находит подтверждение также тот факт, что калиевые стекла легче растворимы, чем эквимолекулярного состава натриевые стекла. Однако это различие, весьма сильно выраженное у растворимого стекла и близких к нему стекол, содержащих CaO , все более и более сглаживается у стекол с большим содержанием извести.

Итак мы приходим к выводу, что растворимость как растворимого, так и обычного стекла постепенно уменьшается по мере возрастания содержания извести и кремнезема.

Явления набухания, наблюдающиеся у растворимого стекла, обнаруживаются также и в настоящих стеклах.

Шотту² удалось показать на целом ряде стекол, что они всасывают в себя воду, которая при нагревании удаляется; однако это удаление воды одновременно сопровождается помутнением, растрескиванием и крошением стекла. При обработке стекол водой наряду с ее поглощением происходит также и обеднение поверхности стекла щелочью. Аналогичные наблюдения были собраны и Фёрстером³. Милиусу Грошупфу (Gro-

¹ Ber. d. D. chem. Ges., 22, 1104, 1889.

² Ztschr. f. Instrumentenkunde, 9, 86, 1889.

³ Ber. d. D. chem. Ges., 25, 2495, 1892; 26, 2920, 1893.

schuff) удалось очень тщательно исследовать такие стекла, которые в течение многих лет находились в аккумуляторах в соприкосновении с водой и потому ясно обнаруживали ее действие. Оказалось, что плохое стекло заметно выщелачивается аккумуляторной жидкостью и напитывается водой, причем количество извлеченных щелочей и поглощенной воды доходит до 120%. В этом последнем случае сердцевина и поверхностный слой стекла имели следующий состав:

	Сердце- вина	Поверх- ностный слой		Сердце- вина	Поверх- ностный слой
SiO ₂	69,7	77,4	MgO	0,2	0,2
SO ₃	0,4	?	Na ₂ O	22,8	4,6
Al ₂ O ₃	1,4	2,7	K ₂ O	3,7	1,1
Mn ₂ O ₄	0,5		H ₂ O	0	12,0
CaO	1,3	1,5			

В момент извлечения из воды это стекло казалось неизменным, но при лежании на воздухе оно выветрилось с образованием на поверхности многочисленных трещин. В других случаях изменение становится заметным лишь при нагревании. Если такое стекло медленно нагревать, то по мере удаления поглощенной им воды внешний слой стекла отслаивается. Быстрое нагревание до температуры выше 500° приводит к другого рода расстекловыванию, когда поверхность стекла покрывается бесчисленными маленькими пузырями и под микроскопом получается впечатление пены. Это явление наступает при нагревании на паяльной лампе также и таких стекол, которые поглотили воду из воздуха¹. Впрочем количество поглощенной этими стеклами воды гораздо больше (в одном из случаев — приблизительно в 4 раза), чем то соответствовало бы простому замещению 2NaOH 1 мол. воды. Оно тем больше, чем богаче стекло щелочью.

Труднее доказать поглощение воды стеклом, т. е. набухание этого последнего, в случае более удовлетворительных и особенно хороших стекол, так как чем лучше стекло, тем на меньшую глубину проникает процесс набухания. Обыкновенно в этих случаях довольствуются лишь обнаружением растворившегося вещества. Но даже и для хороших стекол мы имеем доказательство того, что они поглощают воду; этим доказательством являются опыты Габера (Haber)², которому удалось установить возникновение электрических сил на границе двух фаз для случая погруженного в кислоты или щелочи стекла. Следует однако отметить, что на тугоплавком немском стекле это явление становилось заметным лишь после двухчасового нагревания в автоклаве с водой при 200°.

Пониманию набухания стекла могут способствовать также опыты Бунзена (Bunsen)³ и Варбурга — Имори (Warburg u. Ihmori)⁴.

¹ См. стр. 106 рис. 67.

² Ztschr. f. phys. Chem., 67, 409, 1909.

³ Wiedemanns Annal., 20, 545; 22, 145; 24, 1885.

⁴ Wiedemanns Annal., 27, 481, 1886.

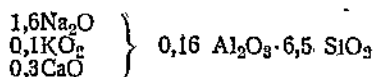
Они интересны в особенности потому, что показывают, что описанные действия производятся не только жидкой водой, но вызываются также и водяным паром и влажным воздухом. С другой стороны, набухание проявляется здесь в иных формах, так как щелочь не удаляется с поверхности, а следовательно принимает участие в абсорбции воды или соответственно угольной кислоты. Бунзен поместил стеклянные нити в расширенную часть барометра и наполнил его углекислотой. Если последняя не содержала следов водяного пара, то никаких изменений не наступало. Когда углекислота была влажной, действие воды обнаруживалось в том, что на поверхности стеклянных нитей освобождалась щелочь, которая и поглощала CO_2 . Поверхность стеклянных нитей составляла $13\,628\text{ см}^2$. В течение первого года она поглотила $42,91\text{ см}^3$ углекислоты, в течение второго года — $15,03\text{ см}^3$ и в течение третьего — $12,04\text{ см}^3$. Состав стекла был следующий: SiO_2 — $70,7\%$; Na_2O — 16% ; K_2O — $2,1\%$; CaO — 9% ; MgO — $0,3\%$; Al_2O_3 — $1,9\%$ и Fe_2O_3 — $0,7\%$.

Большое значение имеют также опыты Варбурга—Имори, в которых непосредственно взвешивались те количества воды, которые были поглощены стеклом. Понятно, что поглощение воды зависит от парциального давления водяных паров. В ненасыщенных парах 1 см^2 поверхности стекла поглощает от $0,001$ до $0,002\text{ мг}$ воды. По мере того как водяной пар приближался к насыщенному состоянию, количество поглощенной воды возрастало до $0,02\text{ мг}$. Если такую стеклянную поверхность поместить в пространство с малой упругостью водяных паров, то вода испаряется с поверхности. Таким образом взвешенная в этом случае водяная пленка не сохраняется продолжительное время. Поэтому Варбург и Имори говорят о временной водяной пленке. Ее существование обусловлено главным образом находящимися на поверхности несвязанными щелочами, которые притягивают воду. Если удалять их обработкой кипящей водой, то прибыль в весе будет значительно меньше: $0,004\text{ мг}$ вместо $0,048$ у тюрингенского стекла и $0,002\text{ мг}$ вместо $0,023$ у калиевого (вероятно — богемского?) стекла.

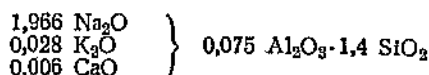
Как видно, поглощение воды стеклами хороших сортов весьма незначительно и может быть установлено лишь на наиболее точных весах. Гораздо легче удастся доказать сопутствующее поглощению выщелачивание щелочей, и потому большинство исследований относится к определению количества переходящего в раствор вещества. На этот счет имеется чрезвычайно богатая литература, подробное рассмотрение которой считаем излишним. В этих исследованиях по большей части приняты во внимание лишь щелочные составные части. Полные анализы веществ, перешедших в раствор при обработке стекол холодной водой, дал Кольрауш¹; он же произвел их сравнение с анализами самих стекол.

¹ Ber. d. D. chem. Ges., 26, 2998.

При обработке 92 бутылочного стекла состава:

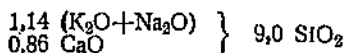


250 г воды в раствор перешло 149 мг, причем растворенное вещество имело следующий состав:

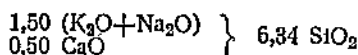


Здесь, как и в случае растворимого стекла, произошло значительное обогащение растворенного вещества окисью натрия за счет кремнезема.

Аналогичные результаты были получены с тугоплавким богемским стеклом. Его состав отвечал формуле:



При обработке 8 г этого стекла 200 г воды в раствор перешло лишь 80,6 мг, что стоит в согласии с сильным преобладанием в данном стекле кремнезема; растворенное вещество имело следующий состав:



И здесь раствор беднее кремнеземом, нежели стекло.

Растворение составных частей стекла водой зависит, разумеется, от ее температуры: чем выше температура, тем сильнее разведение. Из четырех одинаковых колб¹ в раствор перешли следующие количества (считая на 1 см² поверхности):

В 24 часа при	0°	1,9 мг
" 24 "	18°	6,4 "
" 1 час "	42°	9,1 "
" 1 " "	80°	153,0 "

Количества вещества, растворенные при низкой и высокой температурах, различаются между собой, вообще говоря, тем сильнее, чем большую величину имеет разведение уже при обыкновенной температуре. Это иллюстрируется табл. 30.

Особенно замечательно то явление, что по мере обработки стекла водой количество растворяющегося вещества уменьшается. Мы видели это уже из исследований Бунзена², где количество абсорбированной угольной кислоты понижалось с течением времени. Еще яснее это обнаруживается у Варбурга—Имори, где достаточно было обработки кипящей водой, чтобы свести абсорбцию водяного пара на поверхность стекла до совсем малых величин, а у некоторых стекол — даже до нуля.

¹ Mylius u. Förster, Ztschr. f. Instrumentenkunde, 11, 311, 1891.

² См. стр. 127.

Это улучшение поверхности стекла при обработке водой было отмечено уже Кольраушем¹, который исследовал стекла, определяя электропроводность приведенной в соприкосновение с ними воды². Здесь ясно обнаружилось, что при повторной обработке стекол водой ее действие уменьшается. После обработки горячей водой, а также после более продолжительного действия кислот лучшие стекла становились еще более стойкими по отношению к воде, чем были прежде. Особенно замечателен следующий опыт. Сосуд, служивший для определения электропроводности, в течение десяти лет выщелачивался водой, а затем в него многократно перегонялась из припаянного запасного сосуда вода, причем все время поддерживался вакуум. После 30 перегонок электропроводность воды понизилась до 0,04³, тогда как наименьшая величина, найденная до выщелачивания, составляла 0,25. При перегонке на воздухе не удалось получить проводимости, меньшей 0,7.

Таким образом мы видим, что при продолжительной обработке водой поверхность хороших стекол становится в конце концов практически неизменной. Эта цель тем труднее достижима, чем хуже стекло. Чем стекло лучше, тем скорее вода перестает на него действовать. Это очень ясно показывают новые опыты Милиуса⁴, при которых для испытания была применена рассмотренная на стр. 113 иодэозиновая проба, а склонность стекла к раздвиганию была выражена в миллиграммах иодэозина, воспринятых 1 см² свежей поверхности излома.

Эти опыты дали следующие результаты (табл. 31).

Таблица 31

Стекло	Количество иодозина в мг, освещенное в течение			Отношение количеств, освещенных за 1 час и за 1 мин.
	1 мин.	10 мин.	1 часа	
Калиевое растворимое стекло . . .	3,2	18,0	—	—
Трубочное стекло А низкосортное	1,3	4,2	5,7	4,4
" " В	0,5	1,0	1,5	3,0
Аппаратное стекло	0,2	0,2	0,2	1,0

Мы видим, что разложение, претерпеваемое плохими стеклами, повышается в 3 или соответственно в 4,4 раза, когда продолжительность воздействия увеличивается с 1 мин. до 1 часа; действие же воды на хорошие аппаратные стекла заканчивается⁵ уже через 1 мин.

Нужно однако сказать, что не всегда по величине перво-

¹ Annal. d. Phys. u. Chem., 44, 577, 1891; Ber. d. D. chem. Ges., 24, 3560; там же, 26, 2998.

² См. стр. 112.

³ Kohlrausch u. Heidwoller, *Annal. d. Phys. u. Chem.*, 53, 209.

⁴ Ztschr. f. anorg. Chem., 55, 254, 1907.

⁵ В оригинале: „достигает максимума“. (Прим. перев.)

Сорт стекла	Состав (в %)				Формула	Количество растворенной щелочи, отнесенное к определенным поверхностям при	
	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	20°	80°
Kähler & Martini	75,4	9,8	4,4	9,9	1,0	0,95Na ₂ O 0,85CaO } 6SiO ₂	1,0 6,7
Schweig & Comp.	78,8	10,1	3,6	7,2	0,3	0,6Na ₂ O 0,9CaO } 6SiO ₂	1,5 8,9
Kavaller	79,1	6,4	6,7	7,6	0,2	0,72Na ₂ O 0,57CaO } 6SiO ₂	2,1 8,9
Богенское полное стекло	76,5	9,2	5,5	8,2	0,6	0,99Na ₂ O 0,69CaO } 6SiO ₂	10 43
Leybold'a	76,5	10,4	6,6	5,9	0,6	1,31Na ₂ O 0,45CaO } 6SiO ₂	13 176
Schilling	73,1	13,4	5,3	5,8	2,2	1,35Na ₂ O 0,47CaO } 6SiO ₂	21 270

начального распада можно совершенно точно определить ход дальнейшего¹ разложения. Пример этого дает Милиус (табл. 32).

Таблица 32

Стекло	Количество подзоны в мг, осевшее на 1 дм ² поверхности излома		
	I	II	Приращение
	через 1 мин.	через 1 день	II—I
A	0,01	0,01	0
B	0,16	0,40	0,24
C	0,17	0,80	0,63
D	0,20	1,10	0,90
Зеркальное стекло	0,20	0,28	0,08

Как мы видим, зеркальное стекло является здесь исключением из данного выше правила: несмотря на значительное первоначальное разъедание, последующий распад поразительно мал. Другими словами, зеркальное стекло довольно гигроскопично, но вместе с тем оно почти недоступно выветриванию. Этот опыт, который очень часто проделывался, доказал необходимость пополнить простое испытание на щелочь таким образом, чтобы оно учитывало влияние времени и температуры (ср. естественная щелочность и щелочность выветривания, стр.109): выщелачивание в течение 7 дней при 18° и в течение 3 час. при 80° С.

Тот факт, что переход щелочей в раствор из поверхностного слоя хороших стекол заканчивается довольно быстро, привел к допущению, что поверхность стекла богаче щелочью, нежели остальная его масса. Однако это сомнительно, так как слои стекла, обнажающиеся при удалении травлением поверхностного слоя, не обнаруживают никакого изменения растворимости².

Разъедающее действие растворов химических агентов, т. е. кислот, оснований и солей, ничем в принципе не отличается от действия чистой воды. Но особенно строгое сходство сохраняется при действии кислот. Так как последние нейтрализуют щелочь, перешедшую в раствор под влиянием воды, то вторичное действие щелочей ослабляется, и потому кислоты разъедают стекло, вообще говоря, слабее, чем вода³.

Очень сильно разведенные щелочи, например 0,001N растворы их, действуют почти так же, как и чистая вода, но их действие быстро возрастает с увеличением концентрации. В случае известково-щелочных стекол в первую очередь растворяется щелочной силикат, а двунормальный едкий натр растворяет их нацело. Сильно концентрированные щелочи меньше разъедают

¹ В оригинале: „замедленного“. (Прим. перев.)

² Kohlrausch, loc. cit.

³ Förster, Ztschr. f. Instrumentenkunde, 13, 457, 1893:

стекло при обыкновенной температуре, чем более слабые растворы их; при 100° их действия в наилучшем случае выравниваются.

Действие солей на стекло очень различно. Такие соли, которые гидролитически отщепляют в водном растворе щелочь, например сода, действуют подобно щелочам.

Понятно, что приведенные здесь правила не всегда оказываются верными. Так например могут сказываться индивидуальные особенности растворителей. Фосфорная кислота сильно растворяет кремнезем стекла и потому чрезвычайно сильно разъедает стекла. Еще сильнее выражено это свойство у плавиковой кислоты. С другой стороны, возможно, что какая-либо определенная составная часть стекла обладает необычайно высокой растворимостью по отношению к известным реактивам. Так например стекла, содержащие борную кислоту, очень чувствительны к щелочам, хотя по отношению к другим реагентам они могут быть чрезвычайно устойчивы (см. также стр. 162).

Но, вообще говоря, явления распада стекла в существенных своих чертах могут рассматриваться как результат действия воды; они целиком могут быть сведены к «набуханию» и «растворимости» окислов, находящихся в стекле в несвязанном состоянии или освобожденных гидролизом. С этих точек зрения можно объяснить и только что рассмотренное явление улучшения стекла путем обработки водой. Вода действует не только в чистом виде на поверхность стекла, — она действует и как раствор в самом стекле. Мы видели, что влажный эфир, т. е. раствор в эфире очень малых количеств воды, действует, как сама вода (см. стр. 113). Это действие будет тем больше, чем выше концентрация воды, и наоборот. Разъедаемый водой слой стекла представляется в известном смысле раствором воды в стекле, и чем хуже стекло, тем больше будет концентрация воды в этом растворе. Насыщенный водой поверхностный слой действует на глубже лежащие слои приблизительно так же, как раствор воды в эфире действует на поверхность. Аналогично тому, как диффундируют соли в желатиновый слой (см. стр. 16), может происходить и в разбухшем стекле перемещение щелочи в направлении более богатых водой слоев, а вместе с тем и глубокий распад. Если стекло более высокого качества, то поверхность его впитает меньше воды. В соответствии с незначительной концентрацией воды в поверхностном слое, ближайший глубже лежащий слой впитывает ее еще меньше, и очень скоро количество поглощенной воды станет таким ничтожным, а состояние ее столь мало активным, что соседний слой останется неизменным. В случае хорошего стекла количество воды, поглощенной наружным слоем стекла, будет уже так мало, что глубокого разъедания не происходит. У идеального стекла не должно бы происходить никакого поглощения. В связи с этим следует напомнить о том, что Габеру удавалось наблюдать на тугоплавком иенском стекле появление электрических сил на-

границе двух фаз (а это возможно только в случае поглощения воды твердой фазой) лишь после нагревания его с водой в автоклаве (см. стр.127).

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

Последние соображения показали нам, что процесс распада стекла происходит в нем самом. Отсюда, вытекает, что этот процесс сильно отличается от процесса растворения химически индивидуального тела. В последнем случае переход вещества в жидкую фазу наступает при соприкосновении его с растворителем, причем в процессе участвует лишь самый внешний, пограничный слой тела и скорость перехода зависит только от диффузии растворенного в этом слое вещества в растворитель (Noyes — Whitney¹, Nernst² и Brunner³). Когда растворитель насыщен растворяющимся веществом, переход оканчивается. Концентрацию раствора, насыщенного при какой-либо определенной температуре данным веществом (т. е. находящегося в равновесии с твердой фазой этого вещества), мы называем растворимостью данного вещества⁴.

В случае разедания стекла водой концентрация образующегося раствора такого значения не имеет, так как насыщенного раствора стекла в воде не существует. Когда прекращается переход составных частей стекла в раствор, то это обуславливается не насыщением растворителя, а составом и предшествовавшим изменением растворяющегося стекла. Растворяемое тело не отдает более своих составных частей раствору, хотя этот последний и не насыщен относительно их. Неправильно поэтому обозначать степень разедаемости стекла водой термином «растворимость». Согласно приведенным выше соображениям, правильнее называть это свойство выщелачиваемостью. Необходимо также принять во внимание, что ни один из различных описанных методов исследования (см. стр.108) не дает абсолютной меры для выщелачиваемости. Никогда мы не получаем максимальной выщелачиваемости, которую можно было бы поставить в параллель с «растворимостью» в вышеуказанном смысле этого слова, так как полученное для выщелачиваемости значение зависит от той поверхности, которая подвергнута разеданию. Кроме того мы определяем ведь не предельную величину, а всегда только растворившееся за определенное время количество вещества. Таким образом результат всегда является функцией времени, а измерения — измерениями скорости, т. е. определениями скорости выщелачивания. Понятно, что она прекрасно может служить мерой степени

¹ Ztschr. f. phys. Chem., I, 689, 1897.

² Там же 47, 52, 1904.

³ Там же, 47, 56, 1904.

⁴ При данной температуре. (Прим. перев.)

⁵ Пример: насыщенный водный раствор хлористого натрия содержит 26,4 г NaCl в 100 г раствора. Мы говорим, что растворимость хлористого натрия при 20° равна 26,4%.

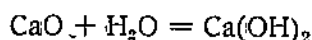
устойчивости стекла и коротко обозначаться словом «выщелачиваемость», которое охватывает все упомянутые явления также и в количественном отношении. Мы должны строго различать «растворимость» и «выщелачиваемость»: свободные окислы или соответствующие гидроокиси «растворяются», а стекло — «выщелачивается».

Как мы видели, выщелачивание стекла связано, с одной стороны, с переходом находящихся налицо свободных окислов в гидроокиси (гидратация), а с другой стороны, с расщеплением силикатов, боратов и т. д. водой (гидролиз), причем в обоих случаях образуются более или менее растворимые в воде гидраты окислов. При этом влияние состава стекла может проявляться в различных направлениях. И гидратация и гидролиз изменяются если заместить в стекле некоторое число молей данного окисла равным числом молей другого, т. е. если например заместить в стекле, не изменяя в остальном его молярного состава, CaO через PbO . Кроме того на выщелачиваемость влияет и молярное отношение, в котором находятся в стекле одни и те же окислы, т. е. если например известково-натриевое силикатное стекло содержит в одном случае 1CaO , $0,5\text{Na}_2\text{O}$ и 4SiO_2 , а в другом — 1CaO , $1\text{Na}_2\text{O}$ и 6SiO_2 . Наконец можно себе представить еще влияния, обусловленные пространственным расположением различных молекул. Все эти влияния действуют одновременно и перекрещиваются между собой. Их нужно рассмотреть отдельно.

а) Влияние характера окисла. Прежде всего необходимо различать поведение свободных и связанных окислов. Свободные окислы очень сильно отличаются друг от друга по своему отношению к воде. Окись калия K_2O и окись натрия Na_2O в присутствии воды чрезвычайно непостоянны: малейшие ее следы, приходящие в соприкосновение с этими веществами, тотчас же связываются химически, причем окись переходит в гидроокись. Окиси, как говорят, «гидратируются». Окись свинца и окись цинка гидратируются с большим трудом. Это поведение обнаруживается также и на окисях, возможно, находящихся в свободном состоянии в стекле, поскольку они приходят в соприкосновение с водой в пограничном слое. Поэтому было бы весьма важно иметь числовое выражение, характеризующее ту силу, с которой окись стремится гидратироваться, или, как еще говорят, «сродство» окиси к воде. Точной мерой этой величины является изменение свободной энергии, которое происходит при процессе гидратации данного окисла. Свободная энергия этого процесса неизвестна. Мы можем однако заменить ее в грубом приближении теплотой гидратации. Эта последняя будет идти в первом приближении параллельно сродству окисла к воде. Реакция



доставляет 42 100 кал на каждый моль K_2O ; реакция



доставляет 15500 кал. Эти числа показывают, что склонность к гидратации у'извести много меньше, чем у окиси калия. Теперь мы можем расположить главнейшие образующие стекло окислы, как это и сделано в табл. 33, по величинам теплот гидратации, поскольку эти последние известны. Тогда мы получаем такую последовательность: K_2O , Na_2O , BaO , SrO , CaO , PbO , MgO и ZnO , причем теплота гидратации падает от 42 100 до 5 400 кал и делается отрицательной у ZnO . Это значит, что при гидратации ZnO теплота поглощается: признак очень незначительной в сравнении с другими окислами склонности к гидратации. Таким образом при замещении в вышеуказанном порядке одного окисла другим в молекулярно одинаково составленных стеклах сила разъедания водой будет убывать, если только окислы находятся в стекле в свободном состоянии.

Таблица 33

Теплоты гидратаций и растворимость окислов, входящих в состав стекла

Окисел	Формула	Молекулярный вес	Теплота гидратации (в кал/моль)	Растворимость (в мг на 100 г воды)
Окись калия	K_2O	94,2	42 100	76 700
" натрия	Na_2O	62,0	35 500	65 800
" бария	BaO	153,4	22 260	2 850
" стронция	SrO	103,5	17 700	580
" кальция	CaO	56,1	15 540	151
" свинца	PbO	223,2	?	17
" магния	MgO	40,3	5 400	0,89
" цинка	ZnO	81,0	-2 400	0,13
Борный ангидрид	B_2O_3	69,8	16 800	2 360,0
Кремнезем	SiO_2	60,3	Неизвестна	Очень низка

Но как же ведут себя связанные окислы? Они соединены преимущественно с кремнекислотой, а эта последняя представляет собой кислоту чрезвычайно слабую. Поэтому все силикаты обнаруживают очень большую склонность к гидролизу, результатом которого опять-таки является образование гидроокисей. Силикаты не могут непосредственно, без разложения, растворяться в воде; входящие в их состав окислы также подвергаются гидратации и ведут себя затем уже как окислы, находящиеся в стекле в свободном состоянии.

Но гидратация окислов представляет собой лишь первичное изменение стекла. Чтобы наступило выпечалачивание, гидроокись должна растворяться в воде. Правда, и нерастворимая окись подверглась бы гидратации, но она осталась бы в виде гидрата окиси в стекле. Чем более растворима окись в воде, тем легче она может быть удалена из стекла. Итак в проникшей в стекло воде образуются растворы окислов, ибо доказано, что поглощенное стеклом количество воды гораздо больше, чем то нужно

для гидратации (см. стр.126). Содержание окислов в образовавшихся в стекле растворах будет тем больше, чем выше растворимость в воде. Но вместе с тем соответственно больше будет и разность концентраций между раствором и прилегающим к стеклу слоем воды, а пропорционально ей возрастет и та скорость, с которой гидрат диффундирует из стекла в наружную воду. Таким образом скорость выщелачивания растет параллельно растворимости в воде находящихся в стекле окислов.

Сюда присоединяется еще следующее. Если растворимость выразить целиком в молях, то получим, что в 20 мол. воды (360 г) растворяется около 3 г-мол гидрата окиси калия и лишь 0,008 г-мол гидрата окиси кальция. Если мы допустим, что 20 000 мол. воды ¹ произвели свое действие в каком-либо месте, то из него будет удалено 3000 мол. K_2O , тогда как то же самое число молекул воды в гораздо более долгое время извлечет всего лишь 4 мол. CaO . На место 3000 мол. K_2O станут по крайней мере 3000 мол. воды, на место 4 мол. CaO — только 4 мол. H_2O . Понятно, что эти 4 мол. воды смогут растворить гораздо меньше лежащих по соседству молекул стекла, чем те 3000, которые заняли место удаленных молекул окиси калия. Таким образом сильно растворимые в воде окислы позволяют воде произвести гораздо более глубокое разъедающее действие, чем окислы малорастворимые ². И обратно, эти последние представляют до известной степени защиту для других. Наконец нужно еще принять во внимание, что образующиеся вначале насыщенные растворы наиболее растворимых окислов, особенно щелочных окислов, сильно притягивают воду. Они разбавляются до известной степени автоматически и дают возможность перейти в раствор новым количествам окисла.

Приведенные соображения относительно выщелачивания растворимых окислов и дальнейшего внедрения раствора в стекло показывают, что истинная растворимость окислов в воде должна иметь определенное влияние на выщелачиваемость стекла. Мы видим далее, что эта растворимость идет строго параллельно теплоте гидратации, как то ясно показывает вышеприведенная табл. 33. Расположив указанные в ней окислы по величине их растворимости в воде, мы получаем совершенно ту же последовательность, которую дают нам теплоты гидратации. Мы признали, что склонность к гидратации и растворимость в воде являются главными свойствами, обуславливающими выщелачиваемость стекла. Следовательно можно принять за правило, что выщелачиваемость стекол, составленных по одинаковым молекулярным пропорциям, стоит в определенной зависимости от растворимости входящих в их состав окислов.

Это правило я опубликовал в 1910 г. в первом издании этой книги. Некоторыми оно было принято как само собой разумеющееся, другие обратили на него мало внимания. Поэтому займемся его проверкой на полученном за истекшее время материале.

¹ Это — очень маленькое число, если иметь в виду, что в 1 см³ воды содержится более 20 000 триллионов молекул.

² Этот результат совершенно подобен тому, который на основании других воззрений мы получили уже на стр. 134.

По растворимости окислов и по еще более отличающимся друг от друга теплотам их гидратации калиевые стекла должны бы легче подвергаться разьеданию, чем соответствующие натриевые. Этот вывод подтверждается уже знакомыми нам опытами Милиуса и Фёрстера¹. Калиевое стекло при всех изученных составных выщелачивается сильнее, чем соответствующее ему натриевое.

Заслуживает внимания то обстоятельство², что соединения $K_2Si_2O_5$ (или $K_2O \cdot 2SiO_2$) и Na_2SiO_3 (или $Na_2O \cdot SiO_2$) в одинаковой степени разлагаются водой. $KHSi_2O_5$ (или $K_2O \cdot H_2O \cdot 4SiO_2$) и $Na_2Si_2O_5$ (или $Na_2O \cdot 2SiO_2$) разлагаются одинаково медленно. Таким образом, чтобы приобрести ту же самую разлагаемость, как у натриевого соединения, калиевое соединение должно иметь более высокую степень кислотности.

Стекла, изготавливаемые на практике, использовать в данном случае трудно, так как их молекулярный состав изменяется несистематично и так как на них сильно сказывается влияние других окислов. Различие в растворимости окислов в воде позволяет ожидать лишь незначительных отличий в выщелачиваемости, как это и обнаруживается на приготовленных Милиусом и Фёрстером сплавах состава $1Me_2O \cdot 1CaO \cdot 6SiO_2$. Поэтому на хороших стеклах более сложного состава легко могут получиться кажущиеся отклонения от вышеназванного правила, особенно в случае недостаточно определенных поверхностей, как это имеет например место при исследовании порошков. Этим объясняются те противоположные результаты, к которым приходит Педдль.

Окислы щелочноземельных металлов следуют за окислами щелочных, и притом в следующем порядке: BaO , SrO и CaO . Чтобы проверить это положение, я заставил своих сотрудников приготовить и исследовать ряд бариевых и стронциевых стекол, в точности отвечающих тем кальциевым стеклам, которые были исследованы Милиусом и Фёрстером. Результаты сопоставлены в табл. 34.

Эти опыты ясно показывают, что в каждой серии стекол с одинаковым молекулярным составом выщелачиваемость стекла уменьшается от бария к стронцию и от стронция к кальцию. Так например у стекол состава $1,5Na_2O \cdot 0,5RO \cdot 6SiO_2$ она падает с 415 у бариевого стекла до 159 у стронциевого и наконец до 42,4 у кальциевого стекла; у стекол состава $1Na_2O \cdot 1RO \cdot 6SiO_2$ имеем: 134 для бариевого, 31, для стронциевого и 7,4 для кальциевого стекла.

Выводы Педдля³ противоречат только что приведенным данным. Он утверждает, что стекла располагаются по своему качеству в обратном порядке, т. е. что бариевые стекла лучше стронциевых, а эти последние лучше кальциевых. Нужно однако

¹ См. стр. 125 этой книги.

² M o r e y, Journ. Amer. Chem. Soc., 39, 1137, 1917; см. также стр. 123.

³ Trans. Opt. Soc., Vol. XXIII, № 2, 1921/22, Подробный реферат в Sprechsaal, 1922.

Выщелачиваемость щелочно-земельно-натриевых стекол эквимолекулярного состава

№ плавки	На 6SiO_2 $\text{Na}_2\text{O}:\text{MeO}$	Уд. вес	Взятое для опыта количество (в г)	Общее количество растворившегося вещества (в мг)	Содержание в растворе (в мг)		
					SiO_2	Na_2O	BaO или соотв. SrO
А. Бариевые стекла							
I	1,68:0,26	2,598	20,108	3 820	2735,6	970,0	51,1
II	1,44:0,62	2,739	21,200	414,6	236,0	168,0	Следы
III	1,26:0,74	2,777	21,494	Испорчена вследствие загрязнения стекла паром			
IV	0,96:0,97	2,947	22,810	134,2	25,6	109,0	Следы
Б. Стронциевые стекла							
V	1,92:0,26	2,585	20,018	2 597	1837,0	716,2	19,1
VI	1,50:0,49	2,635	20,395	158,7	60,6	98,7	} Следы не доказаны
VII	1,32:0,80	2,738	21,192	58,3	23,7	34,6	
VIII	1,12:1,02	2,795	21,633	30,9	13,4	17,5	
В. Кальциевые стекла по Милнусу и Ферстеру							
IX	1,75:0,25	2,453	18,979	507,6	303,9	202,8	—
X	1,5 :0,5	2,471	19,118	42,4	8,1	34,3	—
XI	1,25:0,75	2,489	19,257	17,4	5,9	11,5	—
XII	1 :1	2,505	19,381	7,4	3,2	4,2	—

принять во внимание, на что указал уже Тернер¹, что найденные Педдлем величины сравнительно мало отличаются друг от друга и что метод порошков в той форме, как он его применял (не отсеивая пыли), не всегда дает надежные результаты.

Но если рассматривать в выводах Педдля щелочноземельные окислы как одно целое и сравнить принадлежащую им группу кривых с кривыми для свинцовых и цинковых стекол, то вследствие более крупных различий ясно выступает ряд: щелочноземельные окислы — окись свинца — окись цинка. По его опытам свинцовые стекла гораздо менее поддаются выщелачиванию, чем соответствующие щелочноземельные, а цинковые в этом отношении оказываются лучше всех прочих. И так предположение Педдля, что выщелачиваемость эквимолекулярных стекол, содержащих окислы двухвалентных металлов, изменяется обратно пропорционально молекулярному весу этих последних, является неверным; последовательность «щелочноземельные окислы — окись свинца — окись цинка» согласуется с

¹ Journ. Glass Techn., 6, 307, 1923.

растворимостью в воде, а вместе с тем и с вышеустановленным правилом.

Исследования, посвященные влиянию окиси магния в сравнении с окисью кальция, были произведены Даймблиби, Мюрхэдом (Dimbleby, Muirhead) и Тернером¹ по аналогии с исследованиями Милнуса и Фёрстера над известково-калиевыми и натриевыми стеклами и моими исследованиями Са-, Sr-, Ba-натриево-силикатных стекол. И здесь окислами Са и Mg замещались постепенно возрастающие молекулярные количества окиси натрия в стекле состава $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2$. Растворимость и теплоты гидратации (табл. 35) позволяют ожидать, что при эквимолекулярном составе магнезиальные стекла будут устойчивее по отношению к воде, чем соответствующие известковые. Это ожидание подтверждается для случая разведения водой, а отчасти также и соляной кислотой. Результаты, полученные с щелочными растворителями (сода, едкий натр), при которых приобретают значение вторичные действия, ожиданиям не соответствуют.

Важным вопросом является также действие борного ангидрида. Часто принимают, что борный ангидрид понижает выщелачиваемость. Опыты, совершенно аналогичные только что упомянутым, произведенные в моей лаборатории и по моему предложению инж. Иппах (Ippach), дали результаты, сопоставленные в табл. 35. И здесь

Таблица 35

№ плавки	Анализ (в %)					Молекулярные отношения					Выщелочено (в мг)				
	Na ₂ O	CaO	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	SiO ₂	B ₂ O ₃	Сумма	
XIII	13,52	12,99	72,00	—	1,74	0,94	1	5,16	—	4,0	следы	5,4	—	9,4	
XVI	13,23	12,22	65,92	6,01	2,22	0,98	1	5,02	0,39	2,8	следы	6,8	3,6	13,2	
XV	12,98	11,73	60,40	14,09	1,08	1,00	1	4,76	0,96	4,0	1,2	6,3	5,0	16,6	
XVI	12,94	11,52	58,92	20,44	1,10	1,02	1	4,35	1,42	4,4	2,1	9,6	6,3	22,4	
XVII	11,05	12,38	53,10	21,02	2,36	0,80	1	3,99	1,36	5,1	3,2	9,3	6,9	24,5	
XVIII	12,52	11,44	43,93	30,30	1,72	0,99	1	3,57	2,12	10,7	4,9	12,6	16,3	44,5	
XIX	11,77	10,41	39,12	37,13	1,02	1,02	1	3,50	2,90	21,2	8,2	26,1	45,9	101,4	

¹ Transactiont Soc. Glass Techn., 6, 101, 1922.

тип $\text{NaO} \cdot \text{CaO} \cdot 6(\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3)$ сохранен при всех плавках, насколько это позволяло выпадение сплава. Лишь отношение $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3$ сдвигалось шаг за шагом в направлении возрастания содержания борного ангидрида.

Эти результаты показывают, что замещение части кремнезема равным числом граммолекул борного ангидрида, не сопровождающееся сколько-нибудь значительным изменением состава стекла, в остальном во всех случаях ухудшает его качество. Уже при отношении $5\text{SiO}_2 : 0,4\text{B}_2\text{O}_3$ растворимость составляет 13,2, тогда как стекло, содержащее в качестве кислоты один лишь кремнезем, отдает в раствор только 9,4 мг. При приблизительно равном числе молекул SiO_2 и B_2O_3 количество выщелоченного вещества возрастает до 100 мг. В полном соответствии с растворимостью B_2O_3 в воде (табл. 35), составляющей 2360 мг на 100 г воды, замещение нерастворимого кремнезема борным ангидридом понижает качество стекол. Весьма важно также, что вместе с борным ангидридом и все остальные составные части стекла (Na_2O , CaO и SiO_2) начинают переходить в раствор в возрастающем количестве. Этот факт вполне подтверждает изложенную выше точку зрения, согласно которой растворимость данного окисла в воде обуславливает не только его собственное выщелачивание, но делает возможным разъедающее действие воды также и на другие составные части стекла. Такое же наблюдение было сделано и при наших, сообщенных выше, опытах со стронциевыми и бариевыми стеклами (см. стр. 137).

Эти результаты находятся в полном противоречии с общераспространенным взглядом об улучшении стекол при помощи борного ангидрида. Поэтому для подтверждения наших выводов было исследовано еще несколько стекол с более высоким содержанием кислотных окислов, а именно 2:9 и 2:12¹. При этом процентное содержание борного ангидрида по отношению к общему количеству кислотных окислов удерживалось более низким. Эти стекла очень устойчивы по отношению к воде, и, чтобы получить заметное различие, пришлось определить выщелачиваемость при помощи автоклавного метода. Пользуясь для сравнения стеклом, которое было исследовано как прежним, так и автоклавным методом, можно было вновь полученные величины сделать сравнимыми с выпеприведенными. В табл. 36 полученные таким способом числа приведены под названием «Сравнительная величина».

Все эти стекла гораздо более устойчивы по отношению к воде, чем предыдущие. Но если рассматривать их самих по себе, выделив при этом группы с одинаковой степенью кислотности, если следовательно рассматривать отдельно группу стекол а, b и с, и отдельно — группу стекол d, e, f и g, то опять-таки отчетливо обнаруживается, что с возрастанием процентного содержания борного ангидрида, вы-

¹ Это исследование было произведено инж. Трибелем (Triebl).

Группа стекол	Анализ (в %)					Молекулярные отношения				Выщелочено (в мг)					Сравнительная величина
	SiO ₂	B ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	SiO ₂	B ₂ O ₃	Сумма	
a	70,50	10,89	8,90	9,21	0,79	0,94	1	7,37	0,98	2,9	Следы	Следы	5,2	8,1	1,6
b	69,45	11,51	8,86	9,21	0,95	0,94	1	7,26	1,04	2,7	"	"	5,2	7,9	1,6
c	66,78	13,62	8,86	9,54	1,08	0,97	1	7,00	0,97	2,9	"	3,4	5,6	11,9	2,4
d	74,66	10,86	6,69	7,07	0,76	0,96	1	10,37	1,30	2,9	"	Следы	6,4	9,1	1,3
e	72,65	12,93	6,65	7,38	0,55	1,00	1	10,15	1,56	2,5	"	"	5,2	7,7	1,5
f	71,08	14,30	6,53	7,63	0,56	1,06	1	10,11	1,75	2,9	"	4,2	7,8	14,1	2,8
g	68,03	17,30	6,51	7,44	0,62	1,03	1	9,71	2,13	3,6	"	6,2	8,0	17,8	3,6

щелачиваемость увеличивается. Таким образом и здесь ясно выступает влияние растворимости борного ангидрида в воде. Если тем не менее эти стекла несравненно лучше тех, которые были приведены в табл. 35, то этим они обязаны содержанию от 7 до 10 и даже больше молекул SiO₂ на 1 мол. Na₂O. Однако такие стекла можно сплавлять лишь при участии борного ангидрида, так как иначе они были бы слишком тугоплавкими. Борный ангидрид лишь способствует наступающему в этом случае улучшению стекол; вызывается же оно кремнеземом. Таким образом содержащие B₂O₃ стекла, если они должны быть устойчивыми, требуют также и высокого содержания кремнезема. Отношение B₂O₃:SiO₂ ограничено. Предел, вплоть до которого влияние растворяемого борного ангидрида остается у известково-натриевых стекол а—с и d—g незаметным, лежит при отношении 1:7, или соответственно 1:6. Чем выше содержание SiO₂, тем больше может быть также и количество B₂O₃.

б) Влияние молекулярного отношения. Мы знаем теперь, что стекла представляют собой раствор друг в друге нескольких соединений, из которых одни, будучи приведены в соприкосновение с водой, сильно гидратируются и растворяются, а другие обнаруживают эти явления в меньшей степени или даже совсем их не проявляют. Этот факт приводит к тому, что стекло подвергается выщелачиванию водой тем сильнее, чем больше оно содержит способных гидратироваться составных частей и чем больше растворимость этих последних в воде. Это ясно подтверждается только что рассмотренными опытами, которые должны были выяснить влияние отдельных родов молекул. Так например выщелачиваемость стекла понижается параллельно введению возрастающих количеств трудно растворимой извести; это происходит потому, что одновременно уменьшается содержание легко растворимой окиси натрия, которое, начиная с 2 мол. Na₂O в 8 мол. стекла, падает до 1,75, 1,5, 1,25 и наконец

до 1 моля. Это же явление повторяется и при опытах с окислами стронция и бария в несколько, правда, ослабленном виде, так как этим окислам свойственна большая растворимость в воде.

Особенно сильно проявляется действие возрастающих количеств кремнезема, который может считаться совершенно нерастворимым. Чем выше мы возьмем содержание SiO_2 , тем в более «разведенном» состоянии будут находиться растворенные в нем окислы и тем слабее будет их действие.

Для выщелачиваемости стекла имеет решающее значение не только состав сам по себе, но также и то обстоятельство, как долго данное стеклянное изделие оставалось на различных стадиях своего изготовления при имеющих решающее влияние температурах. Влиять могут уже продолжительность и температура очистки; поэтому между стеклом, сваренным в ванне, и стеклом, сплавленным из той же смеси в горшке, может возникнуть различие. Этим можно объяснить то случайно сделанное на практике наблюдение, что два сорта стекла одинакового состава, полученные различными способами на различных заводах, обладают не вполне одинаковыми свойствами. Но еще значительнее влияние охлаждения, потому что именно здесь от способов формования и отжига отформованного изделия зависит, как далеко пойдет обратное образование диссоциировавших при температуре плавления соединений. Отвечающие более высокой температуре степень диссоциации силикатов на ионы и внутренняя структура будут зафиксированы внезапным охлаждением на холодных поверхностях формы и сохранены в подвергаемом отжигу изделия. Хороший отжиг, т. е. достаточно медленное прохождение тех температур, при которых еще существует довольно сильное движение молекул стекла, делает возможным установление равновесий, отвечающих более низким температурам данного стекла. Таким образом этот «ход температуры изготовления», как я назвал бы вкратце влияния, оказываемые на изделие процессом производства, делает действие молекулярного отношения еще более непостоянным. Но как раз это-то вторичное влияние «хода температуры изготовления» и говорит за наличие электрической диссоциации силикатов, боратов, фосфатов и их двойных соединений и протекание ряда других сложных процессов в стекле.

Сущность предыдущих рассуждений была изложена мной уже в первом издании этой книги, но внимание специалистов они не привлекли. Лишь недавно было указано также и другими авторами на зависимость химической устойчивости от хода температуры при варке и охлаждении стекла. Значение этих влияний подчеркивает в особенности Эскерт (Eskert), предложивший для них специальный термин — «тепловое прошлое».

Между тем данный фактор имеет значение не только для степени выщелачиваемости стекол, но в значительной мере определяет и все их свойства. При обсуждении физических свойств стекол мы постоянно будем наталкиваться на

тот факт, что одно и то же стекло обладает не вполне одинаковыми свойствами, в зависимости от того, хорошо или плохо оно отождено. Мы увидим далее, что значительное число свойств стекла может быть с приближением вычислено аддитивно из свойств и содержания входящих в состав стекла окислов. Это соотношение является однако по большей части только приблизительным.

Наиболее строго оно выполняется в случае теплоемкости. Вспомним, что из свойств химического соединения, находящегося в жидком агрегатном состоянии, аддитивно наиболее точно определяется его молекулярная теплоемкость (из атомных теплоемкостей элементов). Поэтому теплоемкость смеси соединений, каковой является стекло, определяется из атомных теплоемкостей элементов независимо от того, каким образом они связаны друг с другом. Для теплоемкости стекла безразлично, в каком состоянии находятся окислы: свободны ли они или образуют простые или комплексные соединения. Если таким образом теплоемкость стекол вычисляется аддитивно точнее, чем другие свойства, из свойств окислов, то отступления, наблюдающиеся на других свойствах, ясно показывают, что изменчивая группировка окислов и возможные соединения, зависящая от молекулярного отношения окислов и от хода температурной изготовления, действительно существует.

Эти выходящие за пределы нашей темы подробности показывают кроме того, что в систематическом исследовании физических свойств можно было бы найти более удобный, чем определение выпечиваемости, путь для раскрытия химического строения стекол. Заслуживающий упоминания почин в такого рода исследованиях был сделан например Цшиммером в его работах о влиянии на показатель преломления стекол различных окислов, в первую голову — борного ангидрида (см. стр. 202).

ПРАКТИЧЕСКИЕ СТЕКЛА

В дополнение в этом общем рассуждении желательно получить несколько более определенные указания для составления отдельных сортов стекол. В этом отношении лучше всего базироваться по возможности на испытанных составах. Возникает вопрос: каким образом производить сравнение? Относительно этого можно сказать следующее: так как анализ дает состав непосредственно в весовых процентах окислов и так как из состава шихты легко можно вычислить процентный состав, то наиболее удобным является выражение состава стекол в весовых процентах окислов. Выраженный таким способом анализ представляется единственным, исключительно применяемым на практике методом сравнения состава стекол.

Но при желании глубже проникнуть в действие отдельных окислов необходимо принимать во внимание молекулярные отношения. Предыдущие страницы показывают, что выпечиваемость отдельных окислов связана определенным образом с характером их молекул; они же показывают, — и это особенно важно, — что род и количество образующихся соединений обу-

словлены молекулярным отношением отдельных входящих в состав стекла окислов и что наконец представление о пространственном защитном действии, производимом нерастворимыми молекулами на растворимые частицы, также связано с молекулярными воззрениями. Поэтому в основание более глубоких исследований необходимо положить молекулярное отношение. Это можно сделать, представив состав в молекулярных процентах, т. е. определив число г-мол отдельных окислов, приходящихся на 100 г-мол стекла. Сумма молярных количеств всех входящих в состав стекла окислов будет тогда равна 100. Этот способ очень удобен и его следует применять в тех случаях, когда например желают нанести три главных компонента в треугольной системе координат (см. стр. 33). Как и всякое процентное исчисление, он имеет тот недостаток, что вызывает сильное скопление процентных чисел в отдельных областях системы и недостаточно выявляет существующие на самом деле различия в молекулярном отношении. Лучше поэтому исходить из представления о стекле как о растворе и рассматривать один из окислов как растворитель. Это до некоторой степени произвольно, так как дело идет здесь о состоянии взаимного растворения. Старый взгляд, согласно которому состав стекол связан с молекулярными отношениями, лежащими в узких пределах, не отвечает действительности. А именно на основании сказанного выше совершенно должно быть отвергнуто представление об исключительном образовании определенных силикатов. Нужно лишь напомнить о том, что существуют стекла, у которых сильно преобладают основные окислы. Так например изготовлены стекла, содержание цинка в которых превосходит таковое же в метасиликате цинка. Однако это соотношение — исключение, и в большинстве стекол кремнезем находится в столь больших количествах, что мы можем рассматривать его как растворитель. Ничто не препятствует перенесению полученных на таких стеклах результатов также и на другие. Поэтому для характеристики молекулярного отношения в дальнейшем приведены преимущественно числа граммолекул основных окислов, приходящиеся на 100 г-мол SiO_2 . В случаях окиси алюминия и борного ангидрида может возникнуть сомнение, каким образом принять их в соображение. Учитывая незначительную растворимость глинозема и часто допускавшийся факт образования алюмо-кремневой кислоты, следует окись алюминия отнести к кремнезему и следовательно рассчитывать молекулярное отношение на 100 г-мол $\text{SiO}_2 + \frac{1}{2} \text{Al}_2\text{O}_3$. Равным образом делается это и в случае борного ангидрида, учитывая сильное его влияние на соотношения количеств свободных и тем или другим способом связанных окислов.

Желательно применять только такие стекла, для которых существует надежное, сопровождаемое анализом исследование выщелачиваемости. Однако удовлетворяющий этому условию материал весьма немногочислен, так как при таких исследованиях, особенно при новейших, часто отсутствуют данные о составе

стекло. И даже там, где имеются данные о составе и выщелачиваемости, очень трудно оценить результат, ибо применяемые для определения выщелачиваемости методы слишком сильно отличаются друг от друга.

Обозначать стекла мы будем по уже неоднократно употреблявшейся нами классификации: щелочные силикатные стекла, с высоким содержанием глинозема, свинцовые стекла, боросиликатные и т. д.

а) Щелочные силикатные стекла. Для этой группы существует ряд определений растворимости. В табл. 37, 38, 39 и 40 они сопоставлены с данными о составе. Здесь-то как раз и обнаруживается, что данные относительно выщелачиваемости очень трудно сделать сравнимыми между собой, а потому трудно и оценить их. Все же путем сравнения методов и результатов я попытался привести их в связь с гидролитической классификацией Милиуса (см. стр. 111).

В табл. 37 приведен ряд оконных стекол, из которых стекла под № 1—7 исследованы Вебером (Weber), а № 8—мною. Точные данные относительно выщелачиваемости здесь отсутствуют, так как Вебер определял ее при помощи своего описанного на стр. 107 чисто качественного метода.

Табл. 38 содержит известково-щелочные силикатные стекла, исследованные Милиусом и Фёрстером путем выщелачивания стеклянных зерен по тому же способу, каким было произведено изучение известково-щелочных стекол с переменным отношением щелочи к извести (см. стр. 125). Чрезвычайно трудно поставить это совершенно иначе сделанное исследование в связь с более поздней гидролитической классификацией; опорой в данном случае является однако то, что стекло № 15 обнаруживает выщелачиваемость, одинаковую с известным термометрическим стеклом № 16 III, которое было изучено в этой же работе; стекло же № 16 III принадлежит ко II классу гидролитической классификации.

Табл. 39 содержит результаты первого исследования, произведенного Милиусом и Фёрстером, при котором выщелачиваемость определялась при помощи иодозина непосредственно на выдутых формовых поверхностях. Однако по большей части забывают, что тогдашний способ исследования не вполне еще соответствовал современному. В то время (1891 г.) выщелачивание производили в течение трех дней при 20°, а затем в продолжение 1 часа при 80°. Позднее Фёрстер установил на основании своих наблюдений, что для получения сравнимых величин выщелачивание необходимо после обычной предварительной обработки вести в течение 7 дней при 20° и 3 час. — при 80°. Ввиду этого нельзя также и непосредственно использовать данные этой таблицы для классификации Милиуса. Необходимо еще упомянуть, что в оригинале они приведены в тысячных долях миллиграмма на 1 дм². Чтобы выразить эти величины в тех единицах, которыми пользуется современная классификация, они даны в наших таблицах в миллиграммах щелочи на 1 м².

Величины табл. 40 представляют собой единственные данные, полученные по способу, который довольно близок к применяемому в настоящее время Милиусом. Они были получены самим Фёрстером, который, как уже сказано, ввел этот метод исследования.

С этими стеклами обыкновенно возникают затруднения, вызванные одновременным присутствием в них как окиси калия, так и окиси натрия. При исчислении в весовых процентах замещение 1 вес. части окиси натрия равным количеством окиси калия оказывает незначительное влияние, так как при этом 1 г-мол Na₂O замещается 0²/₉₆ г-мол K₂O, что можно рассчитать по молекулярным отношениям. Это замещение соответствует в

молекулярных отношениях меньшему количеству окиси калия, чем того требует растворимость. Обсуждая эти вопросы раньше, я сделал предложение¹, которое сводилось приблизительно к тому, чтобы положить $\frac{3}{4}$ г-мол окиси калия равными по влиянию на выщелачиваемость 1 моллю окиси натрия. Обработка

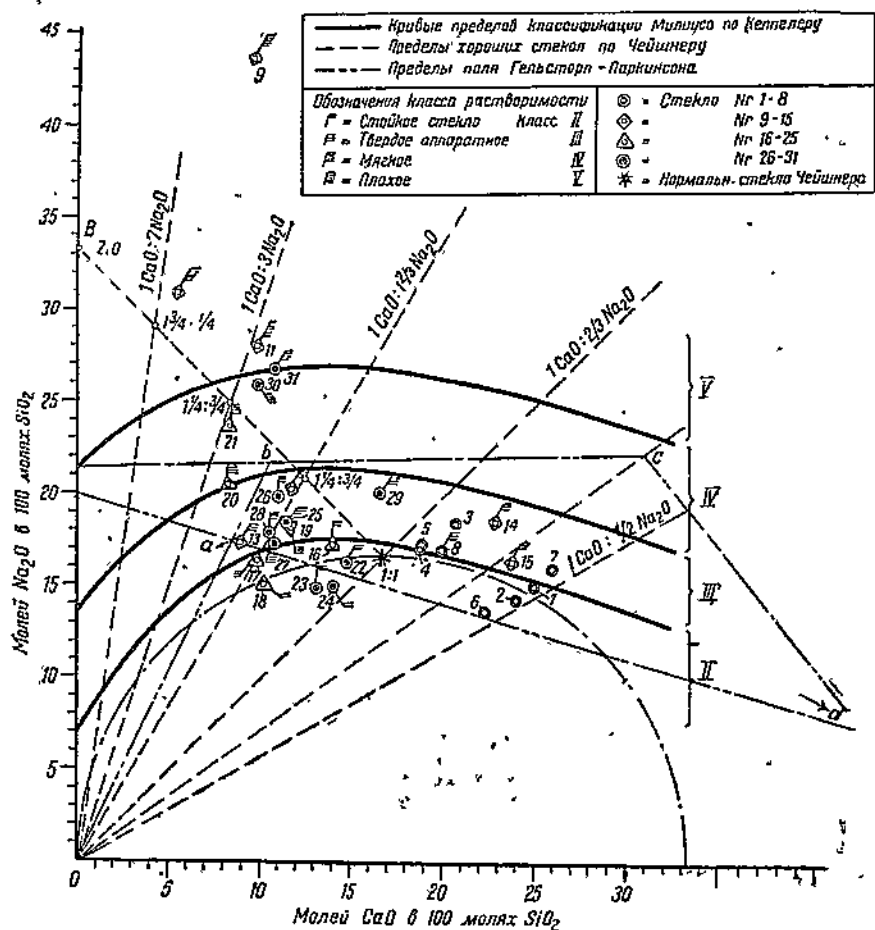


Рис. 73

приведенного здесь материала показала, что это допущение близко к действительности и может, вообще говоря, считаться достаточным для практических целей.

Неоднократно пытались найти закономерную связь между составом и химической устойчивостью известково-щелочных стекол. Просмотрев соответствующий материал, я пришел к убеждению, что лучше всего это можно сделать графическим

¹ Draile, Glasfabrikation, изд. 1-е, стр. 100, 1911.

Прочные известково-натриевые силикатные стекла
№ 1—7 по Р. Веберу, Poggendorfs Ann., новая серия, 6, 443, 1878, № 8—по исследованию издателя, 1922

№ по порядку	1	2	3	4	5	6	7	8
№ оригинала	1	2	3	4	5	6	7	—
Сорт стекла	Оконное	Оконное	Оконное	Оконное	Оконное	Оконное	Зеркаль- ное	Оконное
Состав стекла:								
SiO ₂	71,23	71,03	71,92	73,35	72,68	72,66	70,55	72,76
Al ₂ O ₃	1,70	2,98	0,85	0,73	1,06	0,95	1,01	0,8
CaO	17,39	15,92	13,65	11,91	12,76	15,20	16,07	13,6
MgO	0,20	0,15	0,16	0,71	0,26	0,25	0,80	—
Na ₂ O	10,78	10,76	13,42	13,12	13,24	10,94	11,77	12,31
На 100 молей SiO ₂ приходится молей CaO	25,0	24,0	20,8	18,8	19,2	22,7	26,3	19,9
Na ₂ O	15,0	14,3	18,4	17,0	17,3	13,6	15,9	16,9
Молекулярное отношение: Na ₂ O:CaO:SiO ₂	0,6:1:4	0,6:1:4,17	0,88:1:4,9	0,9:1:5,3	0,9:1:5,19	0,6:1:4,4	0,6:1:3,8	0,85:1:4,97
Число молей SiO ₂ (по формуле Чейшнера)	4,08	4,08	5,3	5,4	5,4	4,08	4,08	5,17
SiO ₂ стекла — SiO ₂ формулы	— 0,08	+ 0,03	— 0,4	— 0,1	— 0,21	+ 0,38	— 0,28	— 0,2
Гидролитический класс	Не определен; вероятно все II							II

1 Разность между числом молей SiO₂, вычисленным по формуле Чейшнера, и числом молей SiO₂, приходящихся в стекле на каждый моль CaO.

Известково-щелочные силикатные стекла различной прочности

По исследованиям Миллуса и Фёрстера

Метод: выщелачивание стеклянных зерен Ber. d. D. chem. Ges., 22, 1092, 1889

№ по порядку	9	10	11	12	13	14	15
№ оригинала	1	2	3	4	5	6	8
Сорт стекла	Желтое, богатое щелочью	Плохое тю-рингенское	Фирмы Tittel & Co	Бутылочное Schilling-Gehlbach	Богемские фирмы Kavalier	Рейнское оконное	Зеленое бутылочное Char-lottenburg
Состав (в вес. проц.):							
SiO ₂	60,49	69,92	71,5	75,2	78,3	71,2	63,5
K ₂ O	13,25	6,6	7,1	4,2	13,3	—	1,3
Na ₂ O	15,41	16,5	14,3	11,9	1,4	13,5	9,5
CaO	6,42	3,75	6,7	8,3	6,8	13,4	14,0
На 100 молей SiO ₂ приходится молей:							
K ₂ O	14,0	6,04	6,36	5,80	10,9	—	1,31
Na ₂ O	26,10	23,0	19,45	15,40	1,8	18,44	14,55
K ₂ O+Na ₂ O	30,10	29,04	25,81	21,20	13,7	18,44	15,86
K ₂ O+Na ₂ O исправлен	48,8	31,0	27,9	23,1	17,3	18,44	16,3
CaO	9,64	5,77	10,08	11,87	9,34	22,92	23,7
Молекулярное отношение:							
(K ₂ O+Na ₂ O):CaO:SiO ₂	4,06:1:10,3	5,03:1:17,33	2,56:1:9,92	1,79:1:8,42	1,47:1:10,7	0,805:1:4,36	0,7:1:4,22
K ₂ O:(K ₂ O+Na ₂ O)	0,36	0,21	0,25	0,27	0,79	0,0	0,08
Множитель формулы Чейшнера	3,36	3,21	3,25	3,27	3,79	3,0	3,08
Число молей SiO ₂ по формуле Чейшнера	58,5	84,5	24,5	13,52	11,9	4,94	4,59
SiO ₂ стекла — SiO ₂ формулы	—48,2	—57,2	—14,08	—5,1	—1,2	—0,58	—0,37
Выщелачиваемость: общее количество растворившегося вещества в мг	242,2	91,4	27,8	11,8	10,8	8,9	5,9
Гидролитический класс	IV	IV	III	II	II	II	II

Известково-щелочные силикатные стекла различной прочности

По исследованиям Миллуса и Ферстера

Метод: выщелачивание сосудов, титрование. Z. f. Instrumentenkunde, 11, 311, 1891

№ по порядку	16	17	18	19	20	21
№ оригинала	1	2	3	1	10	14
Сорт стекла	Kähler & Martini	Schweig Co	Kavaller	Боремское покое	Leubold преенник	Schilling
Состав (в вес. проц.):						
SiO ₂	75,4	78,8	79,1	76,5	76,5	73,1
Al ₂ O ₃	1,0	0,3	0,2	0,6	0,6	2,2
K ₂ O	4,4	3,6	6,7	5,5	6,5	5,3
Na ₂ O	9,3	10,1	6,4	9,2	10,4	13,4
CaO	9,9	7,2	7,6	8,2	5,9	5,8
На 100 молей SiO ₂ приходится молей:						
K ₂ O	3,69	2,92	5,42	4,58	5,49	4,56
Na ₂ O	11,86	12,47	7,87	11,64	13,15	17,53
K ₂ O+Na ₂ O	15,55	15,39	13,29	16,22	18,64	22,09
K ₂ O+Na ₂ O исправлен.	17,3	16,4	15,1	17,8	20,5	23,6
CaO	14,04	9,82	10,33	10,47	8,25	8,39
Молекулярное отношение:						
(K ₂ O+Na ₂ O):CaO:SiO ₂	1,10:1:7,17	1,58:1:10,18	1,28:1:9,68	1,41:1:8,72	2,26:1:12,1	2,63:1:11,9
K ₂ O:(K ₂ O+Na ₂ O)	0,237	0,190	0,408	0,282	0,294	0,207
Множитель формулы Чейшнера.	3,237	3,190	3,408	3,282	3,294	3,207
Число молей SiO ₂ по Чейшнеру	7,22	11,15	10,76	8,47	20,1	25,4
SiO ₂ стекла—SiO ₂ формулы	—0,05	—0,97	—1,08	+0,25	—8,00	—13,5
Выщелачиваемость щелочи (в мг/м ²): 3 дня при 20°, 1 час при 80°	0,10 0,67	0,15 0,89	0,21 0,89	1,9 4,3	1,3 17,6	2,6 27,0
Гидролитический класс	II	II	II	III	IV	IV

путем. При этом желательно, чтобы о выщелачиваемости какого-либо стекла можно было заключать непосредственно по его составу. Очень оригинальным образом выполнил это Шаллер¹, связав при помощи кривых точки, изображающие состав одинаково устойчивых стекол. Полученная таким способом совокупность кривых позволяет при достаточно плотном их расположении непосредственно определять выщелачиваемость. Я воспользовался этим способом изображения с той лишь разницей, что я наношу на абсциссу число молекул извести, приходящихся на 100 мол. SiO_2 , и на ординату — такое же число молекул щелочи (т. е. а Na_2O ; $\frac{3}{4}b$ K_2O , где а и b — числа молекул Na_2O и K_2O , содержащихся в стекле на 100 мол. SiO_2). Этим способом получены точки изображенной на рис. 73 системы; стоящие при них значки позволяют непосредственно распознать различные стекла, заимствованные из табл. 37—40.

Для разграничения поля на области, характеризующиеся различными степенями разлагаемости, я также воспользовался кривыми Шаллера. Эти кривые можно охватить эмпирической формулой и путем изменения констант сдвигать их в поле. Таким образом были получены кривые, на которых лежат пограничные величины, даваемые Милиусом для его гидролитической классификации. Охваченные кривыми поля обозначены цифрами II, III, IV и V. Все точки, лежащие в поле III, т. е. между пограничными кривыми II—III и III—IV, изображают состав более твердых аппаратных стекол. При этом классификация содержащихся в таблицах стекол и расположение пограничных кривых были установлены независимо друг от друга, и мне кажется заслуживающим внимания тот факт, что в основном кривые действительно правильны. Прежде всего те точки, которые принадлежат устойчивым стеклам табл. 40, показанным на диаграмме при помощи трех concentрических окружностей, ложатся как раз в те поля, куда они должны быть помещены на основании исследования выщелачиваемости. Необходимо еще раз подчеркнуть, что эти стекла являются единственными устойчивыми стеклами, исследованными при помощи положенного в основание гидролитической классификации метода, анализы которых известны. Но и точки, принадлежащие другим стеклам, также всегда ложатся именно так, как того можно было ожидать на основании исследования выщелачиваемости.

Таким образом при помощи этой диаграммы можно непосредственно определить для данного состава тот гидролитический класс, к которому принадлежит рассматриваемое стекло. Однако путем дальнейших исследований следовало бы несколько точнее установить расположение и ход кривых.

Первоначально я проводил пограничную кривую II—III через точку, отвечающую так называемому „нормальному стеклу“; на диаграмме она обозначена звездочкой. И я считаю это более правильным. В данном случае кривая прове-

¹ Z. f. angew. Chem., 22, 2309, 1909.

дена иначе для того, чтобы включить в область II также точки 16, 17 и 18, отвечающие стеклам, которые, по проведенным в табл. 39 исследованиям, имеют чрезвычайно низкую выщелачиваемость. Как однако уже было указано, способ исследования этих трех стекол, а потому и полученный для них результат не вполне сравнимы с другими точками диаграммы.

Кроме того на этой последней проведены еще линии из нулевой точки. Отношение углов, образуемых этими прямыми с осью абсцисс и осью ординат, непосредственно дает молекулярное отношение $\text{Na}_2\text{O}:\text{CaO}$ или соответственно исправленное молекулярное отношение ($\text{Na}_2\text{O} + \frac{3}{4} \text{K}_2\text{O}:\text{CaO}$). Все точки, лежащие на какой-нибудь из этих прямых, имеют одинаковое молекулярное отношение $\text{Na}_2\text{O}:\text{CaO}$. Следует отметить, что все оконные стекла лежат между прямыми, на которых это отношение равно 1:1 и $1\frac{1}{2}:1$. Аппаратные стекла в этой области почти отсутствуют; только № 14 представляет собой стекло от реактивных склянок. И наоборот, все стойкие аппаратные стекла лежат между молекулярными отношениями $\text{CaO}:\text{Na}_2\text{O}$, равными $1:1\frac{2}{3}$ и 1:1. Следует сравнить с этими также те линии, которыми дополнено гелстарп-паркинсоново поле (Gelstharp-parkinson'sches Feld).

Эти диаграммы могут дать весьма ценные указания при практических плавках. Следует отметить, что принятое влияние окиси калия на выщелачиваемость ($\frac{3}{4}$ моля K_2O равно 1 молю Na_2O) отлично выдержало испытание при построении диаграмм. При вычислении по такому способу исправленной суммы молекул щелочи точки ложатся как раз на те поля, которых можно было ожидать на основании определения выщелачиваемости.

Цшиммер¹ также отмечает, что обзор связи между составом и стойкостью лучше всего делать графическим путем. Прежде всего он принимает во внимание содержание окиси калия и окиси натрия и наносит весовые проценты Na_2O на абсциссу, а K_2O — на ординату прямоугольной системы координат. Дополнение до 100 отвечает сумме окиси кальция и кремнезема. Чтобы показать также и количество извести, Цшиммер рядом с точками, выражающими содержание щелочи по маленькой координатной системе, наносит на разделенную на 20 частей абсциссу содержание окиси кальция. Устойчивость отмечается различными знаками. Понятно, что при таком способе изображения не получается простой функциональной связи между общим составом и стойкостью стекол. Диаграмма Цшиммера представляет собой скорее чертёж-список, чем графическое изображение взаимной связи между свойствами стекла и количественными соотношениями его составных частей. Все же следует отметить, что этим путем Цшиммер приходит к очень простым правилам, действие которых, как увидим, однако ограничено. Правильным прежде всего является указание, что хорошее известково-щелочное стекло не может содержать более 13% щелочи. Но одностороннее сосредоточивая внимание на содержании щелочи, Цшиммер вместе с тем недостаточно учитывает особое действие извести, которая, по его взглядам, по своему действию оказывается в широких пределах равноденной кремнезему.

На самом деле содержанию щелочей в 13% в соответствии с наивысшей точкой наших кривых отвечает определенное содержание извести (приблизительно 12,5%). Незначительные отклонения от этого содержания едва заметны. Если же удалиться от этого содержания, то стекло становится хуже, безразлично, имеется ли избыток или недостаток окиси кальция. Кроме того при бо-

¹ Sprechsaal, 56, 239, 1923.

лее низких содержаниях щелочи всегда существуют два одинаково устойчивых стекла, составы которых различаются по содержанию извести при данном содержании щелочей.

Дело в том, что влияние отдельных составных частей нельзя рассматривать вне зависимости от влияния остальных. Всегда надо иметь в виду их взаимное влияние. Лучше всего пользоваться при рассмотрении графическим методом, но, разумеется, таким образом, чтобы сохранялась функциональная связь; при отсутствии этого условия легко могут получиться ложные выводы.

Если даже избрать для сравнения путь, которым Цшиммер почти только и пользуется, т. е. процентный состав, то и тогда надежность результатов не увеличится. В этом случае необходимо наносить состав в треугольной системе координат (рис. 74). В ней нанесены после перечисления на весовые проценты кривые большой диаграммы, а также предложенная Цшиммером¹ граница для устойчивых и твердых аппаратных стекол. При рассмотрении хода кривых обнаруживается, что на том участке, где они касаются прямых равного содержания щелочи, они проходят очень полого. При наивысшем содержании щелочи содержание извести может колебаться на несколько процентов, не вредя тем устойчивости стекла. Взгляд Цшммера таким образом подтверждается. Но уже в случае устойчивого стекла (класс II) он, устанавливая допустимые колебания окиси кальция при неизменном содержании щелочи, заходит слишком далеко. Это впрочем он и сам допускает. Для более твердых аппаратных стекол (класс III) указанные колебания также выбираются в согласии с классом II. Благодаря этому для стекол класса III получается весьма обширное поле — изображенный на рис. 74 параллелограм, который, естественно, захватывает широкую область этих стекол, а также распространяется далеко за их пределы на классы IV и V. Таким образом параллелограм *efgh*, изображающий установленные Цшиммером границы гидролитического класса III, обнимает стекла всех степеней выщелачиваемости, т. е. стекла, лежащие на границе устойчивости, твердые, мягкие и совсем хлоские аппаратные стекла.

Недавно сам Цшиммер² изобразил свои границы в треугольной системе координат. Понятно, что принципиально это ничего не меняет.

В последней статье Цшиммер привел также и те границы, которые были установлены Гелстарпом и Паркинсоном. Это побудило меня включить их также и в мои диаграммы. Благодаря одинаковым буквенным обозначениям в диаграммах сравнение можно производить непосредственно. В американской работе линия *a—d* представляет собой границу расстекловывания богатых кремнеземом стекол. Повидимому это до известной степени правильно, так как ни одно из чистых известково-натриевых стекол, перечисленных в приведенных таблицах, не опускается ниже указанной границы. Наиболее приближается к ней стекло № 6. Стекла № 17, 18, 19, 23 и 24, лежащие ниже границы расстекловывания и, значит, имеющие более высокое содержание кремнезема, чем это соответствует указанной границе, содержат заметные количества окиси кальция. В этом факте повидимому обнаруживается более низкая, как известно, склонность окиси кальция к расстекловыванию.

Что же касается остальных границ Гелстарпа и Паркинсона, то следует иметь в виду их происхождение. Оба автора исходят из немногих превосходных по своему составу стекол и соединяют прямой линией стекла уклоняюще-

¹ Sprechsaal, 57, 466, 1924.

² Там же.

гося состава, имеющие одинаковую склонность к разложению. При этом также пренебрегают взаимным влиянием составных частей стекла. Химическая устойчивость стекол, рассматриваемых как продукт смешения в различных пропорциях двух основных стекол, не подчиняется простому правилу смешения; при изменении этих пропорций происходит сдвиг равновесий между существующими в стекле соединениями от тех факторов, которые управляют выщелачиваемостью. Вследствие этого устойчивость таких смесей может быть весьма разнообразной. Линия $b-c$ во всяком случае верна, поскольку она приближается

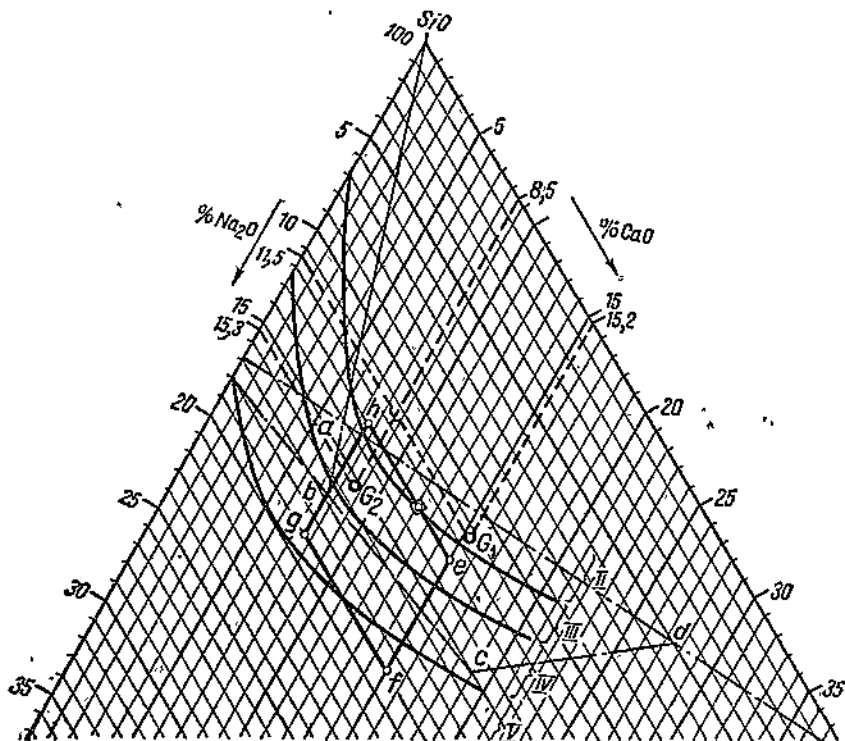


Рис. 74

около точки максимального содержания щелочи к кривой, разграничивающей поля более мягких и более твердых аппаратных стекол; но при более высоком и более низком содержаниях извести линия $b-c$ очень значительно отклоняется от этой кривой, так что половина области более мягких аппаратных стекол присоединяется ею к более твердым аппаратным стеклам. Поэтому мне думается, что границам устойчивости Гелстарпа и Паркинсона не следует придавать слишком большого значения, так как они окружают область устойчивых стекол слишком схематически.

Итак для получения стекла определенного гидролитического класса целесообразнее придерживаться кривых рис. 73 или 74; например из рис. 74 мы получаем для стекла G_1 , лежащего в поле устойчивых стекол, следующий состав: 11,5% Na_2O , 15,2% CaO и 73,3% SiO_2 . Равным образом можно отыскать в поле треуголь-

ника (рис. 74) точку, изображающую состав данного стекла, и по ее положению в рассматриваемом поле установить принадлежность этого стекла к определенному гидролитическому классу. Так например для состава: 15,3% Na_2O , 8,5% CaO и 76,2% SiO_2 мы находим точку G_2 и отсюда узнаем, что этот состав отвечает стеклу гидролитического класса III, принадлежащему следовательно к более твердым аппаратным стеклам. С целью дать еще некоторые указания относительно составления стекол в табл. 41 приведены составы тех известково-натриевых стекол, которые отвечают пограничным кривым III/III, III/IV и IV/IV.

Таблица 41

Предельный состав известково-натриевых стекол
(в вес. проц.)

Для устойчивых стекол			Для более твердых аппаратных стекол			Для мягких аппаратных стекол		
Гидролит. класс II			Гидролит. класс III			Гидролит. класс IV		
Na_2O	CaO	SiO_2	Na_2O	CaO	SiO_2	Na_2O	CaO	SiO_2
—	—	—	16,4	7,1	76,5	19,5	9,9	70,6
13,7	7,3	79,0	16,2	10,3	73,5	18,6	12,8	68,6
13,7	9,9	76,4	15,2	13,3	71,5	17,4	15,6	67,0
13,1	12,5	74,4	13,9	16,2	69,9	16,0	18,3	65,7
12,1	14,9	73,9	12,5	19,1	68,4	15,2	19,9	64,9
11,1	17,3	71,6	11,7	20,7	67,6	—	—	—
9,9	19,6	70,5	—	—	—	—	—	—
9,1	21,3	69,6	—	—	—	—	—	—

Первым, пытавшимся найти функциональную связь между составом и устойчивостью стекол, был Чейшнер¹. Положим, что x , y и z обозначают входящие в состав стекла числа грамм-молекул окиси натрия, окиси кальция и кремнезема. Чейшнер пришел к выводу, что в этом случае

$$z = 3 \left(\frac{x^2}{y} + y \right).$$

Вычисляющиеся по этой формуле натриевые стекла изображены на нашей диаграмме в виде полуокружности, проходящей через нормальное стекло.

Мы видим, что точки 22, 23 и 24, отвечающие стеклам, для которых устойчивость определена абсолютно надежно, действительно лежат перед этой кривой. Кажется лишь, что при высоком содержании щелочи требуется на самом деле несколько большее содержание кремнезема, чем дает формула. Таким образом можно сказать, что формула Чейшнера в существенном верна. В первом издании этой книги я указал² на то, что для калиевых стекол множителем в формуле Чейшнера лучше было бы взять 4 вместо 3, т. е. что «нормальное калиевое стекло»

¹ Tschuschner, Handb. d. Glasfabrikation, Weimar, 38, 1885.

² Эта книга, изд. 1-е, стр. 100, 1911.

Щелочные силикатные стекла различной прочности

(По исследованиям Ферстера)

Метод: выщелачивание сосудов, титрование подкисном. Zeitschr. f. analyt. Chemie, 84, 381, 1894

№ по порядку	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
№ оригинала	3	4	5	6	7	8	9	11	15	16
Состав (в вес. проц.):										
SiO ₂	75,9	76,6	76,8	76,3	75,1	77,6	77,2	70,6	74,1	68,9
Al ₂ O ₃	0,3	0,6	0,4	0,3	0,5	0,3	0,4	2,9	0,4	3,2
K ₂ O	5,8	6,6	5,2	7,0	11,8	4,3	4,6	0,6	9,7	6,7
Na ₂ O	7,6	6,7	6,4	8,3	4,9	10,0	10,1	14,3	9,0	13,7
CaO	10,4	9,5	10,0	8,1	7,6	7,8	7,7	11,2	6,8	7,2
На 100 молей SiO ₂ прих. мол:										
K ₂ O	4,89	5,51	5,19	5,87	10,06	3,55	3,81	0,53	10,55	6,05
Na ₂ O	9,74	8,51	8,11	10,58	6,35	12,53	12,72	19,14	11,81	18,64
K ₂ O+Na ₂ O	14,63	13,02	13,30	16,45	16,41	16,08	16,53	19,67	22,36	24,69
K ₂ O+Na ₂ O исправлен.	16,62	14,9	15,0	18,4	19,8	17,30	17,8	19,85	25,9	26,70
CaO	14,7	13,3	14,0	11,42	10,88	10,81	10,73	16,60	9,87	11,00
Молекулярные отношения:										
(K ₂ O+Na ₂ O):CaO:SiO ₂	0,99:1,6:79	0,99:1,7:50	0,95:1,7:14	1,48:1,8:76	1,51:1,9:19	1,49:1,9:25	1,54:1,9:32	1,185:1,6:03	2,28:1:10,4	2,24:1,9:08
K ₂ O:(K ₂ O+Na ₂ O)	0,335	0,42	0,39	0,35	0,63	0,22	0,23	0,027	0,472	0,25
Множит. формулы Чейшнера	3,335	3,42	3,39	3,35	3,63	3,22	3,23	3,027	3,472	3,25
Число мол. SiO ₂ по Чейшнеру	6,57	6,83	6,48	10,60	11,82	10,35	10,91	7,28	21,3	19,55
SiO ₂ стекла—SiO ₂ формулы	+0,22	+0,67	+0,66	-1,84	-2,63	-1,10	-1,59	-1,25	-10,9	-10,47
Выщелачив. щелочи (в мг/м ²)										
через 8 суток при 20°	1,07	0,89	1,31	1,40	1,45	1,49	1,78	2,7	3,2	7,7
" 3 часа " 80°	2,84	2,82	2,68	5,60	4,50	5,00	6,60	9,8	21,7	65,4
Гидролитический класс	II	II	II	III	III	III	III	III	IV	IV
										Граница между IV и порочными стеклами

Богатые глиноземом бутылочные стекла.
(По Эггерсу, *Actin für Hügelen*, 1884, стр. 67)

Таблица 42

№ по порядку	32	33	34	35	36	37
№ оригинала	1	6	2	4	3	5
Сорт стекла	не указан					
Состав (в вес. проц.):						
SiO_2	53,15	57,16	52,90	55,02	55,34	62,95
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	13,14	11,79	12,85	12,11	11,34	6,80
Na_2O	14,80	15,04	14,27	12,11	11,44	9,26
K_2O	8,21	8,21	3,16	3,59	3,46	1,40
CaO	14,64	11,79	15,88	16,21	12,05	16,72
MgO	0,84	0,90	0,95	1,04	1,15	1,80
Молекулярные отношения:						
$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$	12,7:87,3	10,9:89,1	12,5:87,5	11,5:88,5	10,6:89,4	6,0:9,4
Na 100 ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) прик. $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	27,0	26,06	26,3	22,6	21,1	14,8
$\text{CaO} + \text{MgO}$	28,1	21,9	30,6	30,6	30,06	30,9
$\text{R}_2\text{O} : \text{RO} : (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$	0,98:1:3,56	1,19:1:4,65	0,86:1:3,27	0,74:1:3,27	0,7:1:3,33	0,48:1:3,24
Моли ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) по Чейшнеру	5,91	7,2	5,22	4,64	4,47	3,68
($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) стекла—($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) формулы	—2,35	—2,60	—1,95	—1,37	—1,14	—0,44
Обозначение качества по Эггерсу	Плохое	Довольно хорош. (?)	Плохое	Посред- ственное	Посред- ственное	Довольно хорошее
Предполагаемый гидротитический класс	IV	IV	IV	III	III	II

Свинцовые стекла.
По Колярауш у, Ann. d. Phys. u. Chem. 44, 577, 1891

№	№ по порядку		38	39	40	41	42	43
	№ оригинала							
Сорт стекла								
			Свинцовый хрусталь	Особо легкий флинт, Иенская плавка 788	Английский легкий флинт, Иенская плавка 677	Обыкновенный флинт, Иенская плавка 824	Очень тяжелый флинт, Иенская плавка 308	Самый тяжелый флинт, Иенская плавка S 164
Состав (в вес. проц.):								
SiO ₂	•	•	56,1	60,0	52,92	45,0	35,6	21,8
PbO	•	•	31,1	27,3	37,27	46,2	60,1	78,07
K ₂ O	•	•	12,1	7,9	8,06	8,0	4,0	—
Na ₂ O	•	•	0,6	4,5	1,39	0,5	—	—
Al ₂ O ₃	•	•	—	0,2	0,25	0,2	0,2	0,08
MnO	•	•	—	0,1	0,11	0,1	0,1	0,05
Молекулярные отношения								
{ на 100 молей SiO ₂ приходится	PbO	•	14,9	12,2	18,9	27,7	45,4	96,3
	K ₂ O	•	13,8	8,5	9,7	11,0	7,15	—
	Na ₂ O	•	1,0	7,2	2,6	1,1	—	—
{ K ₂ O+Na ₂ O	•	•	14,8	15,7	12,2	12,1	—	—
	R ₂ O:PbO:SiO ₂	•	0,99:1:6,7	1,18:1:8,17	0,64:1:5,28	0,45:1:3,62	0,16:1:2,2	0:1:1,04
Число молей SiO ₂ вычисленное			6,94	8,68	4,84	3,70	1,96	1,0
SiO ₂ стекла—SiO ₂ вычисленное			—0,24	—0,50	+0,44	—0,08	+0,24	+0,44
Вычисляемость:								
сумма электропроводностей всех полученных растворов			784	426	559	238	41	5
Предполагаемый гидролитический класс			III	III (?)	II (?)	II	I	I

отвечает не составу 1:1:6, а составу 1:1:8. По этому поводу Кёрнер (Körner)¹ предложил для вычисления содержания кремнезема в стеклах, содержащих оба щелочных окисла, употреблять множитель, который лежал бы между 4 и 8 и изменялся пропорционально отношению окиси калия к окиси натрия. При помощи установленных Кёрнером² множителей я вычислил для приведенных в табл. 37—40 стеклов то количество кремнезема, которое было бы необходимо при данных молекулярных отношениях окиси натрия, окиси калия и извести для получения устойчивого стекла. Тогда обнаружилось, что у устойчивых стекол существует лишь весьма незначительное различие между действительно находящимся в исследованном стекле числом граммолекул кремнезема и тем же числом, которое получено путем вычислений. Это различие составляет у них обыкновенно лишь несколько десятых процента и только в одном случае едва превышает единицу. У стекол гидrolитического класса III оно составляет от 1 до 3, тогда как у мягких и совсем плохих стекол достигает значительных величин — до 48 и 67. Итак в этой формуле все же заложено здоровое ядро. Она, разумеется, базируется на чисто эмпирических основаниях. Для успеха в этой области прежде всего необходимо систематическое исследование сравнимыми способами числа стекол.

б) Щелочно-известковые глиноземно-силикатные стекла. Относительно влияния глинозема на устойчивость известково-натриевых стекол существует уже упомянутое исследование Шаллера, результаты которого приведены на рис. 75. Изображенные на нем кривые представляют состав стекол, обладающих одинаковой выщелачиваемостью, а стоящие около этих кривых цифры указывают на ее величину в каком-то, Шаллером ближе не охарактеризованном, масштабе: V обозначает самую высокую выщелачиваемость. Эти кривые начерчены таким образом, что расстояния каждой их точки от абсциссы и от ординаты дают отнесенное к 100 вес. частям SiO_2 содержание Na_2O и соответственно CaO в отвечающем этой точке силикатном стекле. Для стекол, содержащих глинозем, весовые количества окиси натрия и извести рассчитываются на 100 частей смеси

¹ Sprechaal, 48, 333, 342, 353, 363, 373, 1915.

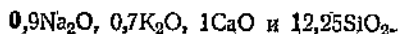
² При вычислении по Чейшнеру рассчитывают прежде всего число граммолекул щелочи, приходящихся на 1 г-мол CaO . Положим, что в стекле на 1 г-мол CaO приходится 1,6 г-мол щелочей, которые состоят из 0,9 г-мол Na_2O и 0,7 г-мол K_2O . Тогда множитель Кёрнера будет равен:

$$\left(3 + \frac{0,7}{1,6}\right) = 3,44.$$

Потребное число граммолекул кремнезема будет следовательно равно:

$$3,44 (1,6^2 - 1) = 3,44 \cdot 3,56 = 12,25 \text{ г-мол } \text{SiO}_2.$$

Стекло имело бы следующий молекулярный состав:



такого состава: $100\text{SiO}_2 + 10\text{Al}_2\text{O}_3$ (т. е. на $90,9\text{SiO}_2 + 9,1\text{Al}_2\text{O}_3$). Сплошные кривые относятся к чистым силикатным стеклам, а пунктирные — к стеклам, содержащим Al_2O_3 . Действие замещения $9,1\%$ кремнезема равным весовым количеством окиси алюминия сказывается вполне ясно: кривые, отвечающие той же степени выщелачиваемости, оказываются сдвинутыми направо и вверх, а следовательно стекла, содержащие Al_2O_3 , заключают при одинаковой выщелачиваемости больше окиси натрия и извести, чем стекла, свободные от глинозема. Таким образом $9,1$ части Al_2O_3 гораздо сильнее понижают выщелачиваемость, чем то же количество SiO_2 .

Это влияние глинозема на устойчивость стекол имеет совершенно исключительное значение в бутылочном производстве, где часто для варки стекла применяются изверженные породы и мергель. Мы не можем доказать этого влияния цифрами, так как не имеем сравнительных опытов, которые позволили бы с уверенностью применить гидродитическую классификацию. Исследование, имеющее преимущественно качественный характер, было произведено Е. Эггерсом (E. Eggers). Он наблюдал, что в разведенных кислотных растворах, налитых в бутылки, в которых испортилось шампанское, понижалось содержание кислоты; это значит, что стекло бутылок отдавало в раствор щелочь. Подобным способом он исследовал ряд бутылок, получив результаты, сопоставленные в табл. 42.

Дальнейшие данные относительно поведения бутылочных стекол смотри у Фринка¹.

Решающим фактором при рассмотрении богатых глиноземом стекол является практически полная нерастворимость Al_2O_3 в воде. Таким образом окись алюминия следует объединить с кремнеземом. Это не противоречит той точке зрения, которая обычно ссылается на возможность образования соединений, ибо существование алюмо-кремниевых кислот допускается всеми. На основании приведенных выше фактов мы должны до меньшей мере приравнять окись алюминия к кремнезему. В таком случае можем вычислить необходимое число молей совершенно нерастворимых окислов ($2' = \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) просто по Чейшнеру (см. стр. 154). Этим-то путем и получены те величины, которые в табл. 42 помещены под рубрикой: „Моли $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ “. Стекло будет тем лучше, чем лучше будет согласоваться с вычисленным то молярное количество $\text{SiO}_2 + \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3$, которое в стекле приходится на 1 моль CaO . Величины табл. 42, помещенные под рубрикой „ $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ стекла — $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ формулы“, показывают (за исключением стекла № 33), что сделанные Эггерсом на основании его опытов выводы относительно качества стекол согласуются с величиной ука-

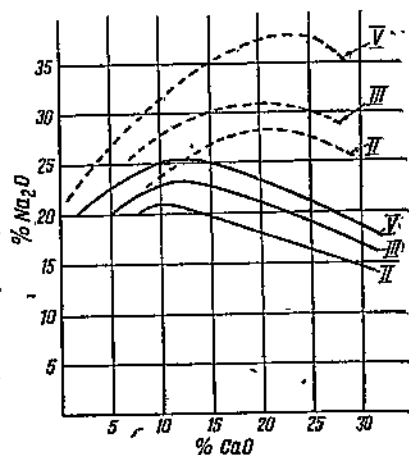


Рис. 75

¹ Trans. Amer., Ceram. Soc., 15, 706, 1913; Sprechsaal, 52, 118, 1913.

занной разности. Сделанная в таблице попытка применить гидролитическую классификацию не имеет под собой твердой почвы.

И здесь установить твердые правила является невозможным, так как отсутствует необходимое для этого систематическое исследование достаточно большого числа различных по составу бутылочных стекол. Пока же можно рекомендовать вычисление по Чейшнеру, причем следует положить 1 моль Al_2O_3 равным 1 моль SiO_2 .

в) Свинцовые стекла. Относительно некоторых свинцовых стекол существует исследование Кольрауша, позволяющее до известной степени распределить стекла по гидролитическим классам.

Это исследование производилось с тонким, как пыль, порошком стекла, который помещался в бутылки и обрабатывался в течение многих дней сперва 20-кратным, а затем 100-кратным количеством воды; последняя обработка повторялась много раз. Количество растворенного вещества определялось по электропроводности полученного раствора. Результаты сопоставлены в табл. 43. Наиболее важно здесь то обстоятельство, что свинцовый силикат $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, которым практически является последнее из изученных стекол, приходится охарактеризовать как «не изменяемый водой», несмотря на отсутствие в нем какого бы то ни было избытка кремнезема. Этим свойством он обязан чрезвычайно незначительной растворимости окиси свинца в воде (табл. 33). Идя в таблице справа налево, мы видим, что при возрастании содержания щелочи выщелачиваемость стекол водой увеличивается, несмотря на происходящее одновременно повышение содержания кремнезема. В первом издании этой книги¹ я дал как точку опоры при вычислении свинцовых стекол следующее правило. «Положим, что на 1 мол. окиси свинца в стекле приходится x мол. щелочи; взяв на 1 мол. PbO только 1 мол. SiO_2 , мы должны на каждую из x мол. щелочи взять еще от 6 до 8 мол. кремнезема». Обозначив число молекул SiO_2 через z , получим, в согласии с этим правилом, что на 1 мол. PbO надо взять z , равное от $(6x + 1)$ до $(8x + 1)$ мол. SiO_2 . Величины, данные в табл. 43 под рубрикой «Число молей SiO_2 вычисленное», вычислены по формуле: $z = (6x + 1)$. Мы видим, что содержание кремнезема в исследованных Кольраушем свинцовых стеклах незначительно отличается от вычисленного. При возрастающем содержании щелочей устойчивость однако очень заметно понижается. Таким образом, примененная формула не дает стекол одинаковой устойчивости. Необходимо все же отметить, что сваренные по этому правилу стекла удовлетворяют прежде всего требованиям оптики и кроме того имеют достаточную устойчивость. Для достижения одинаковой у всех стекол высокой стойкости следовало бы применять более высокое (при данном содержании PbO) содержание кремнезема; последнее должно бы быть особенно высоким при возрастании содержания щелочей.

¹ Dralle, Glasfabrikation, изд. 1-е, т. I, стр. 95.

Выщелачиваемость исследованных свинцовых стекол растёт непропорционально увеличению содержания щелочей. Это обстоятельство ясно показывает, что выщелачиваемость смесей двух стекол нельзя вычислять просто по правилу смешения из выщелачиваемостей этих последних и соотношений, в которых они смешиваются. Этого следовало ожидать и на основании изложенного выше, например на стр. 143.

Вышеприведенное правило, если его иначе выразить, гласит, что исследованные свинцовые стекла представляют собой смеси изменяющихся количеств свинцового силиката $PbSiO_3$ и гексасиликата калия $K_2O \cdot 6SiO_2$. Последний имеет состав: 20,6% K_2O и 79,4% SiO_2 , а силикат свинца — 79,4% PbO и 20,6% SiO_2 ¹.

Положим теперь, что a показывает, какая часть веса стекла приходится на долю $PbSiO_3$, а PbO есть выраженное в весовых процентах содержание окиси свинца в этом стекле: тогда

$$a = \frac{PbO}{79,4}.$$

На долю $K_2O \cdot 6SiO_2$ остается $(1 - a)$. Следовательно содержание окиси калия в стекле, выраженное в весовых процентах, будет:

$$(1 - a) \cdot 20,6 = \left(1 - \frac{PbO}{79,4}\right) \cdot 20,6 = \frac{20,6}{79,4} \cdot (79,4 - PbO) = 0,26 (79,4 - PbO).$$

Нанеся на диаграмму составы нескольких других свинцовых стекол, Цшиммер² нашел, что все точки, изображающие состав стекол, лежат вблизи прямой линии, соединяющей точки, которые отвечают составам: 76PbO, R_2O и 20,1PbO и 15,2 R_2O . Исходя из этого наблюдения, он дает следующую формулу для содержания щелочи в свинцовых стеклах:

$$R_2O = 0,27 (76 - PbO), \quad (II)$$

где PbO — процентное содержание окиси свинца в стекле.

Как мы видим, формула (II) лишь немногим отличается от выше полученного уравнения (I). Обе формулы показывают, что преобладающие в практике свинцовые стекла представляют собой смеси лишь двух основных стекол. При графическом изображении все эти стекла лежат на прямых, соединяющих точки основных стекол. Одно из последних ($K_2O \cdot 6SiO_2$ с 20,6% K_2O) является общим для обеих формул, так как число 0,27 есть отношение 20,6:76. Второе основное стекло, свободное от щелочи, содержит по Цшиммеру 76% PbO . Это лишь очень мало изменяет направление прямой Цшиммера по сравнению с прямой, изображаемой уравнением (I); их расхождение не имеет никакого значения, если принять во внимание расстояние некоторых точек от прямых.

Совпадение выводов обоих исследователей показывает, что практически изготавливаемые свинцовые стекла могут с достаточной точностью рассматриваться как смеси двух основных стекол: $PbO \cdot 6SiO_2$ и $R_2O \cdot 6SiO_2$. Неодинаковая устойчивость различных свинцовых стекол, указывает на то, что она не имела решающего значения при этом произведенном техникой естественном отборе. На

¹ Оригинальная случайность: веса основания и кремнезема стоят у обоих соединений как раз в обратном отношении.

² Jarhe, Sprechsaal, 57, 366, 1924.

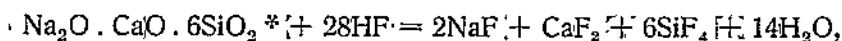
отбор оказывали влияние и другие причины, среди которых, вероятно, не последнюю роль играла растущая с увеличением содержания щелочей склонность к растрескиванию.

6. СПЕЦИФИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ РЕАГЕНТОВ. ТРАВЛЕНИЕ СТЕКЛА И КИСЛОТНАЯ ПОЛИРОВКА

Действие, производимое на стекло кислотами, основаниями и растворами солей, является, как мы видели, в сущности действием воды. Но некоторые реагенты обнаруживают все же и свое особое действие. Так например щелочи относительно сильно разъедают стекла, содержащие борный ангидрид, хотя в общем эти стекла обладают высокой устойчивостью. В данном случае проявляется сильная растворимость борного ангидрида в щелочах.

Фосфорная и в особенности плавиковая кислоты, действуя растворяющим образом на кремнезем, разлагают также и стекло. Исследования о сущности действия фосфорной кислоты опубликовал К. Гюттнер (K. Hüttner)¹.

Особенно сильным является, как известно, действие плавиковой кислоты, которое может привести к полному растворению стекла. Если мы имеем например известково-натриевое стекло нормального состава, то действие на него HF может быть выражено следующим уравнением:



т. е. 1 мол. стекла + 28 мол. плавиковой кислоты = 2 мол. фтористого натрия + 1 мол. фтористого кальция + 6 мол. фтористого кремния + 14 мол. воды.

Фтористый кремний представляет собой газ и поэтому улетучивается. Фтористый натрий и фтористый кальций являются солями. Первая из них растворима в воде, вторая — не растворяется, но все же несколько растворима в разведенной кислоте. Таким образом плавиковая кислота может удалить часть стекла. На этом основывается травление стекла.

Плавиковая кислота образуется при смешении с концентрированной серной кислотой фтористых соединений, например фтористого кальция (плавикового шпата):



т. е. фтористый кальций + серная кислота = плавиковая кислота + сернокислый кальций.

Для этого берут приблизительно 3 части концентрированной серной кислоты на 1 часть порошка плавикового шпата. Реакцию следует вести в свинцовых сосудах, так как плавиковая кислота действует на все металлы, за исключением свинца, золота и платины. Для хранения ее недавно стали употреблять

¹ Ztschr. f. anorg. Chem., 59, 216, 1908.

* Условное обозначение стекла.

сосуды из гуттаперчи, твердой резины и парафина; входит в употребление также и бакелит. Последний имеет то преимущество, что он прозрачен. Из смеси плавикового шпата и концентрированной серной кислоты выделяется газообразный фтористый водород. Если поместить стеклянный предмет над сосудом, в котором образуется плавиковая кислота, то он «протравится» на доступных ее действию местах. Так как плавиковая кислота чрезвычайно сильно действует на дыхательные органы, то эту операцию следует производить в хорошей тяге (в ящике, находящемся в соединении с дымовой трубой) или на открытом воздухе.

Травление при помощи газообразного фтористого водорода является затруднительным во многих отношениях; в особенности трудно равномерно протравить большие поверхности. Из уравнения (I) мы видели, что при действии плавиковой кислоты на стекло образуются фтористые соли, входящих в состав стекла металлов. Так как первоначально на поверхности стекла воды нет, то эти соли выделяются в твердом виде, вызывая помутнение (матирование) протравленных поверхностей. Но, как показывает это же уравнение, при травлении образуется вода. Последняя собирается в неправильно распределенные капельки, которые растворяют газообразный фтористый водород, превращаясь вместе с тем в капельки разведенной плавиковой кислоты. Но как фтористый кальций, так и фтористый свинец растворимы в слабой плавиковой кислоте. Следовательно там, где образуются эти капельки, происходит растворение выделившихся ранее кристалликов, и поверхность просветляется. Понятно, что указанную смесь CaF_2 и серной кислоты можно также наносить на стекло. Но и в этом случае происходит растворение фтористых соединений. Избежать его по Кесслеру (Kessler) можно путем прибавления к плавиковой кислоте солей. Для этого пригодна например следующая смесь: 1 л воды, 250 г кислого фтористого калия KHF_2 , 250 г соляной кислоты и 140 г сернокалиевой соли. Вместо последней можно взять и другие соли: серноаммонийную соль, щавелевокислую соль или хлористый цинк. Эти соли препятствуют растворению выделившихся на протравленной поверхности кристаллов. Если плавиковая кислота получается смешением кислот с фтористым аммонием, то можно обойтись без прибавления сульфатов; повидимому аммоний благоприятствует выделению фтористых солей. Во всех этих случаях мы получаем помутнение протравленной поверхности, и основанные на нем приемы служат для матового травления¹.

На рис. 76 дана микроскопическая картина матового травления.

При применении разбавленных водных растворов плавиковой кислоты происходит растворение всех составных частей стекла, и поэтому поверхность его получается блестящей. В этом случае мы имеем прозрачное травление. Концентрация рас-

¹ Reinitzer, Fischer Jahresber., 533, 1886.

твор и необходимый для определенного действия промежуток времени изменяются в зависимости от состава стекла; их однако легко установить путем опыта.

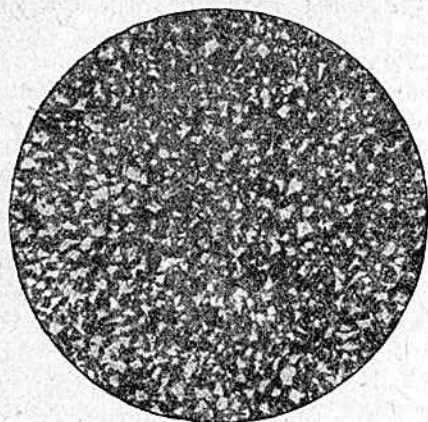


Рис. 76

При помощи плавиковой кислоты может быть также удалена и та шероховатость, которая делает стекло матовым при шлифовке (до полирования). Концентрацию кислоты и время обработки здесь также приходится устанавливать опытом. Полезно погружать стекло в раствор не один, а несколько раз. При правильной концентрации кислоты можно шлифованные места сделать совершенно блестящими в течение нескольких минут. Полученная этим путем кислотная полировка превосходит полировку

при помощи щетинного круга не только экономически, но и по эффекту, так как она проникает в мельчайшие углы и грани. Подробные указания относительно матового и прозрачного травления, а также кислотной полировки см. в главе о белом полом стекле во II томе.

7. ДЕЙСТВИЕ СВЕТА

В связи с рассмотрением вопроса о химических свойствах стекла следует указать на некоторые действия света, по существу являющиеся химическими изменениями вещества стекла. В частности эти явления наблюдаются в оконных стеклах: на сильном, действующем годами солнечном свете некоторые из них принимают фиолетовую окраску; равным образом многие очковые стекла на свету принимают розовую окраску. Это окрашивание часто можно объяснить содержанием марганца, предположив, что от света бесцветная закись марганца переходит в окись. В пользу подобного понимания говорит явление, состоящее в том, что зеленоватое, недостаточно обесцвеченное, следовательно содержащее мало окиси марганца стекло на солнечном свете белеет.

Кроме этого объяснения следует считаться и с другим возможным толкованием, а именно: марганец не участвует в данном окрашивании, а оно скорее зависит от выделения щелочного металла, в частности натрия. Мы знаем, что действие света на фотографическую пластинку состоит в выделении серебра из бромистого серебра. Значительно более устойчивый хлористый натрий не окрашивается на свету, но принимает синюю окраску при гораздо более энергично действующем освещении катодными лучами или под действием эманации радия. Подобную же синюю окраску мог придавать поваренной соли Зиден-топф¹ (Siedentopf) тем, что подвергал ее действию паров натрия и таким обра-

¹ Phys. Ztschr., 6, 855, 1905.

зом растворял в ней натрий. Окрашенная обоими способами поваренная соль под ультрамикроскопом оказалась наполненной мельчайшими частичками натрия. Фиолетовую окраску у стекол, получающуюся при долголетнем действии на них солнечного света, можно вызвать в очень непродолжительное время посредством катодных лучей или лучей радия¹.

Стекла, в которых хранятся радиевые препараты, действительно изменяют свой цвет очень быстро².

Так как пары натрия фиолетового цвета, можно и здесь предполагать окраску посредством тонко распределенного натрия (см. также ниже, где говорится об окраске коллоидными растворами). Однако, согласно цитированному исследованию Фишера (Fischer), окрашиванию в ультрафиолетовом свете поддавались лишь стекла, содержащие марганец. Сходные результаты получили Гортнер³ (Gortner) при пользовании солнечным светом.

Характерным является то, что окраска исчезает при нагревании стекла, причем при этом часто наступает люминесценция. Это обстоятельство указывает на то, что при освещении наступала ионизация составных частей стекла, вновь устранившаяся во время нагревания. Полное разъяснение данных вопросов не достигнуто еще и новейшими исследованиями⁴.

8. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

УДЕЛЬНЫЙ ВЕС

Удельный вес стекла, как это и можно было ожидать, стоит в тесной связи с его составом. Тяжелая окись свинца например придает свинцовым стеклам большой удельный вес. Все же удельный вес стекла не просто вычисляется из удельного веса компонентов в свободном виде. Удельный вес, который имеют окислы в стекле, выше веса свободных окислов. При образовании стекла имеет место уплотнение. Из этого правила известно лишь немного исключений. Если a_I , a_{II} и a_{III} — процентное содержание окислов, а z_I , z_{II} и z_{III} — удельный вес, который соответствует окислам в стекле, то удельный вес стекла S вычисляется по следующему уравнению:

$$\frac{a_I}{z_I} + \frac{a_{II}}{z_{II}} + \frac{a_{III}}{z_{III}} = \frac{100}{S}.$$

Шот и Винкельман (Schott и Winkelmann) определили значения z для главнейших окислов, входящих в состав стекла. Эти значения были проверены и частично исправлены в ряде новых исследований⁵. Полученные таким путем величины также внесены в табл. 44.

¹ См. также: Fischer, Ber. d. D. chem. Ges., 38, 946.

² При сильных препаратах через 1—2 часа становятся совершенно темными. (Прим. перев.)

³ Amer. Chem. Journ., 157, 1908, Ref. Sprechsaal, 42, 459, 1909.

⁴ Относящаяся сюда литература: Meyer-Schweidler, Jahrbuch der Radioaktivität, 191, 1916; Eckert, там же, 20, 149, 1923; Glarke, Journ. Soc. Glass Techn., 155, 1921; Glast. Ber., 1, 1923.

⁵ См. табл. 53.

Окисел	Уд. вес свободных окислов по Шотту и Винкельману ¹	Уд. вес окислов в стекле			
		Шотт и Винкельман ²	Тилотсон ³ (Tillotson)	Бейлли ⁴ (Baillie)	Инглиш и Тернер (English and Turner) ⁵
PbO	9,32	9,6	—	10,30	—
ZnO	5,65	5,9	5,9	5,94	—
BaO	5,00	7,0	7,0	7,2	—
Al ₂ O ₃	3,85	4,1	2,75	2,75	2,75
MgO	3,40	3,8	4,0	3,25	3,38
CaO	3,15	3,3	4,1	4,3	5,0
K ₂ O	2,66	2,6	—	3,2	—
Na ₂ O	2,55	2,6	2,8	3,2	3,47
P ₂ O ₅	2,38	2,55	—	—	—
SiO ₂	2,17	2,33	2,3	2,24	2,20
B ₂ O ₃	1,46	1,90	2,24	2,90	—

Этими числами можно воспользоваться для вычисления удельного веса стекла. В особенности полезны они в том случае, когда требуется изготовить стекло определенного удельного веса.

При этом следует принять во внимание, что на удельный вес, который имеет окисел в стекле, влияют состав и количество других входящих в состав стекла окислов. Для стекол с большим числом составных частей приведенные величины дают более удовлетворительные результаты, чем для стекол с простым составом, так как они (величины) получены из анализа сложных стекол.

Так например для чистых свинцовых стекол наблюдаются очень сильные отклонения. Причина подобных явлений, по всей вероятности, лежит в способности составных элементов вступать в различные соединения. Чем проще состав, тем более с изменением соотношения между основаниями и кислотами сказывается разделение на силикат или борат и свободный окисел.

Удельный вес стекла колеблется между 2,2 и 6,33. Для наиболее употребительных в технике известково-натриевых стекол удельный вес колеблется мало; в большинстве случаев он приблизительно равен 2,5.

Далее следует отметить, что вызвать разницу в удельном весе у стекол одинакового состава может ход температуры при охлаждении стекла. Хорошо отожженное стекло имеет больший удельный вес, чем неотожженное [Рихе ⁶, Шотт ⁷ и Берндт ⁸

¹ Winkelman и Schott, *Annal. d. Phys. u. Ch.*, 51, 730, 1894.

² Tillotson, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 28, 1921.

³ Larsen, *Am. J. of Science*, 4, 28, 263, 1909.

⁴ Baillie, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 40, 141, 1921; *Keram. Rundschau*, 29, 366, 1921.

⁵ English a. Turner, *Journ. Soc. Glas Techn.*, VI, 23; 1922.

⁶ Dinglers *Journ.*, 305, 1874.

⁷ *Verh. d. Ver. Gewerbeil.*, 273, 1879.

⁸ *Ztschr. f. Instrumentenkunde*, 40, 20, 1920.

(Riche, Schott u. Berndt). Последний получил для зендлингерского стекла 514/640 в неотожженном состоянии плотность 2,5164 и в отожженном — 2,5356.

Некоторые данные о влиянии замены кремнекислоты различными окислами мы находим в работе Гельгофа и Томаса¹. На рис. 77—81 приведены кривые, характеризующие влияние отдельных окислов на удельный вес стекла. Из рис. 77 и 78 видно, что замена кремнекислоты окислами натрия или калия, а также взаимное замещение калия натрием весьма мало сказывается на удельном

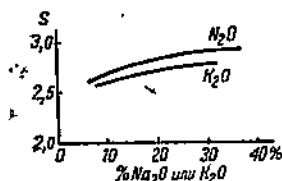


Рис. 77

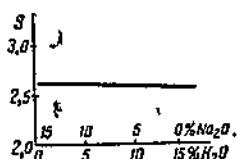


Рис. 78

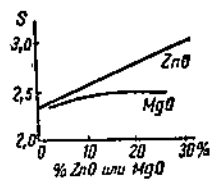


Рис. 80

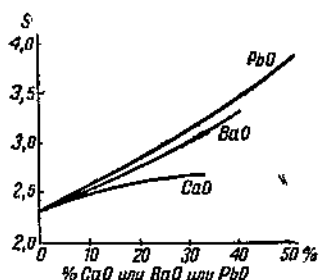


Рис. 79

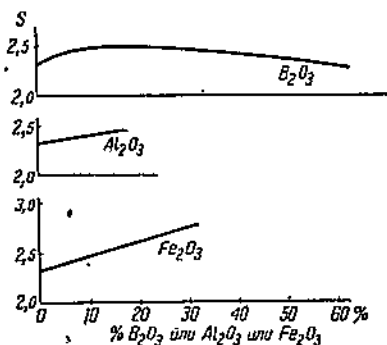


Рис. 81

весе. Из рис. 79 видим, что при введении в стекло вместо SiO_2 окисей бария и свинца происходит резкое увеличение удельного веса, в то время как введение окиси кальция влияет на удельный вес лишь незначительно. Окиси цинка и магния, как видно из рис. 80, влияют на удельный вес по-разному: в то время как ZnO его увеличивает, MgO почти не влияет. Замена кремнекислоты окислами алюминия, железа и борным ангидридом повышает удельный вес стекла лишь незначительно, причем наибольшее влияние оказывает Fe_2O_3 (рис. 81). В табл. 45 приведены вычисленные Гельгофом и Томасом коэффициенты влияния на удельный вес замены 1% SiO_2 1% различных окислов при различных содержаниях их в стекле.

Удельный вес стекла в расплавленном состоянии определили Уошбэрн и Либман².

Полученные ими данные приведены в табл. 46.

¹ G. Gehlhöff u. M. Thomas, Ztschr. f. techn. Phys., 7, 105, 1926.

² Univ. Illinois Bulletin, 21, 33, 1924; Bulletin 140 der Engineering Experiment Station, 64.

Таблица 45

Оксид	0—5%	5—10%	10—15%	15—20%	20—25%	25—30%	35—40%	45—50%	55—60%
Na ₂ O	—	—	+0,017	+0,010	+0,008	+0,008	—	—	—
K ₂ O	—	—	—	+0,005	+0,003	—	—	—	—
MgO	+0,012	+0,012	+0,006	—	—	—	—	—	—
CaO	+0,012	+0,016	+0,014	+0,012	+0,009	+0,007	—	—	—
ZnO	+0,021	+0,021	+0,021	+0,021	+0,021	+0,021	—	—	—
BaO	+0,024	+0,024	+0,024	+0,024	+0,024	+0,024	—	—	—
PbO	+0,024	+0,024	+0,026	+0,027	+0,029	+0,032	+0,034	+0,037	—
B ₂ O ₃	+0,018	+0,010	+0,003	+0,000	+0,004	+0,005	+0,005	+0,006	+0,006
Al ₂ O ₃	+0,006	+0,006	+0,006	—	—	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	+0,013	+0,013	+0,013	+0,013	+0,013	+0,013	—	—	—

Таблица 46

Состав стекла			Удельный вес	
Na ₂ O	CaO	SiO ₂	при 1206°C	при 1454°C
13,6	23,4	63,0	2,61	2,59
20,0	10,0	70,0	2,26	2,20
10,0	20,0	70,0	2,31	2,23
16,5	10,0	73,5	2,31	2,28
19,3	15,75	64,95	2,48	2,45

СОПРОТИВЛЕНИЕ НА РАЗРЫВ И ИЗГИБУ

Для характеристики механических свойств стекла прочность на разрыв имеет большое значение. Она определяется наименьшим грузом, который, будучи подвешен к стеклянной палочке, имеющей в сечении 1 мм², разрывает ее. Если предположить, что для стекла величина сопротивления на разрыв складывается из величин сопротивления на разрыв y_1 , y_2 , y_3 и т. д., соответствующих 1% отдельных окислов, входящих в состав стекла, то получим следующее уравнение:

$$P = a_1 y_1 + a_2 y_2 + a_3 y_3 + \dots$$

где a_1 , a_2 и a_3 — процентное содержание различных окислов.

Для величины y Винкельманом найдены следующие значения:

SiO ₂	0,09	BaO	0,05
P ₂ O ₅	0,075	Al ₂ O ₃	0,05
B ₂ O ₃	0,065	PbO	0,025
As ₂ O ₅	0,03	Na ₂ O	0,02
CaO	0,20	MgO	0,01
ZnO	0,15	K ₂ O	0,01

Полученные для различных стекол величины сопротивлений разрыву колеблются 3,5 и 8 кг/мм².

Результаты определения разрывного напряжения в сильной мере зависят от предварительной обработки и величины вызванных ею в стекле напряжений (см. например Бернд¹), от состояния поверхности (Бродман²) и от продолжительности действия нагрузки (Гренэ³). Чем дольше действует нагрузка, тем меньшее усилие выдерживает стекло.

Чрезвычайно большое влияние на сопротивление разрыву оказывает закалка стекла.

Гренэ⁴ приводит следующие результаты испытания закаленного и отожженного зеркальных стекол:

Отожженное стекло	8,9 кг/мм ²
Закаленное стекло	12,0 "

Единственной систематической работой по изучению влияния замены кремнекислоты различными окислами на механические

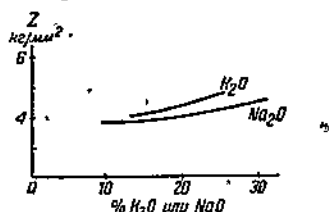


Рис. 82

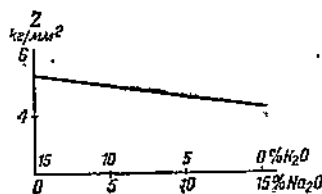


Рис. 83

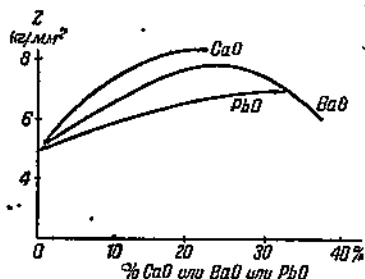


Рис. 84

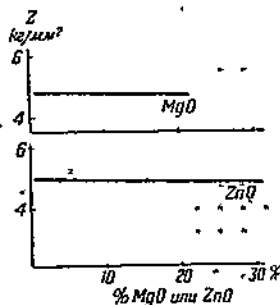


Рис. 85

свойства стекла является работа Гельгофа и Томаса⁵. Результаты их исследований приведены на рис. 82—86.

Из рис. 82 и 83 мы замечаем благоприятное влияние увеличения количества окисей натрия и калия на сопротивление разрыву. Стекла, содержащие только окись натрия, более механически устойчивы, чем содержащие окись калия. Увеличение со-

¹ Ztschr. f. Instrumentenkunde, 40, 20, 1920.

² Gött. Nachr., Math. phys. Klasse, 44, 1894.

³ Bull. Soc. Encouragement, 8^{av}, 1899; Ausführlich besprochen bei le Chatelier, Kiesel äure u. Silikate, Deutsche Ausgabe, S. 247.

⁴ M. Grenet, Le Chatelier, La silice et les silicates, Paris, 1914.

⁵ G. Gehlhoff u. M. Thomas, Ztschr., f. techn. Phys., 7, 105, 1926.

держания окиси кальция в стекле за счет уменьшения кремнекислоты оказывает благоприятное действие. Окиси бария и свинца, как видно из рис. 84, ведут себя в стекле подобно окиси кальция. Необходимо заметить, что при всех щелочноземельных металлах мы имеем максимумы в сопротивлении на разрыв при определенных, различных для каждого окисла процентах: для окиси кальция максимум имеется при 20%, при окиси бария — при 25% и для окиси свинца — при содержании более 40%.

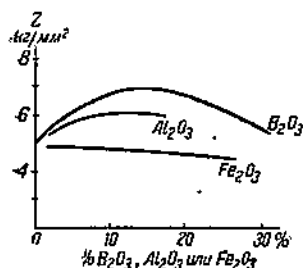


Рис. 86

Как видно из рис. 85, окиси магния и цинка совершенно не оказывают влияния на механические свойства стекла. Окись железа, как это видно из рис. 86, несколько понижает, а окись алюминия повышает сопротивление на разрыв. Для борного ангидрида имеется максимум благоприятного действия при 15%. При дальнейшем увеличении содержания борного ангидрида в стекле его сопротивление на разрыв понижается. Ниже приводим табл. 47 коэффициентов влияния замены 1% SiO_2 1% различных окислов на сопротивление разрыву.

Таблица 47

Окисел	0—5%	5—10%	10—15%	15—20%	20—25%	25—30%	30—35%
Na_2O	—	—	+0,01	+0,02	+0,04	+0,06	—
K_2O	—	—	—	+0,05	+0,07	—	—
MgO	Влияние незначительно						
CaO	+0,28	+0,2	+0,12	+0,05	—	—	—
ZnO	Влияние незначительно						
BaO	+0,17	+0,14	+0,12	+0,11	+0,04	—0,08	—0,14
PbO	+0,09	+0,09	+0,08	—0,06	+0,05	+0,04	—
B_2O_3	+0,19	+0,13	+0,05	+0,06	+0,05	+0,04	—
Al_2O_3	+0,16	+0,05	+0,03	—	—	—	—
Fe_2O_3	Влияние незначительно						

Кроме сопротивления на разрыв весьма важной характеристикой стекла является сопротивление на изгиб. Из работ, посвященных этому свойству, отметим исследование Людвига¹, показавшего, что сопротивление стекла на изгиб при закалке возрастает в 2½ раза. Далее мы имеем обширную работу Гельгофа и Томаса, посвященную, как и большинство их работ, изучению влияния различных окислов на сопротивление изгибу. На рис. 87—91 представлены кривые, характеризующие это влияние. Щелочные окислы, как это видно из рис. 87 и 88, довольно резко увеличивают сопротивление изгибу, причем окись натрия в этом случае вполне равноценна окиси калия.

¹ W. Ludwig, Phys. Ztschr., 1, 24. 1899, 1900.

Щелочноземельные металлы лишь незначительно увеличивают сопротивление на изгиб, что видно из рис. 89 и 90. Окись алюминия в противоположность окиси железа несколько понижает сопротивление на изгиб (рис. 91). Борный ангидрид, как

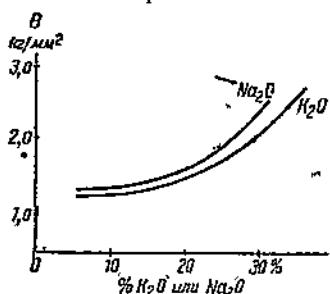


Рис. 87

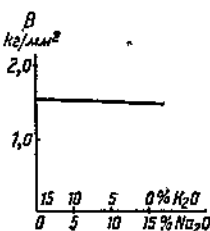


Рис. 88

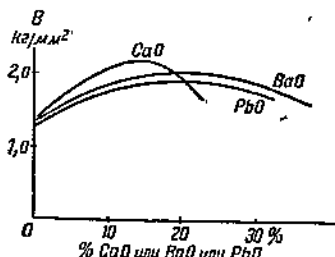


Рис. 89

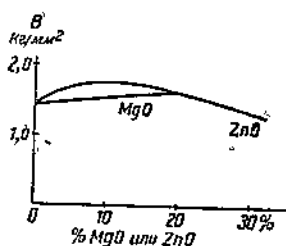


Рис. 90

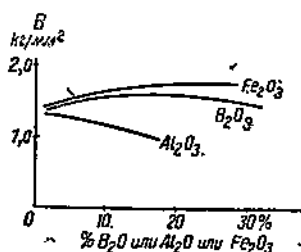


Рис. 91

это видно из рис. 91, при введении его до 15% несколько улучшает свойства стекла, но при дальнейшем увеличении его процентного содержания сопротивление на изгиб падает. В табл. 48 приведены выведенные Гельгофом и Томасом коэффициенты влияния отдельных окислов на сопротивление на изгиб.

Таблица 48

Окисел	0—5%	5—10%	10—15%	15—20%	20—25%	25—30%	30—35%
Na ₂ O	—	—	+0,018	+0,036	+0,06	+0,10	—
K ₂ O	—	—	—	+0,28	+0,044	+0,076	+0,104
MgO	+0,024	+0,014	+0,006	±0	—	—	—
CaO	+0,03	+0,06	+0,024	+0,05	—0,026	—0,026	—
ZnO	+0,04	+0,02	±0	—0,016	—	—	—
BaO	+0,06	+0,046	+0,024	±0	—0,004	—0,018	—0,038
PbO	+0,046	+0,036	+0,026	+0,006	—0,005	—0,016	—
B ₂ O ₃	+0,025	+0,02	+0,014	±0	—0,020	—0,020	—
Al ₂ O ₃	—0,014	—0,014	—0,014	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	+0,011	+0,011	+0,11	—	—	—	—

СОПРОТИВЛЕНИЕ СЖАТИЮ

Сопротивление сжатию представляет собой ту нагрузку, выраженную в килограммах на квадратный миллиметр, которая как

раз достаточна, чтобы раздавить стеклянный кубик, имеющий стороны в 1 мм. Ее значение может быть приблизительно определено подобно прочности на разрыв, по составу. Значения, которые надо подставить для γ , равны¹:

SiO_2	γ 1,23	BaO	γ 0,65
As_2O_5	1,00	ZnO	0,6
B_2O_3	0,9	Na_2O	0,52
P_2O_5	0,76	PbO	0,48
MgO	1,1	CaO	0,20
Al_2O_3	1,0	K_2O	0,05

Следует заметить, что сопротивление сжатию всегда во много раз превосходит прочность на разрыв. Сопротивление сжатию стекол колеблется между 60 и 125 кг/мм². То, что сопротивле-

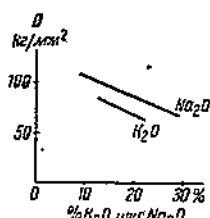


Рис. 92

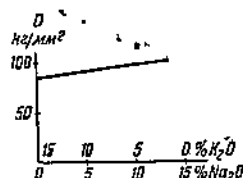


Рис. 93

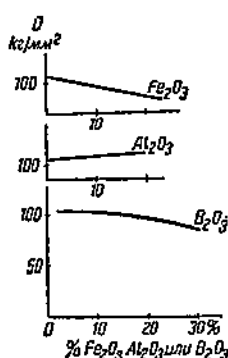


Рис. 94

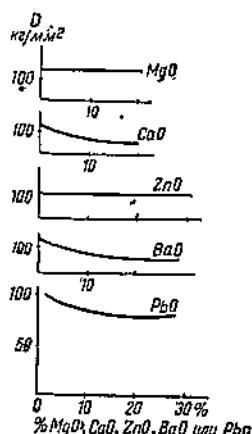


Рис. 95

ние сжатию значительно превосходит прочность на разрыв, имеет большое практическое значение; о нем нам еще придется говорить (см. «Отжиг», гл. III, «Двойное стекло (комбинированное»).

Отдельные данные для различных стекол дал Берндт в сообщении, посвященном анализу работ Лекренье² (Lecrenier).

Единственной работой по изучению влияния различных окислов на сопротивление сжатию является исследование Гельгофа и Томаса. Ими выяснено, что замена кремнекислоты любыми окислами, кроме щелочных, мало отражается на сопротивлении сжатию. Из рис. 92—95 видно, что несколько понижают сопротивление сжатию окиси кальция, бария, свинца, железа и борный ангидрид. Резко ухудшает свойства стекла увеличение количества щелочей. Введение в стекло окислов магния и цинка не изменяет его свойств. В табл. 49 приводим полученные Гель-

¹ Winkelmann u. Schott, An: d. Phys. u. Chem., 51, 720, 1894.

² Wiedergabe bei Le Chatelier, loc. cit. S. 246.

Таблица 49

Окисел	0—5%	5—10%	10—15%	15—20%	20—25%
Na ₂ O	—	—	—1,6	—2,2	—2,6
K ₂ O	—	—	—	—2,4	—
MgO	—	Очень незначительно			
CaO	—2,0	—0,8	—0,2	—	—
ZnO	—	Очень незначительно			
BaO	—1,4	—0,8	—0,5	—0,3	—0,3
PbO	—2,0	—1,1	—0,4	—0,3	—0,2
B ₂ O ₃	+0	+0	—0,5	—0,7	—0,8
Al ₂ O ₃	+0,25	+0,25	+0,25	—	—
Fe ₂ O ₃	—0,5	—0,6	—0,8	—1,4	—

гофом и Томасом значения коэффициентов влияния отдельных окислов на сопротивление сжатию.

Важным является существование в стеклах упругого последствия, которое состоит в том, что деформированный предмет не вполне возвращается к своей первоначальной форме по устранении деформирующего усилия. Стекла, имеющие большое упругое последствие, имеют также сильное термическое последствие. Но все же оба эти явления не идут вполне параллельно друг другу¹.

УПРУГОСТЬ

Как известно, стекло упруго. Стекланные палочки, трубки гнутся и возвращаются к первоначальному виду после того, как прекращается изгибающее усилие. Широкий, разрезанный по спирали цилиндр ведет себя, как пружина. Висящий на нем груз растягивает цилиндр в спираль. Если груз снять, то вновь получается цилиндр. Для величины упругости установлены соотношения с составом, однако эти соотношения не являются столь простыми, как предыдущие. Приблизительно линейная зависимость получается в том случае, если разделить стекла по группам, близким по составу. (Детали см. в первоисточниках².)

Определению различных констант, характеризующих упругие свойства стекла, в последние годы было посвящено много работ.

В 1925 г. Граф³ (Graf) определил величины модуля Юнга для ряда промышленных стекол. Полученные им значения для модуля упругости E колебались в пределах 7000—8000 кг/мм². Кларк (J. R. Clarke) и Тернер⁴ определили влияние замены окиси натрия окисью кальция; величина модуля упругости e

¹ Ztschr. f. Instrumentenkunde, 40, 20, 1920.

² Schott u. Winkelmann, Ann. d. Phys. u. Chem., N. F., 51, 760, 1894; Winkelmann, там же, 61, 105, 1897; Straubel, Ann. d. Phys. u. Chem., N. F., 68, 769, 1899.

³ O. Graf, Glastechn. Ber., 3, 153, 1925.

⁴ J. R. Clarke a. W. E. S. Turner, Journ. Soc. Glass Technol., 30, 26, 1919.

увеличением окиси кальция быстро возрастает с 5700 до 8400 кг/мм².

Влияние увеличения содержания окиси магния и цинка на величину модуля упругости изучали Феттерольф и Пармели; вве-

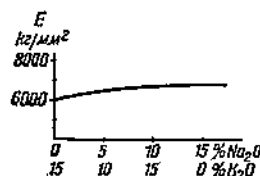


Рис. 96

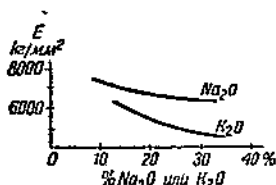


Рис. 97

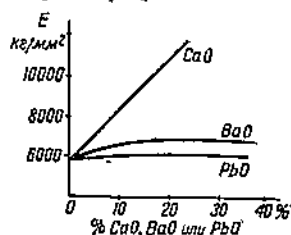


Рис. 98

дение окиси магния в стекло несколько повышает величину модуля; окись цинка не влияет на свойства стекла.

Наконец наиболее обширную работу по изучению влияния замены кремнекислоты различными окислами на модуль упругости провели Гельгоф и Томас.

На рис. 96—100 приведены кривые, показывающие результаты проведенной работы.

На рис. 96 и 97 видно, что увеличение количества щелочей и преобладание калия в стекле ухудшает его свойства. Из рис. 98 и 99 видим положительное влияние окислов

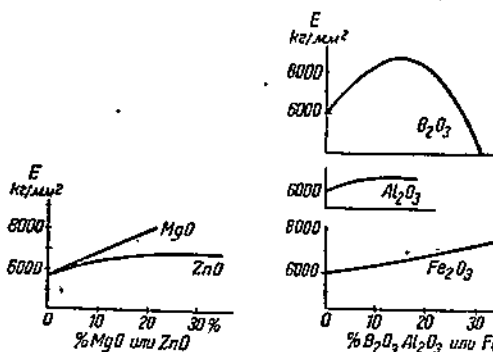


Рис. 99

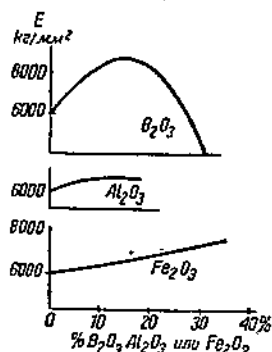


Рис. 100

кальция, магния и цинка; окиси бария и свинца мало влияют на модуль упругости. Полуторные окислы несколько повышают

Таблица 50

Окисел	0—5%	5—10%	10—15%	15—20%	20—25%	25—30%	30—35%
Na ₂ O	—	—	— 60	— 40	— 25	— 15	—
K ₂ O	—	—	—	— 130	— 80	— 35	— 10
MgO	+110	+110	+110	+110	—	—	—
CaO	+257	+257	+257	+257	—	—	—
ZnO	+65	+60	+50	+25	+0	+0	—
BaO	+110	+50	+35	+0	+0	+0	+0
PbO	+50	+20	+10	+0	+0	+0	+0
B ₂ O ₃	+800	+180	+110	— 100	— 360	— 360	—
Al ₂ O ₃	+120	+30	+0	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	+48	+48	+48	+48	+48	+48	+48

эластические свойства стекла (рис. 100); борный ангидрид оказывает чрезвычайно сильное влияние, которое можно сравнить лишь с влиянием окиси кальция, но, начиная с 15%, он столь же резко ухудшает свойства стекла. В табл. 50 приводим коэффициенты влияния, вычисленные Гельгофом и Томасом.

ТВЕРДОСТЬ

Для практического применения стекла наряду с прочностью на разрыв и сжатие, а также упругостью, имеет большое значение и твердость. Следует обратить внимание на то, что понятие «твердость», как его употребляет стекловар, имеет мало общего с настоящей твердостью. Стекловар подразумевает под «твердым» тугоплавкое стекло. Обычно же подразумевают под «твердым» стекло, выдерживающее более сильное механическое воздействие, чем «мягкое». Для обозначения твердости наиболее часто применяют шкалу твердости Мооса¹ (Mohs), которая разделяет вещества, в частности минералы, по тому, как они взаимно друг друга царапают. Для стекла было трудно применить этот метод. Более усовершенствованные методы [например метод Мартенса (Martens), сущность которого состоит в том, что острый алмаз с конусом в 90° проводится по испытываемой плоскости и нажим усиливается до тех пор, пока острый не будет оставлять черту шириной в 0,01 мм] показали², что твердость стекла колеблется в очень узких границах. Ле-Шателье³ указывает, что почти все стекла имеют твердость 6 (ортоклаз), так как они лежат между железом (твердость 5 — апатит) и закаленной сталью (твердость 7 — кварц). Различия в стеклах менее значительны, чем это позволяет установить точность метода. Стекла царапают друг друга, будь то мягкие или твердые сорта (активная и пассивная способность царапать по Ауэрбаху)⁴.

В методе определения твердости Ауэрбаха⁵ исключаются все посторонние вспомогательные тела, и пользуются только самими исследуемыми телами. Шарообразная поверхность одного кусочка стекла нажимается на плоскую поверхность другого со все возрастающей силой. Обе поверхности деформируются при этом так, что кривизна поверхности соприкосновения лежит между кривизной плоскости и шара. С возрастанием нагрузки увеличивается диаметр поверхности соприкосновения. Наконец доходят до максимального нажима, при котором переходят предел упругости тела, вследствие чего у

¹ Шкала твердости Мооса строится следующим образом: гипс—1, каменная соль—2, известковый шпат—3, плавиковый шпат—4, апатит—5, ортоклаз—6, кварц—7, топаз—8, корунд—9 и алмаз—10.

² Eckert, loc. cit., 242.

³ „Kieselsäure und Silikate“, 243.

⁴ Ann. d. Phys., 53, 1015, 1894.

⁵ Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen, 518, 1890; Ann. d. Phys., 43, 61, 1891; 45, 262, 277, 1892; 58, 357, 1896.

Соплифовываемость и абсолютная твердость по Лекренье

№ по порядку	Состав (в %)						Удельный вес	Объем, соплифовыв. (в см ³ /мин.)	Прочность		Твердость по Аурбаху		
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO			BaO	PbO		на разрыв (в кг/мм ²)	на сжатие (в кг/мм ²)
Свинцовые стекла													
1	55,2	—	0,25	—	9,92	—	—	34,81	3,227	1,696	5,93	85,34	265
2	49,17	—	0,25	—	9,39	—	—	41,17	3,342	1,503	5,50	80,96	262
3	58,35	—	0,0	7,87	3,91	—	—	23,42	3,006	1,301	6,18	86,68	233
4	61,74	—	0,60	7,40	1,38	3,73	—	25,00	2,971	1,009	7,08	89,65	202
Баритовое стекло													
5	61,00	—	0,60	11,21	—	—	26,91	—	2,876	0,964	7,06	77,35	231
Щелочно-известковые стекла													
6	71,66	—	0,50	13,85	—	11,48	—	2,41	2,541	0,983	9,08	91,66	133
7	67,31	—	0,60	—	20,52	10,82	—	—	2,497	0,888	8,37	87,45	243
8	72,04	—	0,60	17,02	—	10,19	—	—	2,521	0,834	8,88	91,73	134
9	73,08	—	0,60	15,84	—	10,33	—	—	2,504	0,794	8,98	93,00	141
10	72,19	—	0,50	15,62	—	11,35	—	—	2,547	0,754	9,15	92,05	180
11	73,26	—	0,45	14,43	—	11,71	—	—	2,513	0,733	9,24	93,31	131
Щелочно-известковое стекло, содержащее борную кислоту													
12	68,43	2,51	0,65	15,83	3,40	8,03	—	—	2,503	0,544	8,18	89,54	225

пластичного тела вызывается остаточная деформация, у непластичного, хрупкого — излом.

Ауэрбах определяет абсолютную твердость, как максимальную нагрузку в центре подвергающейся давлению поверхности в тот момент, когда исследуемое тело трескается или начинает проявляться остаточная деформация. Абсолютная твердость выражается в кг/см^2 и вычисляется по формуле:

$$H = P_1 \sqrt[3]{\frac{1}{\rho}} = \frac{1}{\pi} \sqrt[3]{\frac{3}{2} E'^2 F'^2},$$

где E' — предел упругости — и F' — величина твердости — берутся из опыта.

Следующие цифры иллюстрируют соответствие между абсолютной твердостью по Ауэрбаху и шкалой твердости по Моосу.

Вещество	Степень твердости по Моосу	Абсолютная твердость по Ауэрбаху (в кг/см^2)
Плавиковый шпат	4	110
Апатит	5	237
Ортоклаз	6	253
Кварц	7	308

Опыты Ауэрбаха показали, что для 14 стекол Шотта абсолютная твердость меняется в пределах 173—316 кг/см^2 , т. е. лежит по Моосу между 5—7, как уже указывалось выше.

При попытке путем сложения рассчитать твердость стекла из состава наталкиваются на то затруднение, что влияние PbO весьма изменчиво. Если оставить PbO в стороне, то получаются следующие коэффициенты: $\text{SiO}_2 = 3,32$, $\text{B}_2\text{O}_3 = 0,75$, $\text{ZnO} = 7,1$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10,2$, $\text{BaO} = 1,95$, $\text{K}_2\text{O} = 3,9$, $\text{Na}_2\text{O} = -2,65$ и $\text{CaO} = -6,3$.

Эти коэффициенты лишь редко позволяют удовлетворительно вычислить твердость. Однако замечательно, что стократные величины коэффициента SiO_2 , равного 332, и глинозема, равного 1020, совпадают с величинами твердости кварца 308 и корунда 1150.

Твердость играет большую роль в обработке стекла при помощи шлифовки. Последняя есть не что иное, как грубое, тысячи и тысячи раз повторяемое царапанье. Лекренье¹ посредством

* Здесь P_1 — предельное давление в центральной точке; ρ — радиус кривизны шаровой поверхности в мм; $E' = \frac{E}{1 - \mu^2} \cdot \frac{12 \rho P}{d^3}$, где E — модуль Юнга, μ — коэффициент Пуассона, P — общее давление и d — диаметр площади давления:

$$F' = \frac{P}{\rho},$$

где P — предельное давление.

¹ Le Chatelier, Kieseläure und Silikate, 243, 246.

методического усовершенствования шлифовки выяснил природу, шлифовочной твердости и ее отношение к абсолютной твердости. Он определяет (в см³) объем стекла, который сошлифовывается в минуту с образцов стекол шлифовальным камнем, работающим с постоянным давлением. В табл. 51 приведены результаты этого исследования.

Стекла расположены по величине полученной шлифовочной твердости. Мы видим, что для свинцовых стекол № 1—4 (за исключением стекла № 2) с понижающимся содержанием свинца регулярно понижается абсолютная твердость и повышается шлифовочная. В 1 мин. сошлифовывается от 1,696 до 1,069 см³. Замена свинца барием (стекло № 5) дает большую твердость—сошлифовывается только 0,964 см³/мин.

Щелочно-известковые стекла № 7—11 гораздо менее поддаются шлифовке. При этом чем меньше содержат они щелочи, при приблизительно одинаковом содержании извести и возрастающем содержании кремнезема, тем меньше сошлифовываются; так количество сошлифованного стекла уменьшается с 0,888 для № 7 до 0,733 для № 11. Стекло № 12 приблизительно соответствует № 8, но за счет содержания SiO₂ и CaO введено 2,5% B₂O₃. От этого шлифовочная твердость значительно поднимается: при № 8 сошлифовывается 0,854 при № 12—0,544. Стекло № 6 приблизительно соответствует стеклу № 11, но содержит кроме окиси натрия и извести немного окиси свинца. От этого шлифовочная твердость заметно понижается. Сошлифовывается у № 11 0,733, а у № 6—0,933.

Шлифовочная твердость не изменяется параллельно абсолютной твердости по Ауэрбаху. При свинцовых стеклах она падает с падением содержания свинца; то же самое—при щелочно-известковых стеклах с падением содержания щелочи. Однако от введения бария (стекло № 5) и борной кислоты (стекло № 12) шлифовочная твердость и абсолютная твердость увеличиваются почти одинаково. Небольшое содержание свинца у стекла № 6 не влияет заметным образом на абсолютную твердость, но заметно изменяет шлифовочную твердость.

Эккерт¹ дает шлифовочную твердость для ряда оптических стекол вендлингерского оптического завода, выраженную в количестве времени, потребном для сошлифовки одинаковых объемов. За 100 принято время для боросиликатного призмного крона 516/640.

Крон 504/592	14	Барит 548/532	92
Флинт 549/461	15	Крон 516/640	100
Зеркальное стекло	21	Барит 590/612	370
Флинт 619/377	44	„ 640/577	430
Крон 510/634	47	Кварц оси	1503
		„ ⊥ „	1526

Из этого можно видеть, что время шлифовки все же колеблется гораздо сильнее, чем это усматривается из числа Лекренье (см. стр. 176).

Систематическое исследование влияния на твердость стекла замены кремнекислоты различными окислами проведено Гельгофом и Томасом. Они пользовались в своей работе методом царапания; для измерений применялся склерометр Мартенса, при-

¹ Eckert, Physik. Eigenschaften der Gläser, 244.

чем нагрузка на алмаз была всегда в 20 г; за меру твердости ими принималась обратная величина ширины царапины, измеренной в миллиметрах. На рис. 101 и 102 мы видим, что введение щелочей снижает твердость стекла, причем натриевые стекла относительно мягче. При совместном введении окисей калия и натрия минимум твердости наблюдается при соотношении $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = 2$.

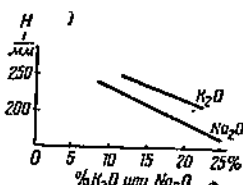


Рис. 101

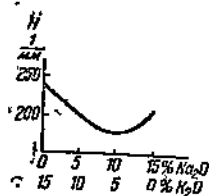


Рис. 102

Из рис. 103 видно, что введение в стекло вместо кремнекислоты окислов щелочноземельных металлов во всех случаях повышает твердость стекла. Введение в стекло вместо кремнекислоты свинца не сказывается на твердости даже при увеличении его количества до 40%. Несколько повышают твердость также окислы железа и алюминия. Борный ангидрид, как и при других свойствах, влияет несколько своеобразно, повышая твердость при введении его до 10% и столь же резко ее снижая при дальнейшем увеличении его содержания в стекле (рис. 104).

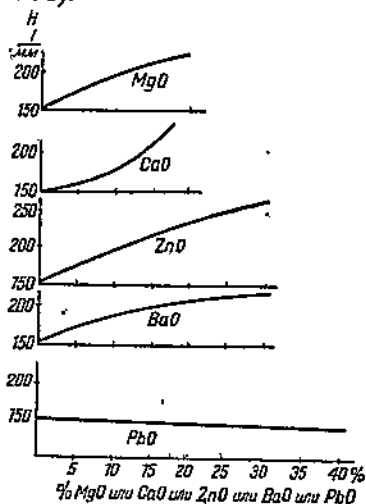


Рис. 103

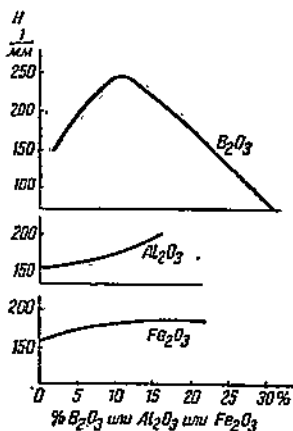


Рис. 104

В табл. 52 приводятся полученные Гельгофом и Томасом коэффициенты влияния различных окислов на твердость.

В процессе шлифования при переходе к более мелким зернам шлифовочного материала (при дуссировании) царапание отступает на второй план. При полировке оно совсем отпадает. При этой операции также должен быть снят материал, но это происходит не оттого, что отдельные зерна под давлением, которое может оказаться весьма значительным в сравнении с по-

Таблица 52

Оксид	0—5%	5—10%	10—15%	15—20%	20—25%	25—30%	30—35%
Na ₂ O	—	—	—5	—5	—5	—	—
K ₂ O	—	—	—4	—	—	—	—
MgO	+ 5,0	+ 4,6	+ 3,8	—	—	—	—
CaO	+ 2,4	+ 3,6	+ 8,6	—	—	—	—
ZnO	+ 4,6	+ 4,4	+ 4,0	+ 3,8	+ 3,0	+ 3,0	—
BaO	+ 4,2	+ 3,2	+ 2,6	+ 2,0	+ 1,4	—	—
PbO	— 0,3	— 0,3	— 0,3	— 0,3	— 0,3	— 0,3	— 0,3
B ₂ O ₃	+ 15	+ 7	— 4,8	— 7,6	— 9	— 9	—
Al ₂ O ₃	+ 2	+ 2,7	+ 3,6	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	+ 4,8	+ 0,1	+ 0	+ 0	—	—	—

верхностью соприкосновения со стеклом, внедряются в поверхность последнего и выкалывают из нее частицы, а оттого, что благодаря трению чрезвычайно тонкие поверхностные слои начинают скользить по отношению к остальной массе стекла; это происходит вначале на ограниченных участках, которые затем все более увеличиваются в своих размерах и наконец сливаются друг с другом. Весьма вероятно, что при этом немалую роль играют химические процессы.

Я заключаю об этом из следующего наблюдения. При шлифовке литого сырого зеркального стекла, как известно, сошлифовывается значительное количество его. При этом бесчисленные мелкие стеклянные осколки вырываются песчинками из поверхности. Можно было бы предположить, что смывый шлифовочный песок содержит много стеклянной пыли. Но это не так. Анализ использованного шлифовочного песка одной зеркальной фабрики показал, что в растворимой соляной кислотой части имелось лишь незначительное количество щелочи (1,1%) и порядочное количество углекислой извести (3,7%). Следовательно большая часть сошлифованного стекла совершенно разлагается водой. Щелочь уходит с промывной водой, известь же благодаря углекислоте воздуха и воды осаждается и задерживается песком. Это обстоятельство—разрушительное действие воды, обусловленное мелкой раздробленностью стекла,—является весьма важным для определения химической стойкости стекла и будет сказываться также и в том случае, когда мы имеем дело с матовой (шероховатой) поверхностью. Она также станет выщелачиваться и вбирать воду. Измененное таким путем стекло станет мягче, чем первоначальное, и будет легче поддаваться обработке. При шлифовке обнажатся новые слои, которые подвергнутся как химико-механическому действию воды, так и механическому воздействию шлифующих материалов. Эккерт¹ приходит к подобным же выводам. Он пишет, что представляется „невероятным то, что благодаря продолжительному, медленно изменяющемуся давлению при полировке и также благодаря влиянию воды могут играть известную роль процессы диффузии и набухания, которые быть может и являются первопричиной скольжения и текучести“.

К подобным же выводам о большой роли химических процессов при полировке и резании стекла пришел И. В. Гребенщиков²

¹ Eckert, Physik. Eigenschaften der Gläser, 244.

² И. В. Гребенщиков, Строение стекла (сборник), 1934.

на основании ряда проведенных им работ. Он приходит к заключению, что процесс полировки в сущности сводится к механическому удалению той коллоидальной пленки, которая образуется при воздействии воды на поверхность стекла.

Из этого следует, что скорость полировки определяется не твердостью стекла, а его химической устойчивостью, вернее — скоростью диффузии через поверхностную пленку. Если вести полировку, применяя вместо воды растворы солей железа или меди, то поверхностная пленка образуется гораздо легче и следовательно скорость полировки возрастет. Это им и найдено при испытании целого ряда стекол.

ХРУПКОСТЬ

Это свойство Феппля (Föppl) ставит в связь с прочностью на удар и на сжатие. Для определения прочности на удар служит падающий молоток, который заставляют падать на испытуемое, имеющее форму кубика стекло с определенной, с каждым ударом увеличивающейся высоты до тех пор, пока не произойдет раздробления образца. Сумма работ, затраченных при отдельных падениях молотка, выражается в килограммо-сантиметрах и делится на число куб. сантиметров стекла в образце. Берется среднее из многих определений. Это среднее, которое можно назвать числом Феппля (Wertziffer), в известной мере выражает сопротивляемость удару данного стекла. Если разделить прочность на сжатие на число Феппля, то получим число, характеризующее хрупкость, показатель хрупкости. Обратная величина — число Феппля, деленное на величину прочности и на сжатие, — выражает вязкость стекла.

Были получены следующие данные (табл. 53).

Таблица 53

Род стекла	Фабричный номер Шотта	Сопротивление сжатию (в кг/см ²)	Число Феппля (в кг/см ²)	Показатель хрупкости
Боратфлинт.	S 389	6223	1406	4,4
Стекло для хим. посуды	—	8910	855	10,4
Средний флинт	O 118	6273	430	14,6
Ламповое стекло	—	9397	404	23,3
Нормальное стекло для термометров	16 III	8770	259	33,9
Боросиликатное термометр. стекло	59 III	9380	259	36,2
Свинцовый силикат	—	4470	98	45,6

На основании этого иенское стекло для химической посуды (1910) принадлежит к наименее хрупким, а известные стекла для термометров 16^{III} и 59^{III} — к наиболее хрупким.

Метод падающего шара, предложенный автором как испытание твердости, был разобран Шнейдером¹ (Schneider).

¹ Диссертация, Берлин, 1910; Schneider, Die Kugelfallprobe.

С помощью маятникового ударяющего прибора Гельгоф и Томас изучили влияние на хрупкость замены кремнекислоты различными окислами. На рис. 105—108 представлены полученные ими результаты.

Из рис. 105 и 106 видно, что замена кремнекислоты как окисью калия, так и окисью натрия не влияет на сопротивление удару. Окиси железа и свинца (рис. 107 и 108) ведут себя в этом отношении подобно щелочам. Окиси кальция и цинка при введении их в стекло в малых количествах несколько понижают

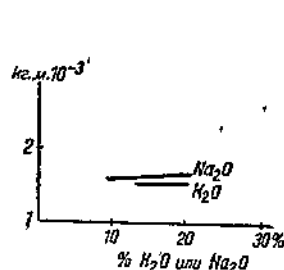


Рис. 105

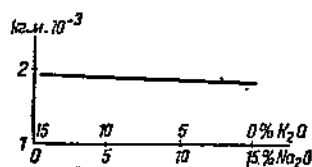


Рис. 106

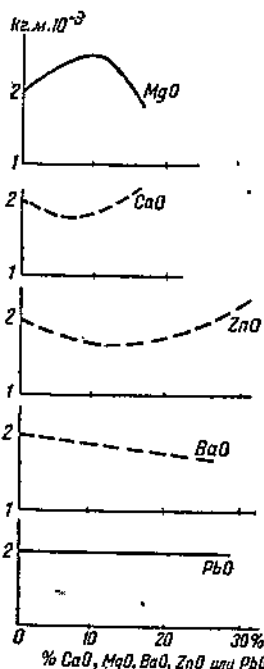


Рис. 107

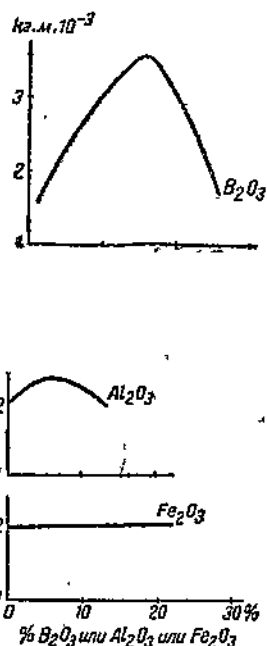


Рис. 108

сопротивление удару, но при дальнейшем увеличении их содержания в стекле качество его улучшается. Минимум устойчивости для окиси кальция соответствует 8%, а для окиси цинка—12%. Окись алюминия, магния и борный ангидрид, как это видно из рис. 107 и 108, ведут себя совершенно иначе. Вначале введение в стекло этих окислов улучшает его сопротивление удару, но при дальнейшем увеличении их содержания в стекле его устойчивость начинает падать. Для борного ангидрида максимум устойчивости лежит при 15% замещенной кремнекислоты, для окиси алюминия — при 5% и для окиси магния — при 12%. Необходимо отметить, что всякие пороки стекла, как например камень, свиль, неравномерные натяжения вследствие плохого отжига и т. д., резко снижают устойчивость стекла по отношению к удару.

9. ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Под теплоемкостью понимается количество тепла в тепловых единицах (кал), потребное для нагревания 1 г испытуемого вещества на 1° С. Теплоемкость с стекла зависит от его состава. Ее можно вычислить с точностью до 1%, зная теплоемкости окислов, по формуле:

$$c = \frac{a_1}{100} \cdot c_1 + \frac{a_2}{100} \cdot c_2 + \frac{a_3}{100} \cdot c_3 \dots$$

где $a_1, a_2, a_3, \dots$ — процентные содержания, c_1, c_2 и c_3 — теплоемкости окислов¹.

Теплоемкости окислов

SiO ₂	0,1913	CaO	0,1903
B ₂ O ₃	0,2272	BaO	0,0673
As ₂ O ₅	0,1276	MgO	0,2439
P ₂ O ₅	0,1902	PbO	0,0512
N ₂ O	0,2674	ZnO	0,1248
K ₂ O	0,1860		

Теплоемкость стекол колеблется между 0,08 и 0,25. Эти значения, вычисленные при помощи вышеприведенных в таблице чисел, годны только в пределах 15—100°С. Теплоемкость изменяется с температурой, и в большинстве случаев мы не имеем данных ни для более высоких, ни для более низких температур, которые необходимы нам для вычисления запаса тепла в жидком стекле, что важно в свою очередь для установления теплового баланса стекольных печей.

Особенно усложняется положение наличием так называемого аномального интервала, в котором изменение теплоемкости происходит скачкообразно. Изменение теплоемкости, вызывающее сильное поглощение тепла при нагревании, обусловлено сложными молекулярными процессами, до сих пор еще окончательно не изученными. Можно предполагать, что основным процессом, вызывающим подобный тепловой эффект, являются распад сложных молекулярных образований и изменение характера движения стеклобразующих молекул.

Вокруг этого чрезвычайно важного для технолога процесса поглощения тепла, совпадающего с изменением всех физико-химических свойств стекла, ведется оживленная дискуссия, причем предлагаются самые разнообразные теории для объяснения этих фактов. Отсылая читателя к богатой специальной литературе², приведем работы, касающиеся изменения теплоемкости при нагревании стекла. Теплоемкость стекла при комнатной температуре определялась рядом авторов. Так Винкельман изучил целый ряд иенских стекол; величины, полученные им, колеблются в пределах от 0,14 до 0,21 кал/г. Симон³ определил удельную теп-

¹ Winkelmann, Wiedem. Ann., 49, 40, 1893.

² Сборник „Строение стекла“, 1934.

³ F. Simon, Ann. Phys. (4), 68, 241, 1922.

лоту для линдемано́вского стекла при температурах ниже нуля. Гильдебранд, Дюшек, Фэстер и Биб¹ определили для температуры до 265° С удельную теплоту стекла «пирекс».

Приводим полученные ими результаты:

t (в °C)	c_p (в кал/г)
20—100	0,1956
20—175	0,2011
20—200	0,2157
20—265	0,2252

В 1934 г. Ботвинкин и Смирнов² определили удельную теплоту для борного ангидрида и типичного натриево-кальциевого стекла состава: SiO_2 — 73,5%, CaO — 10,5% и Na_2O — 16%. Были получены следующие результаты (табл. 54 и 55).

Таблица 54
Удельная теплота борного ангидрида

от 0°C до	c_p	от 0°C до	c_p	от 0°C до	c_p
126	0,2462	220	0,2633	260	0,2883
135	0,2471	225	0,2645	265	0,2932
150	0,2489	230	0,2661	270	0,2953
160	0,2510	233	0,2672	275	0,2970
170	0,2522	235	0,2680	280	0,2982
173,5	0,2526	240	0,2731	285	0,2986
185	0,2536	242	0,2745	290	0,2999
196	0,2557	245	0,2776	295	0,3009
205	0,2584	248	0,2793	300	0,3016
210	0,2601	250	0,2831	310	0,3034
215	0,2612	255	0,2862	320	0,3051

Таблица 55
Удельная теплота натриево-кальциевого стекла

от 0°C до	c_p	от 0°C до	c_p	от 0°C до	c_p
311	0,2338	550	0,2686	636	0,2966
350	0,2432	570	0,2718	648	0,2981
402	0,2515	580	0,2740	670	0,3006
426	0,2527	590	0,2800	690	0,3027
450	0,2555	596	0,2854	700	0,3041
470	0,2576	605	0,2879	720	0,3065
501	0,2628	615	0,2926		
520	0,2645	623	0,2939		

Из удельной теплоты авторами вычислена величина теплоты агрегации стекла. Эта величина по существу представляет собой то количество тепла, которое расходуется на размяг-

¹ Journ. Amer. Chem. Soc., 39, 2293, 1917.

² Новейшие работы по физико-химии стекла, Гизлегпром, 1936.

чение стеклянного боя или может выделиться при охлаждении только что сформованного изделия. Для оконного стекла вышеуказанного состава теплота агрегации равна 0,225 кал/кг стекломассы.

Уайт¹ (White) дает для мягкого стекла (для трубок) следующие цифры: 100° — 0,1976, 500° — 0,2404, 700° — 0,2643, 900° — 0,2794, 1100° — 0,2908, 1300° — 0,2955 и 1500° — 0,3007 кал/кг.

О температурной зависимости теплоемкости стекол можно найти данные у Магнуса² (Magnus) (пример свинцового стекла) и Линдемманна³ (Lindemann) (до температуры жидкого воздуха).

По опытам Уайта⁴ (White), теплоемкость SiO₂, вычисленная из теплоемкости стекла, больше теплоемкости чистого кварца.

В 1936 г. О. К. Ботвинкин и Т. Е. Голба⁵ провели исследование зависимости теплоемкости ряда алюмо-магнезиальных стекол от температуры. Теплоемкость определялась калориметрически при температурах от 400 до 1100° С. Результаты исследований приведены в табл. 56 и 57.

Таблица 56

№ стекла Состав					
	1Ф	2Ф	3Ф	4Ф	5Ф
SiO ₂	72,0	72,5	72,5	71,0	71,0
Al ₂ O ₃	1,5	1,0	1,0	1,5	3,0
CaO	9,0	9,5	10,0	9,5	8,0
MgO	2,5	2,0	—	3,0	3,0
Na ₂ O	15,0	15,0	16,5	15,0	15,0

Таблица 57

№ стекла	400°	600°	700°	800°	900°	1000°
1Ф	0,213	0,217	0,248	0,262	0,277	0,290
2Ф	0,209	0,214	0,227	0,241	0,250	0,267
3Ф	0,190	0,224	0,234	0,243	0,260	0,277
4Ф	0,194	0,197	0,223	0,232	0,245	0,260
5Ф	0,210	0,218	0,238	0,248	0,260	0,270

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

Теплопроводность стекла вообще невелика. Все же различные сорта стекол немного разнятся по теплопроводности. Чем

¹ Amer. J. Science, 28, 334, 1919; Jour. Chem. Soc., 116, 133, 1919.

² Ann. d. Phys., (4), 31, 507, 1910.

³ Phys. Ztschr., 13, 737, 1912.

⁴ Amer. J. Science, 28, 334, 1919; Jour. Chem. Soc., 116, 133, 1919.

⁵ Труды Института стекла, 1936.



легче тепло протекает с одного места на другое, тем меньшая разница в температуре сможет возникнуть в стеклянном предмете при неравномерном нагревании. Очевидно, что появляющиеся при этом напряжения будут менее значительны и стекло будет лучше выдерживать резкие колебания температуры. Связь теплопроводности с составом не так проста, но все же Винкельманн нашел способ вычисления, который позволяет вывести теплопроводность из состава. Однако рассмотрение этого способа завело бы нас слишком далеко.

Единицей теплопроводности является коэффициент, представляющий собой то количество тепла, которое проходит через 1 см² поверхности тела толщиной в 1 см в 1 сек. при разнице температуры в 1° С. Размерность коэффициента теплопроводности:

$$\lambda = \frac{\text{кал}}{\text{см.сек}^\circ\text{С}}$$

Очень большое количество измерений произведено по отношению к иенскому стеклу Паальхорном, Фокке, Крюгером и Эйкенем¹. Влияние различных окислов, замещающих кремнекислоту, изучено Руссом. При увеличении содержания в стекле как окиси натрия, так и окиси калия теплопроводность уменьшается. Введение окиси кальция уменьшает коэффициент теплопроводности. Подобное влияние оказывает и введение вместо кремнекислоты окисей магния, бария, алюминия, цинка, железа, свинца и борного ангидрида. Максимальное влияние оказывают окиси цинка и бария; меньшее снижение величины коэффициента теплопроводности дает введение в стекло окисей натрия и калия; остальные окислы влияют на теплопроводность слабо. Абсолютная величина коэффициента для обычных стекол колеблется в пределах от 0,0019 до 0,0023 кал/см сек °С.

• КОЭФИЦИЕНТ РАСШИРЕНИЯ

Расширение, которое претерпевает стекло при нагревании (а также соответствующее сжатие при охлаждении), является во многих отношениях весьма важным фактором. Чем незначительнее расширение, тем незначительнее и напряжения, появляющиеся в стеклянном предмете при неравномерной температуре, тем устойчивее оно против резких изменений температуры. Далее коэффициент расширения играет существенную роль при изготовлении многослойного стекла (так называемого накладного или покрывочного), при сплавлении двух сортов стекла для очков, при нанесении эмалевых полос на стеклянные трубки и т. д. Вообще говоря, эти работы выполнимы только тогда, когда оба сорта имеют одинаковые коэффициенты термического расширения. Если этого нет, то стекло, сильнее расширяющееся при нагревании, а следовательно сильнее сжимающееся при

¹ См. Paalhorn, * Диссертация, Jena, 1894; Focke, Ann. Phys. u. Chem., 67, 132, 1899; Winckelmann, там же, 67, 160, 1899; Eucken, Ann. d. Phys., 4 F, 34, 185, 1911.

охлаждении, растрескивается после обработки во время охлаждения. Для впавления в стекло металлической проволоки коэффициент расширения сплавляемого стекла должен соответствовать коэффициенту расширения металла, причем конечно большую роль играют и другие свойства стекла (упругость, сопротивление на разрыв и т. д.) и металла (тягучесть, смачиваемость и т. д.).

Эти соотношения чрезвычайно важны в технике глазури. Коэффициент расширения стекла, образующего глазурь, должен совпадать с коэффициентом расширения черепа. Если последний обладает большим коэффициентом расширения, то стекло препятствует наступающему при охлаждении сжатию, и глазурь отскакивает (отслаивается), а при недостаточной силе черепа может его и расколоть. Наоборот, в том случае, когда череп обладает меньшим коэффициентом расширения, он разрывает стеклянный слой. При этом образуется более или менее частая сеть тонких, как волосок, трещин (цек)—известный „Craquelé“ глазури.

Многое зависит конечно от прочности и упругости стекла. При большей прочности и большей упругости стекла выносят большие различия коэффициента расширения, чем при меньшей прочности и упругости.

Для иллюстрации развивающихся здесь сил разберем особый способ украшения листового стекла. Если листовое стекло покрыть слоем клеевого раствора и дать этому слою подсохнуть, то сокращение его будет так велико, что стекло в большинстве случаев лопается. При твердом же стекле вся поверхность неравномерно отслаивается, отчего образуются красивые рисунки, напоминающие ледяные узоры, которые применяются для украшения и матировки твердого листового стекла.

Что касается числовой связи между составом стекла и тепловым расширением, то Шотт и Винкельман¹ нашли приводимые ниже в таблице коэффициенты для α , при помощи которых по известному уравнению:

$$3\alpha = a_1 y_1 + a_2 y_2 + a_3 y_3 + \dots$$

может быть вычислен объемный коэффициент расширения 3α из процентного содержания ($a_1, a_2, a_3, \dots$) различных составных частей стекла. Полученное из уравнения 3α следует разделить на $10^7 = 10\,000\,000$.

B_2O_3 0,1	P_2O_5 2	CaO 5
MgO 0,1	As_2O_5 2	Al_2O_3 5
SiO_2 0,8	BaO 3	K_2O 8,5
ZnO 1,8	PbO 3	Na_2O 10

Путем увеличения содержания окислов, обладающих большим коэффициентом расширения, особенно окислов щелочных металлов, а также путем уменьшения окислов с небольшим коэффициентом расширения (борной кислоты, магнезии, кремнекислоты

¹ Ann. d. Phys. u. Chem., 51, 735, 1894.

и окиси цинка) можно увеличивать коэффициент расширения сплавляемого из окислов стекла, и наоборот.

Интересно отметить, что способы устранения недостатков глазури, непосредственно вытекающие из приведенных выше коэффициентов, содержатся уже в правилах, основанных на эмпирических данных Зегера¹.

Числа Винкельмана и Шотта позволяют еще более точно оценить влияние изменений состава глазури.

Гавас (Havas) и Мейер² (Mayer) определили коэффициенты, которые имеют значение особенно для техники эмали, и нашли следующие значения:

Na ₂ AlF ₆	7,4	AlF ₃	4,4	Sb ₂ O ₅	3,6
NaF	7,4	GeO ₂	4,2	CaF ₂	2,5
ThO ₂	6,3	PbO	4,2	MnO	2,2
Cr ₂ O ₃	5,1	TiO ₂	4,1	CuO	2,2
BeO	4,7	Fe ₂ O ₃	4,0	ZrO ₂	2,1
CoO	4,4	NiO	4,0	SnO ₂	2,0

Вольф³ (Wolff) нашел для PbO в отожженном стекле коэффициент, равный 3; а в стекле закаленном — 4,9; тепловое расширение глазури исследовали Рике и Штегер⁴ (Steger).

Приведенные числа являются для практики ценным вспомогательным материалом: при помощи их можно приблизительно рассчитать состав стекла желательного коэффициента расширения. Полная аддитивность не имеет места. На это в особенности обращает внимание Ле-Шателье⁵ на основании поставленных в его институте опытов Гренэ⁶.

Гренэ определил коэффициент расширения α для смесей Na₂O и B₂O₃, PbO и B₂O₃, PbSiO₃ и Al₂O₃, PbSi₂O₅ и Al₂O₃. Изменение при постепенном прибавлении B₂O₃ или Al₂O₃ происходит не все время в одну сторону, а имеется определенно выраженный минимум. Прибавление SiO₂ к простому силикату дает для α величины, которые значительно больше, чем вычисленные на основании данных для коэффициента расширения плавленного кварца. Гренэ определил далее изменения, которые претерпевает коэффициент расширения от прибавления различных веществ к определенным стеклам, а именно для бутылочного стекла и зеркального стекла завода St. Gobain. В табл. 58 помещены величины, могущие дать некоторые указания для практики, особенно в смысле действия веществ, служащих для окраски и для получения непрозрачного стекла (глушителей). Следует подчеркнуть, что здесь даны линейные коэффициенты расширения, т. е. α , а не 3α , как в вышеприведенных таблицах.

Поправку в числа Шотта вносит также работа Инглиша (English) и Тернера⁷, исследовавших стекла, содержащие магнезию. Полученные при этом величины для 3α равны:

Кремнезем	0,15 · 10 ⁻⁷	Окись кальция	4,98 · 10 ^{-7*}
Окись натрия	12,96 · 10 ⁻⁷	„ магния	1,35 · 10 ⁻⁷

¹ Segers, Gesammelte Schriften, 2 Aufl., 477, Berlin, 1908.

² Sprechsaal, 44, 188, 207, 200, 1911.

³ Wolff, Sprechsaal, 44, 627.

⁴ Sprechsaal, 47, 442, 1914.

⁵ Loc. cit., 261.

⁶ Bull. Soc. d'encouragement.

⁷ Journ. Soc. Glass — Techn., 4, 115, 1920; Ref. Glastech. Ber., 1, 46, 1923.

* CaO—4,89; Al₂O₃—0,52; BaO—5,2; PbO—3,18; ZnO—0,21; B₂O₃—1,98;

ZrO₂—0,69. (Прим. перев.)

Бутылочное стекло из Бланзи (Blanzu)		Зеркальное стекло Сен-Гобена (St. Gobain)	
$\alpha \cdot 10^7$		$\alpha \cdot 10^7$	
Без прибавления . . . 69,6		Без прибавления . . . 81,9	
С прибавлением		С прибавлением	
2% Na_2O 74,4		6% Na_2O 91,6	С прибавлением
4% K_2O 70,8		6% K_2O 88,3	6% Fe_2O_3 74,8
2% CaO 70,1		6% CaO 88,5	6% U_2O_3 77,2
6% $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_8$ 74,2		6% BaO 81,0	6% CoO 76,4
4% CaF_2 74,4		6% SrO 82,4	6% Cr_2O_3 79,2
4% $(\text{Ca})_3(\text{B}_2\text{O}_3)_4$ 61,3		6% SiO_2 77,3	6% MnO_2 78,6
4% Fe_2O_3 61,6		6% Al_2O_3 77,9	6% CuO 76,9
4% Al_2O_3 58,9		8% CaF_2 82,5	6% ZnO 72,4
4% SiO_2 62,0		6% криол. 78,6	40% ZnO 64,1
			8% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 79,8
			15,2% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 82,1

Судя по ним, прибавление MgO взамен других оснований понижает коэффициент расширения не так сильно, как это следует из числа, полученного Шоттом (0,1).

Все эти отклонения от правила аддитивности показывают, что имеется взаимное влияние окислов и что безразлично, с какими окислами и в каком отношении соединяется в стекле данный окисел. Это является убедительным доказательством изменчивости внутренних связей между составными частями стекла.

Вышеупомянутые исследования относятся главным образом к пределам температур от 15 до 100° и должны рассматриваться как средние коэффициенты расширения в этих пределах температур. Коэффициент же расширения сам изменяется с температурой. Для большинства практических целей, особенно для термометров, важен равномерный ход расширения. Поэтому как раз по стеклам для термометров имеется ряд исследований¹, изложение которых однако завело бы нас слишком далеко.

Данные для коэффициентов расширения большого числа шоттовских стекол были опубликованы много раз². В пределах температур от 15 до 100° значение $\alpha \cdot 10^7$ для стекол колеблется преимущественно между 100 и 350. Эти крайние данные относятся главным образом к плавкам с редко применяемыми в стекловарении окислами. Питерс (Peters) и Краго (Cragoe)³ исследовали также и более распространенные сорта стекол, при этом — во всем интервале изменения температуры вплоть до размягчения. Они получили следующие данные (табл. 59).

¹ Thiesen, Scheel u. Soll, Ztschr. f. Instrumentenkunde, 16, 49, 1896; Reimerdes, Ausdehnung von Quarz, Diss., 1896; Scheel, Abhandlg. der Phys.-Techn. Reichsanstalt, 4, 35, 1904; Auffenberg, Abhängigkeit des therm. Ausdehnungskoeff., Diss., Jena, 1905.

² Zschimmer, Archiv f. phys. Chem., d. Glases u. keram., Massen, 1, 29, 1922; Thiene, Artikel: Glas in Kraus, Handbuch der Werkstoffe II, 31; Schott u. Gen., Jena, Katalog f. optische Gläser, 1923.

³ Journ. Opt. Soc. of Am., 4, 105, 1920.

Таблица 59

Род стекла	Предел изменения температуры (в °C)	$3\alpha \cdot 10^7$
Бутылочное стекло	22—449	207
Белое полое "	22 — 460	309—321
Зеркальное "	ca 20—ca 500	284—324
Стекло для химической посуды „Иена“	19—414	168
„ " " „Pyrex“ „ "	21—471	108
Эмаль (Einschmelzglas) немецкая	23—383	270
„ " „Corning“	22—376	949

В тех местах, где в таблице проставлено несколько значений для $3\alpha \cdot 10^7$, а температура помечена „ca“, объединены результаты нескольких исследованных стекол.

До верхних границ указанных интервалов температуры α возрастает приблизительно линейно с повышающейся температурой; выше их во многих стеклах вскоре наступают неправильности. В области, в которой во время отжига наблюдается исчезновение натяжений, наступает весьма сильное увеличение расширения; в особенности это заметно в стеклах, имеющих малый коэффициент расширения при низких температурах. Это непостоянство коэффициента расширения в зависимости от температуры указывает на происходящие в стекле внутренние изменения, имеющие особенно важное значение для процесса отжига (см. „Отжиг“).

Натяжения в стекле влияют на величину коэффициента расширения также и между 15—100°, как это видно из следующих чисел Шотта (табл. 60).

Таблица 60

Род стекла (шоттовский номер)	Кубический коэффициент расширения $3\alpha \cdot 10^7$	
59 ^{III} 16 ^{III} 0,662	Отжиг с терморегулятором . 171 „ в отжигательной печи . 241 „ с терморегулятором . 275	Отжиг на воздухе 177 „ „ „ 244 Сильно закаленное стекло 289

В более позднее время были проведены опыты по изучению влияния отдельных окислов на коэффициенты расширения различных стекол. Инглиш и Тернер¹, а также и Самсен² изучили изменение коэффициентов расширения натриево-кремневых стекол в зависимости от содержания кремнекислоты. Необходимо отметить большое различие в величинах для температуры ниже и выше температуры начала аномального интервала. Приводим табл. 61, заимствованную из работ Самсена.

¹ Journ. Soc. Glass. Techn., 5, 121, 1921.

² C. R., 183, 285, 1926.

Таблица 61

№ стекла	%, SiO ₂	$\alpha \cdot 10^7$		№ стекла	%, SiO ₂	$\alpha \cdot 10^7$	
		$t=15^\circ\text{C}$	t выше T_g			$t=15^\circ\text{C}$	t выше T_g
1	92	77	110	7	63	138,0	500
2	85,3	95	170	8	60	155,0	520
3	82,5	102	200	9	57	185,2	600
4	76	116	320	10	55	187,8	650
5	70	128,5	370	11	53	155,5	720
6	66,2	134,0	420	12	49,2	126	830

Из этой таблицы видно, что с повышением содержания окиси натрия все более увеличивается разница в коэффициентах расширения выше и ниже температуры T_g . К подобным же выводам пришли Бернер и Уинкс¹.

Влияние на коэффициент расширения окиси кальция, замещающей окись натрия, изучали Тернер и Инглиш². Приводим наиболее характерную табл. 62 из этой работы.

Таблица 62

№ стекла	%, SiO ₂	%, CaO	%, Na ₂ O	°C	$\alpha \cdot 10^7$	№ стекла	%, SiO ₂	%, CaO	%, Na ₂ O	°C	$\alpha \cdot 10^7$
1	74,05	0,21	25,34	25—90	115,3	7	74,41	7,56	17,20	25—90	91,1
2	73,92	1,57	23,80	25—90	110,6	8	74,99	8,15	16,00	25—90	87,0
3	74,08	2,63	23,00	25—90	106,5	9	74,26	9,26	14,88	25—90	84,4
4	74,07	3,79	21,50	25—90	102,1	10	74,59	10,40	14,22	25—90	81,0
5	73,78	4,54	20,78	25—90	98,8	11	74,93	11,63	13,02	25—90	76,9
6	73,18	6,22	19,38	25—90	94,7	12	69,73	17,35	11,22	25—90	80,1

Из этой таблицы видно, что с увеличением процента окиси кальция за счет окиси натрия коэффициент расширения стекол непрерывно падает.

Особенно много внимания было уделено выяснению степени влияния окиси алюминия на расширение стекла. В этом направлении Тернером³ и Инглишем были проведены обширные исследования. В результате была найдена ошибка в значении коэффициента расширения для вычисления влияния окиси алюминия. Они же изучили влияние окисей магния, бария, цинка, железа, титана, циркония и свинца. Коэффициенты влияния при-

¹ Journ. Soc. Glass Techn., 14, 11, 1930.

² Там же, 3, 238, 1919.

³ Journ. Soc. Glass Techn., 8, 173, 1924.

зведены выше. Большая работа была проведена Тернером¹ по выяснению степени влияния борного ангидрида на коэффициент расширения стекла. Результаты исследований, проведенных Гельгофом и Томасом², приведены на рис. 109 и 110.

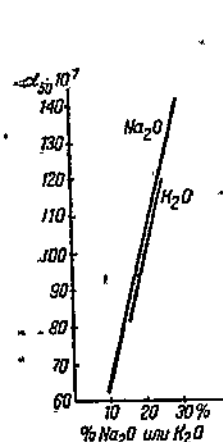


Рис. 109

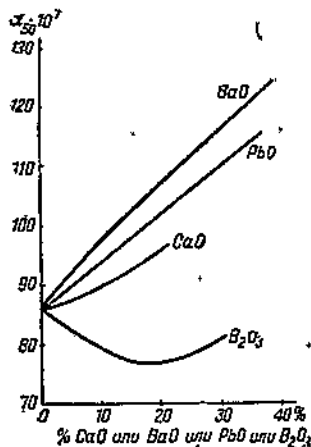


Рис. 110

Из этих кривых видно, что при замещении кремнекислоты окисями натрия и калия коэффициент расширения увеличивается чрезвычайно сильно. Калиевые стекла, как правило, обладают несколько меньшим коэффициентом расширения, чем натриевые. Введение в стекло вместо кремнекислоты окисей бария, свинца и кальция повышает коэффициент расширения, причем наиболее сильно влияющим окислом является окись ба-

рия, за ним следует окись свинца. Борный ангидрид при введении его в количестве 15—18% дает стекло с минимумом расширения. При дальнейшем увеличении количества борного ангидрида коэффициент расширения снова начинает расти.

Необходимо отметить еще работу, проведенную Ботвинкиным и Толкачевым³, по изучению влияния различных окислов, замещающих кремнекислоту, на коэффициент расширения, температуру трансформации и точку размягчения.

В качестве основного стекла было взято термометрическое стекло 16^{III}. В табл. 63 приведены коэффициенты влияния различных окислов на вышеупомянутые свойства стекла.

Таблица 63

Окисел	$\Delta\alpha \cdot 10^7$	ΔT_g	ΔT_f
Al_2O_3	+3,2	+5,0	+4,0
B_2O_3	-2,7	+3,0	+5,0
CaO	+2,8	+0,0	+2,0
ZnO	+2,8	-2,0	-4,4
Na_2O	+3,7	-9,5	-6,1

¹ Journ. Soc., Glass Techn., 4, 115, 1920; 5, 357, 1921; 11, 300, 1927; 12, 287, 1928; 12, 31, 1928.

² G. Gehlhoff и M. Thomas, Lehrbuch der techn. Physik, 3, 376.

³ Труды Института стекла, 1936.

Термическими последствиями называются те явления, при которых тела, расширившиеся при нагревании, при последующем охлаждении до исходной температуры не вполне принимают прежний объем. Стекло также обнаруживает эти последствия, которые особенно сильно сказываются в термометрах, где они могут вызвать неточности при измерении температуры. В термометрах термические последствия проявляются двояким образом. В новоизготовленных термометрах, лежащих без употребления и воспринимающих только колебания температуры данного помещения, шарик со ртутью постепенно сжимается. От этого точка нуля, а вместе с этим и мениск ртутного столба при всякой другой температуре перемещается вверх. Эти изменения называются вековым повышением точки нуля. Повышение это с течением времени становится медленнее и наконец практически прекращается. Причиной этого процесса является постепенное установление структурного равновесия в стекле (молекулярного порядка). В различного рода стеклах упомянутое явление обнаруживается неодинаково сильно. У некоторых наблюдается очень сильное смещение точки нуля (на несколько градусов) и не заканчивается в продолжение многих лет. У других это повышение дает совсем незначительные цифры (сотые градуса) и прекращается через несколько месяцев. Изменение может быть в значительной мере устранено при помощи нагревания на определенное число градусов, или так называемого искусственного старения. Кроме векового повышения ртутный сосуд термометра при каждом нагревании претерпевает расширение, которое не тотчас исчезает при охлаждении. Вследствие этого после каждого нагревания и следующего за ним охлаждения термометр показывает слишком низкую температуру. Это явление известно под названием депрессии точки нуля. В обыкновенных стеклах она может равняться целому градусу. Постепенно, по истечении месяцев, стекло утрачивает расширение, вызвавшее депрессию точки нуля. Определение депрессии производится следующим образом. Определяют положение нуля посредством погружения термометра в тающий лед, затем термометр нагревают в течение 15 мин. в паре кипящей воды до 100° и повторяют определение точки нуля. Разница между обоими отсчетами называется депрессией точки нуля и обозначена в табл. 64 через *D*. Оба изменения связаны между собой: стекла с сильным вековым повышением показывают также сильную депрессию точки нуля.

а) Депрессия точки нуля. Неправильности в показаниях термометров давно уже побудили к исследованию вопроса депрессии точки нуля. Важно то, что как раз при решении этой задачи явилась потребность в нахождении связи между свойствами и составом стекла, а это в свою очередь имело большое

¹ См. по этому вопросу подробный и основательный разбор относящихся сюда работ, сделанный Ховештадом: Hovestadi, Jenaer Glas, 261—346, Jena, 1900.

практическое значение. Неувядаемой заслугой Вебера является открытие этой связи. Он указал, что легкоплавкие щелочные стекла, содержащие обе щелочи, имеют сильную депрессию, тогда как чистые калиевые стекла с обильным содержанием кремнезема и извести обнаруживают это явление в значительно меньшей степени. Из его обширного исследования¹, при котором тщательному и длительному изучению были подвергнуты 23 термометра из стекол различных составов, приведем в табл. 64 лишь цифры, относящиеся к двум термометрам (оба термометра изготовлены 5 июня 1878 г.).

Таблица 64

Дата наблюдения	Стекло № 1 (тюрингенское легкоплавкое)			Стекло № 13 (из имевшейся более старой трубки не вполне известного происхождения)		
	Анализ (в %)			Анализ (в %)		
	68,3SiO ₂ , 1,28Al ₂ O ₃ , 12,8Na ₂ O, 8,27K ₂ O, 10,41CaO			65,0SiO ₂ , 2,04Al ₂ O ₃ , 0,07Na ₂ O, 19,51K ₂ O, 13,58CaO		
	Положение мениска ртути в ледяной ванне		D	Положение мениска ртути в ледяной ванне		D
	до кипече- ния	после ки- печения		до кипече- ния	после ки- печения	
23/X 1878	+0,497°	+0,095°	0,402	+0,072	—0,015	0,087
17/V 1879	0,507	0,064	0,443	0,069	—0,043	0,112
27/I 1881	0,65	0,20	0,45	0,11	+0,01	0,10
22/VII 1881	0,60	0,27	0,33	0,10	+0,01	0,09
22/V 1882	0,66	—	—	0,10	—	—
7/VI 1883	0,65	—	—	0,10	—	—
31/X 1883	0,68	0,20	0,48	0,10	0,00	0,10

Сравнение обоих рядов опытов выявляет как вековое повышение (при № 1 за 5,5 лет — с 0,497 до 0,68), так и наблюдающуюся при каждом нагревании депрессию. Оба явления значительно ослаблены в стекле № 13. Повышение заканчивается после 2,5 лет. Вебер обратил внимание на то обстоятельство, что в составе этого стекла содержание натрия почти равнялось нулю. В пробных плавках подобного же рода вначале не удалось получить повторения благоприятных результатов, полученных со стеклом № 13, вследствие применения нечистого поташа и недостаточного провара. После того как эти недостатки были устранены и 18 августа 1883 г. были сделаны новые плавки под № 19 и 20, из стекла этих плавков 31 октября того же года были изготовлены новые термометры, которые дали следующие результаты (табл. 65).

Таблица 65

Стекло	Анализ (в %)				D
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	
19	65,42	0,93	19,46	13,67	0,09
20	69,04	0,89	18,52	12,21	0,09

¹ Sitzungsber. d. Berl. Akad. Wiss. 2, 1233, 1883; Ber. d. D. chem. Ges., 21, 1086, 1888; Sprechsaal, 241, 1888.

Шотт передал Виебе (Wiebe) на испытание дальнейшие плавки, в которых кроме Na_2O , K_2O , CaO , Al_2O_3 и SiO_2 были введены в стекла еще PbO , ZnO , BaO , SiO_2 и B_2O_3 . Ни в одном из этих сплавов депрессия не превышала $0,1^\circ$, у большинства же была еще менее, а одно баритовое стекло II с 24% SiO_2 , 16% Al_2O_3 , 7% Na_2O и 53% BaO дало наименьшую величину, равную $0,02^\circ$. Но эти сплавы не обладали всеми другими свойствами, важными для практики, как-то: легкостью обработки на трубке и на паяльной горелке, стойкостью и бесцветностью. В этом отношении были вообще пригодны только стекла № 14^{III}, 16^{III} и 18^{III}, состав и депрессия которых приведены в табл. 66.

Таблица 66

Стекло	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	ZnO	D
14 ^{III}	69,0	2	1,0	14,0	—	7	7	$0,05^\circ$
16 ^{III}	67,4	2	2,5	14,0	—	7	7	$0,05^\circ$
18 ^{III}	52,0	9	—	—	9	—	30	$0,05^\circ$

Стекло 16^{III} — неенское нормальное стекло для изготовления термометров. Оно с 1885 г. производится в большом количестве, за это время полностью себя оправдало и не подверглось никаким изменениям. Оно отличается нанесенной на стекло красной полоской. Стекло № 18^{III} точно так же подходит для термометров для умеренной температуры, но оно очень легко растрескивается вследствие большого содержания окиси цинка и поэтому плохо обрабатывается, из-за чего не введено в термометрию. Шотт продолжил свои попытки прийти к идеальному стеклу для термометров, которые дали боросиликат 59^{III}, сведения о которых приведены в табл. 67, где для сравнения указаны также данные для стекла 63^{III}.

Таблица 67

Стекло	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	As_2O_3	Na_2O	CaO	D
59 ^{III}	72,0	5	12	—	1,0	—	0,02
63 ^{III}	73,2	—	—	0,3	18,5	8	0,05

Боросиликатное стекло 59^{III} обладает еще меньшей депрессией, чем 16^{III}, имеет низкий коэффициент расширения ($3\alpha \cdot 10^7 = 177$) и хорошо согласуется до 50° с газовым термометром.

Эти результаты подтверждаются и существенно дополняются образцовыми исследованиями Шотта¹ и Виебе². Исследование большого количества более старых термометров из щелочно-известковых стекол показывает, что в них депрессия зависит от соотношения количеств содержащихся в стекле калия и натрия. Чем более преобладает одна из щелочей по отношению к другой, тем незначительнее депрессия. Таким образом наименьшую депрес-

¹ Verh. Ver. Förrd. Gewerbl. Sitzber., 67, 177, 1888. Там же, 71, 161, 1892; Ztschr. f. Instrumentenkunde, 11, 334, 1891.

² Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss., 843, 1884; 1021, 1885; Ztschr. f. Instrumentenkunde, 6, 167, 1886.

сию показывают стекла, содержащие одну только щелочь, следовательно не только чистое, не содержащее натрия калиево-известковое стекло, как это предлагал Вебер, но и не содержащее калия известково-натровое стекло имеет также самую незначительную депрессию. Новые сплавы подтвердили это положение, на что указывает табл. 68.

Таблица 68

Стекло	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	D
IV	70	—	—	13,5	16,5	0,08
VIII	70	—	15,0	—	15,0	0,08
20III	70	—	7,5	7,5	15,0	0,17
XXII	66	—	14,0	14,0	6,0	1,05
XXXI	66	—	11,9	16,9	6,0	1,03
17III	69	5	15,0	10,5	—	1,06

В стеклах для термометров должен следовательно содержаться окисел только одной щелочи. Если имеются окислы обоих щелочных металлов, то решающим обстоятельством является не столько их отношение, сколько то, что их сумма не должна быть очень велика по сравнению с количеством извести. Глинозем при этом действует почти так же, как известь.

б) Вековое повышение. Выше уже указывалось, что депрессия точки нуля и вековое повышение связаны между собой. Это вытекает также из табл. 64, иллюстрирующей опыты Вебера. Наступившая при единичном нагревании депрессия исчезает в несколько дней, и с течением времени вековое повышение начинает его превышать. Ртуть в термометре постепенно повышается, и тем скорее и больше, чем большей депрессией он обладает. Это заметно также и в стеклах с умеренной и незначительной депрессией, как то вытекает из следующих опытов Вибе (табл. 69).

Таблица 69

Стекло	D	Повышение точки замерзания (в °C) в течение дней						
		4	42	88	200	285	570	1600
16III	0,05	—	—	0,04	—	0,04	—	—
18III	0,05	—	—	—	0,04	0,05	—	—
Французское	0,07	—	—	0,04	0,07	—	—	—
Английское	0,18	—	—	0,10	—	—	0,16	—
Тюрингенское	0,36	—	—	—	0,25	—	0,38	0,44
XXII	1,05	0,05	0,09	0,16	0,25	—	—	—
XXXI	1,03	0,24	0,42	0,53	—	—	—	—

Дальнейшие опыты Вибе подтвердили, что порок стекол при расположении их по величине депрессии нулевой черты или векового повышения остается одинаковым.

в) Искусственное старение. Уже от частого нагревания термометра до 100° процесс векового повышения точки нуля заметно ускоряется. Более продолжительное нагревание и по возможности более медленное охлаждение уси-

ливают действие. Таким путем в значительной мере возможно устранить вековое повышение, особенно, если термометр перед наполнением подвергнуть более длительному нагреванию и затем очень медленному охлаждению. Это наблюдение привело к установлению метода искусственного старения термометров. Ввиду того что повышение температуры в сильной степени ускоряет и усиливает изменения, что показывает табл. 70 для двух термометров — 281 и 282, сделанных из стекла № 16III, — температура старения должна соответствовать дальнейшему употреблению (не быть ниже ее).

Из современных представлений о природе явления векового повышения точки нуля вытекает, что для того, чтобы искусственно состарить термометр, необходимо нагревать его при температуре, лежащей вблизи точки трансформации. Лишь при этом условии процесс старения будет протекать достаточно быстро. Из работ Бергера по строению стекла вытекает, что имеется линейная зависимость между логарифмом времени старения и разностью температур между точкой трансформации и температурой опыта.

Таблица 70

	281 Положение точки ну- ля	282 Положение исправ. точки кипения
До нагревания	0,0	100,0
После 5 мин. при 100°	0,0	—
„ 5 „ „ 200°	0,0	—
„ 5 „ „ 300°	+0,1	—
„ 5 „ „ 400°	+0,9	100,5
„ 5 „ „ 450°	—	103,2
„ 15 „ „ 475°	+9,0	109,5

Повышенная путем искусственного старения точка нуля весьма устойчива.

Для температур выше 300° термометры наполняют каким-либо инертным газом (азотом) и расширяют верхний его конец по Шотту в более просторное газоместилще, которое препятствует тому, чтобы давление газа сделалось очень высоким при подъеме ртутного столба. Вибе установил, что возможно пользоваться подобными ртутными термометрами из стекла № 16III, наполненными азотом, вплоть до 450°, если они предварительно были подвергнуты длительному нагреванию для ограждения от изменений точки нуля.

Для более высоких температур применяется более тугоплавкое в сравнении с № 16III стекло № 59III, изготовленные из которого ртутные термометры после 14-дневного старения при 500° и заполнения азотом до 14—15 атм. работают удовлетворительно до температуры 510°.

По Тине (Thiène)¹ для термометра до 575° употребляется иенское стекло, идущее на трубки для сжигания; до 675° — иенское „Supremaх“ (565III); давление азота — 50 атм².

¹ Thiène, loc. cit., стр. 41 (см. выше, стр. 119). Испытание этих термометров см.: Wiebe, D. Mech.-Ztg., 21, 1912; далее: Ztschr. f. Instrumentenkunde, 38, 97, 1918.

² Для более высоких температур недавно предложен термометр из кварцевого стекла, наполненный галлием. (Прим. перев.)

Для производства „старения“ Шотт рекомендует тщательный отжиг после установления его продолжительности, первоначальной температуры и скорости охлаждения. Подобный отжиг он с успехом применял для термометров из стекла 59III.

Теория термических последствий, Ховештадт¹ (Hovestadt), опираясь на указанное Вейдманном (Weidmann) (см. стр. 173) сходство между удругими и термическими последствиями, полагает, что вследствие сравнительно незначительной теплопроводности стекла при нагревании термометра наступают неравномерное нагревание и неравномерное расширение слоев. Это должно вести к натяжениям, медленное выравнивание которых проявляется как последствие. Мне кажется, что при такой трактовке механические свойства твердого тела рассматриваются слишком односторонне. Я думаю, что термические последствия, существование которых так ясно обнаруживается на термометре, являются наглядным примером того, как медленно следует строение стекла температурным изменениям. Термометр (без старения) после обработки на пламени паяльной лампы весьма быстро охлаждается, и положение его частичек и связь между молекулами соответствуют более высокой температуре. При долгом лежании это неустойчивое состояние уничтожается невероятно медленно (вековое повышение), при искусственном же старении оно проходит относительно быстро. Охлаждение после нагревания до измеряемой термометром температуры также бывает слишком быстро — быстрее, чем ему могло бы следовать изменение структуры стекла. Структура, соответствовавшая высокой температуре, сохраняется еще некоторое время (депрессия точки нуля). Химия стекла еще только начинает разрабатываться; она пока еще не может проследить сущность изменений, вызываемых различными химическими соединениями элементов, образующих стекло. Но из опытов, производившихся в моей лаборатории, как будто бы вытекает, что в натриево-калиевых стеклах имеют место более сложные законы равновесия и большая зависимость характера этих соединений от температуры, чем то наблюдается у чистых известково-натриевых и чистых известково-калиевых стекол, как предполагал и Эккерт.

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

(Тепловая прочность по Эккерту)

Шотт и Винкельман² ввели понятие «термический коэффициент сопротивления», чтобы численно выразить весьма существенное для практики свойство стекла, а именно его сопротивляемость резким изменениям температуры. Введение такого коэффициента помогает разобраться в указанном свойстве стекла, особенно важном для лабораторного стекла. Бутылки, употребляемые для пастеризации, кроме хороших механических свойств (высокой прочности на разрыв и сжатие) должны обладать также свойствами мало поддаваться действию химических агентов и быть стойкими по отношению к колебаниям температуры; выдерживать их должны и стекла консервных банок. Важнее же всего высокая термическая прочность для водо-

¹ Loc. cit., 339.

² Ann. d. Phys. u. Chem., 51, 730, 1894.

мерных стекол, для шахтных цилиндров и для стекол газокадильного освещения, развитие которого в значительной мере обязано изобретению стекол с невероятно большой прочностью по отношению к резким колебаниям температуры. Термический коэффициент сопротивления зависит от различных других свойств. Он тем больше,

чем больше сопротивление на разрыв P ,
 чем меньше коэффициент расширения α ,
 чем меньше модуль Юнга E ,
 чем больше теплопроводность k ,
 чем меньше теплоемкость c и
 чем меньше удельный вес s данного стекла.

Этот коэффициент можно представить в виде следующей формулы:

$$F = \frac{P}{\alpha E} \sqrt{\frac{k}{s \cdot c}}$$

Что это свойство стекла действительно идет приблизительно параллельно с вычисленным по формуле коэффициентом F , показывает табл. 71. В ней дана разница температур, которую выносят стеклянные кубики, не ломаясь при внезапном охлаждении.

Тот факт, что кубик, имеющий длину ребра в 1 см, всегда выдерживает большую разницу, чем кубик с ребром в 2 см, подтверждает старую истину, что стекло с тонкими стенками менее чувствительно к изменениям температуры, чем толстое.

Разница в температуре
(в °C)

Таблица 71

$\frac{1}{3} F$	Кубик с длиной ребра		$\frac{1}{3} F$	Кубик с длиной ребра	
	в 2 см	в 1 см		в 2 см	в 1 см
4,10	110,5	148	2,51	32,0	50,5
4,06	—	—148	2,49	66,2	98,5
3,56	95,5	—	2,32	77,8	88,4
3,45	84,7	103,5	2,14	69,8	88,5
3,23	78,5	103,5	1,96	65,8	87
2,79	70,9	90,5	1,49	—	62,7
			1,17	52,8	61,9

Следует указать на то, что при нагревании стекло выдерживает гораздо большую разницу в температуре, чем при охлаждении. Винкельман мог погружать двухсантиметровый кубик (из стекла, указанного в таблице последним, т. е. из наименее прочного по отношению к быстрым колебаниям температуры) с температурой 15° С в расплавленный цинк (480°), т. е. нагревать на 465°, причем кубик не лопался. Охлаждения же на 52,8° он не выдерживал. Объяснение этого явления следующее. При нагревании наружные слои стекла как бы стягиваются внутренними более холодными слоями, которые не дают им расширяться; в

результате наружные слои оказываются сжатыми. Обратная картина получается при охлаждении: в этом случае наружные слои оказываются растянутыми. Сопротивление же стекол на разрыв гораздо меньше, чем сопротивление на сжатие (см. стр. 171).

Как видно из формулы для коэффициента F , величины k , s и c влияют менее сильно, так как стоят под знаком квадратного корня. Термическая прочность обуславливается таким образом прежде всего сопротивлением на сжатие (см. стр. 171), модулем Юнга (см. стр. 173) и коэффициентом расширения (см. стр. 186).

Стекланный предмет ломается при нагревании или охлаждении вследствие появляющихся в нем напряжений. Напряжения при неравномерном изменении температуры будут тем больше, чем больше коэффициент расширения; разрушится при этом стекло или нет, будет зависеть от того, превзойдут или не превзойдут возникшие напряжения предельную величину, которую допускают упругость и прочность данного стекла.

Итак следует принять, что стекла с особенно низким коэффициентом расширения должны иметь большую прочность по отношению к резким колебаниям температуры. Этот взгляд в общем оправдывается на практике¹. Иенские стекла, отличающиеся необыкновенной стойкостью к внезапным колебаниям температуры, имеют чрезвычайно малый коэффициент расширения; так для боросиликата 59^{III} $3\alpha = 0,0000177$, тогда как обыкновенные стекла имеют коэффициент $3\alpha = 0,00003—0,00004$. Для американского стекла «Pyrex» $3\alpha = 0,0000108$. Чисто кварцевое стекло, выдерживающее почти любую разность температур, имеет коэффициент расширения $3\alpha = 0,0000015$ ² или менее десятой доли найденного для иенского сплава 59^{III}³.

Государственное физико-техническое бюро (Physikalisch-technische Reichsanstalt⁴) кладет коэффициент расширения в основу деления стекол для ламп на классы стойкости. Но при рассмотрении вопроса о коэффициенте термической прочности не следует однако односторонне преувеличивать значение коэффициента расширения.

10. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

ПРЕЛОМЛЕНИЕ ЛУЧЕЙ

Когда световой луч проникает в прозрачное тело, он претерпевает изменение своего направления — он «преломляется». На рис. 111 изображен световой луч / O, входящий в стеклянную пластинку в точке O. Угол α , который он образует с восстано-

¹ См. «Стеклотехника», Гизлегпром, 1933, работа проф. Жуковского и Житомирской. (Прим. ред.)

² Палочка длиной в 1 м из кварцевого стекла расширяется при нагревании от 0 до 1000° на 0,5 мм, из боросиликата 59^{III} — 6 мм, из обыкновенного стекла — 10—13 мм.

³ Состав иенского стекла 59^{III} дан в табл. 67; состав стекла «Pyrex» следующий: 80,5 SiO₂, 11,8% B₂O₃, 4,5% Na₂O, 2% Al₂O₃, 0,7% As₂O₅ и 0,3% Fe₂O₃.

⁴ Учреждение, аналогичное нашей Палате мер и весов. (Прим. перев.)

ленным из точки падения O перпендикуляром ON к плоскости раздела двух средин, мы называем углом падения. Преломленный луч OO' приближается к перпендикуляру; новый угол β (угол преломления) меньше, чем α . Для каждого определенного сорта стекла получается отклонение вполне закономерное, определяемое при помощи соотношения:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = n.$$

Отношение синуса угла падения к синусу угла преломления остается для данного стекла всегда одинаковым, каково бы ни было направление падающего луча. Таким образом дробь

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = n$$

вполне характеризует преломляющую способность стекла. Величина n называется показателем преломления. Большей частью показатель преломления дается для светового луча определенного цвета, а именно для лучей желтого света, испускаемого парами натрия. Этот показатель мы будем коротко обозначать через N_D .

Если мы имеем дело с плоско-параллельной пластинкой, то легко видеть, что угол, образуемый лучом OO' со второй поверхностью, будет равен тому, который он образует с первой. Благодаря этому вышедший из плоско-параллельной пластинки луч окажется параллельным падающему. Дело обстоит иначе в том случае, когда пограничные плоскости непараллельны между собой, т. е. когда имеется призма. В этом случае вышедшие лучи уже не будут параллельны падающим, а будут отклонены на некоторый угол, как это видно на рис. 112.

Световой луч LO , распространяясь в воздухе, достиг бы экрана в точке S , но поставленная на пути призма его отклонила, и он попадает на экран в точке L' . Это отклонение светового

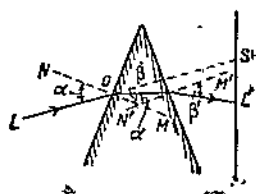


Рис. 112

луча, происходящее благодаря преломлению на пограничных поверхностях, является тем фактором, который лежит в основе устройства всех оптических приборов, как-то: луп, микроскопов, подзорных труб и т. д. Поэтому для оптики показатель преломления имеет существенное значение. Даже и для стекла, идущего на украшения, так называемого хрусталя, величина преломления тоже играет

существенную роль. Бесцветное прозрачное тело выделяется тем резче, чем выше его светопреломление. Чем сильнее оно преломляет световые лучи, тем резче игра света, который отражается, преломляется у его поверхностей и проходит внутри него. Самым ярким примером служат драгоценные камни, особенно бриллиант, для которого $N_D = 2,417$. Свинцовый хрусталь при-

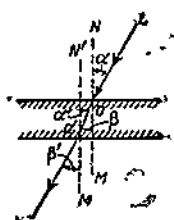


Рис. 111

между ними. Этим было также указано, какими путями следует идти для того, чтобы лучше исследовать химию стекла.

Недавно Педдль¹ опубликовал обширную работу о двух сериях опытов по определению зависимости преломления от состава. В первом случае он сплавлял стекла типа 20 мол. $\text{Na}_2\text{O} \cdot x$ мол. $\text{RO} \cdot 100$ мол. SiO_2 , где под RO подразумеваются окислы MgO , ZnO , CaO , SrO , BaO и PbO , вводимые в сплав в количествах $x = 5-30$ мол. В совершенном согласии с результатами Цшиммера наблюдалось, что прирост преломления, вызываемый одинаковым количеством граммолекул изучавшихся окислов, возрастает соответственно порядку их молекулярного веса. При возрастающем количестве одного и того же окисла прирост показателя преломления приблизительно пропорционален прибавленному количеству. При большем прибавлении более тяжелых окислов увеличение преломления немного отстает от прямой пропорциональности. Во второй серии опытов Педдль заменяет в стекле состава: 30% NaO и 70% SiO_2 часть (5—20%) Na_2O окислами RO в равном по весу количестве. В этом случае вводились следующие окислы: MgO , ZnO , BaO , PbO , SrO и CaO . Все они повышают преломление в сравнении с Na_2O ; MgO — слабее всех, CaO — сильнее всех, и PbO отодвигается с первого на третье место. Возрастающие количества одного и того же окисла повышают показатель преломления приблизительно пропорционально введенному количеству. Такой же характер изменений остается и при замене Na_2O через K_2O . Введение K_2O вместо Na_2O уменьшает преломление.

Как указано, преломление света имеет практическое значение не только для оптического стекла. Уже давно известно, что окись свинца придает стеклу сильный блеск. Когда этому придается большое значение, как например в хрустале, содержание свинца делают настолько высоким, насколько это позволяют другие свойства, в особенности твердость. Английский хрусталь, раньше пользовавшийся особой известностью, по составу соответствует довольно точно формуле: $6\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{PbO}$ или 53,4% SiO_2 , 13,8% K_2O и 32% PbO . В тех случаях, когда желают добиться увеличенного преломления лучей, содержание свинца увеличивают. Страссер (Strasser) употреблял для имитации драгоценных камней стекла следующего состава: 38,2% SiO_2 , 7,8% K_2O и 53% PbO , называемые по имени своего изобретателя страссами. Преломляемость лучей в этом стекле действительно очень высока, но твердость настолько незначительна, что поверхность его при употреблении быстро тускнеет.

Как мы видели, высокую преломляемость придает стеклу кроме свинца также и барий. Интересно отметить, что еще в 1872 г. Бенрат (Benrath) указывал на то, что сплавленное с барием стекло отличается особым блеском. Выработанные им шахты имели следующие составы (в процентах):

58 SiO_2	12 Na_2O	27 BaO	3 Al_2O_3
58 SiO_2	8 Na_2O	32 BaO	2 Al_2O_3
58 SiO_2	11 K_2O	29 BaO	2 Al_2O_3

¹ Trans. Opt. Soc., 23, 115, 1921.

Это предложение применять барий тогда упало на неблагоприятную почву. Спустя однако много лет в Бельгии, уже в 1882 г., после указаний Дралле, сумели использовать ценные свойства бария для прессованных стекол, а также для полухрусталя. Окись бария употребляется в качестве материала для выплавки стекла главным образом в Америке, где также часто применяется и борная кислота, которая тоже повышает преломление света.

ДИСПЕРСИЯ. АХРОМАТИЧЕСКИЕ ЛИНЗЫ

Когда мы говорили о преломлении света, то предполагали, что световой луч однороден. Однако белый луч состоит, как мы знаем, из многих цветных лучей, различающихся своей преломляемостью. Световой луч, проходящий сквозь стеклянную призму, не только отклоняется ею, но и разлагается на отдельные цвета, и там, где преломленные лучи достигают экрана, образуется цветная полоска света (рис. 113), в которой цвета меняются от одного конца к другому, следуя цветам радуги:

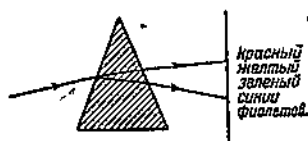


Рис. 113

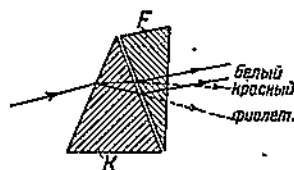


Рис. 114



Рис. 115

красный, оранжевый, желтый, зеленый, синий, индиго и фиолетовый, другими словами, получается так называемый спектр.

Сравнительно в очень редких случаях в оптике прибегают к разложению света на составные цвета, чаще же стремятся получить только отклонение белого света без рассеяния. Что это достижимо, показывает нижеследующее соображение. Стекла при одинаковой преломляемости не дают равного рассеяния цветов. Так флинтгласовая призма с тем же призматическим углом дает гораздо более растянутый, приблизительно вдвое больший спектр, чем кронгласовая, но отклонение лучей далеко не вдвое большее. Таким образом призма из флинта, призматический угол которой равен половине угла призмы из кронгласа, дает спектр такой же длины, как и эта последняя, но вызывает при этом гораздо меньшее отклонение. Если мы соединим с призмой из кронгласа K (рис. 114) призму из флинтгласа F с преломляющим углом, равным половине угла призмы из кронгласа, таким образом, чтобы преломляющие углы их были направлены в противоположные стороны, то флинтгласовая призма компенсирует то рассеяние лучей, которое создает призма из кронгласа, и лучи разных цветов пойдут по одному направлению, которое однако не будет параллельно направлению падающих лучей. Таким образом свет будет отклонен, но не разложен на основные цвета. Этим объясняется необходимость применять в оптике сте-

кла различных свойств (кроны и флинты), так как только в этом случае можно получить неокрашенные (ахроматические) изображения.

Всякая линза из простого стекла дает изображение с цветной каймой. Для того чтобы уничтожить эти цветные края, всякая собирательная линза строится из собирательной линзы K (рис. 115) из кронгласа и из рассеивающей линзы F из флинтгласа. Такие линзы называются ахроматическими линзами. Кронглас первоначально был не чем иным, как хорошим твердым листовым стеклом. Свое название он получил от английского слова «crown» (краун), что значит — корона. Такую коронообразную форму принимает круглое (лунное) оконное стекло в одной из стадий своей выработки, применявшейся раньше преимущественно у англичан. Флинтглас содержал некоторое количество окиси свинца и прежде производился из кремня (Flint). Впрочем при помощи употреблявшихся до Шотта сортов стекла не удавалось получать полной ахроматизации. Ход изменения показателя преломления у стекол двух родов, вообще говоря, бывает неодинаковым в разных частях спектра; так например, если величины рассеяния, которое претерпевает красный участок спектра в кронгласе и флинтгласе, относятся приблизительно, как 10:17, то для синего цвета это отношение может быть 10:20 или 10:22. Ввиду этого с помощью обыкновенных кроны и флинты не удастся полностью уничтожить рассеяние света по всему спектру, и ахроматическая линза, составленная из этих стекол, не будет давать вполне бесцветное изображение: будет оставаться, как говорят, еще «вторичный спектр». Для устранения этого необходимо было найти сорта стекол, которые вполне совпадали бы по ходу дисперсии, или же прибегнуть к применению большего числа сортов стекла с различными оптическими свойствами. Это привело к необходимости искать кроны с сильным преломлением и незначительной дисперсией и флинты с относительно ничтожным преломлением и большой дисперсией и вообще достигнуть всестороннего разнообразия во взаимоотношениях между преломлением и дисперсией.

Подобные стекла, имевшие существенное значение для успехов оптики и зависящих от нее наук, удалось найти Шотту после долговременной совместной работы с иенским профессором Аббе (Abbe). Из сотен пробных шихт получились стекла, отвечающие всем требованиям. Для достижения результатов в качестве вспомогательных средств оказались пригодными некоторые мало применявшиеся ранее окислы: борный ангидрид, фосфорный ангидрид, мышьяковый ангидрид и окиси бария и цинка.

Борный ангидрид оказался очень удобным тем, что, стягивая синюю и фиолетовую части спектра, позволяет сблизить ход дисперсии у флинты и кроны.

Фосфорная кислота и барий дали возможность изготовить сильно преломляющий крон с относительно малой дисперсией.

По предложению Аббе, для характеристики стекол преломление измеряется для определенных линий спектра в следующем порядке (табл. 72).

Линия	A	C	D	F'	G'
Длина волн в м	0,7677 ¹	0,6563	0,5893	0,4862 ²	0,4341
Цвет	Красный (середина двойной ли- нии калия)	Оранжевый (водородная линия H _α)	Желтый (середина двойной ли- нии натрия)	Голубой (водородная линия H _β)	Синий (водородная линия H _γ)

Средним показателем преломления считается показатель преломления для желтой линии натрия D , обозначаемый N_D . Средний дисперсией считается разность показателей преломления для линий спектра F и C и обозначается $N_F - N_C$. Относительной дисперсией, выражающей рассеивающую способность данного стекла, называется средняя дисперсия, деленная на среднее преломление, уменьшенное на единицу, — следовательно выражение:

$$\frac{N_F - N_C}{N_D - 1}.$$

Вместо относительной дисперсии употребляется ее обратное значение, обозначаемое буквой γ . Таким образом

$$\gamma = \frac{N_D - 1}{N_F - N_C}.$$

Кроны имеют малую дисперсию, флинты — большую. Так как γ есть обратное значение, то γ для кроны имеет большее, а для флинта — меньшее значение. В табл. 73 приведены данные для некоторых стекол Шотта; из них видно, как сильно меняются N_D и γ в зависимости от состава. Педль, вводя 5—20 вес. проц. RO вместо Na_2O в стекле состава: 20% Na_2O и 70% SiO_2 наблюдал, что средняя дисперсия изменяется в следующем порядке: MgO , BaO , SrO , ZnO , CaO и PbO , причем $N_F - N_C$ уменьшается больше всего при введении MgO , вместо Na_2O меньше — при BaO и еще меньше — при SrO ; при введении ZnO , CaO и PbO она увеличивается все более и более по мере перехода к следующему члену ряда³.

ПОГЛОЩЕНИЕ И ОТРАЖЕНИЕ

Свет при прохождении через стеклянный предмет всегда, несколько поглощается стеклом, хотя бы это было самое чистое и самое прозрачное стекло, какое только можно изготовить. Часть светового потока, достигающего наружной поверхности стеклянной пластинки, отбрасывается ею назад — отражается. Подобным же образом при выходе из пластинки еще некоторая часть света отражается второй поверхностью. Но и та часть

¹ Правильно: 0,7685. (Прим. перев.)

² Правильно: 0,4861. (Прим. перев.)

³ См. также работу проф. Г. Ю. Жуковского „Оптическое стекло“.

Фабричный номер	Обозначение	Состав (в %)	Показатель преломления N_D	Средняя дисперсия $N_F - N_C$	$\nu = \frac{N_D - 1}{N_F - N_C}$
527	Легкий баритовый флинт	51,7 SiO ₂ ; 7 ZnO; 10 PbO; 0,3 As ₂ O ₃ ; 20 BaO; 1,5 Na ₂ O; 9,5 K ₂ O	1,5718	0,001133	50,4
S 7	Борафлинт	56 B ₂ O ₃ ; 32 PbO; 12 Al ₂ O ₃	1,6086	0,01375	44,3
154	Легкий силикатфлинт	54,8 SiO ₂ ; 1,5 B ₂ O ₃ ; 33 PbO; 0,2 As ₂ O ₃ ; 3 Na ₂ O; 8 K ₂ O	1,5710	0,01327	43,0
165	Тяжелый силикатфлинт	28,4 SiO ₂ ; 69 PbO; 0,1 As ₂ O ₃ ; 2,5 K ₂ O	1,7541	0,02743	27,5
S 57	Самый тяжелый силикатфлинт	20 SiO ₂ ; 80 PbO; 0,1 As ₂ O ₃	1,9626	0,04882	19,7
225	Легкий фосфатфлинт	70 P ₂ O ₅ ; 3 B ₂ O ₃ ; 0,5 As ₂ O ₃ ; 10 Al ₂ O ₃ ; 4 MgO; 12 K ₂ O	1,5159	0,00737	70,0
S 40	Средний фосфатфлинт	59 P ₂ O ₅ ; 3 B ₂ O ₃ ; 1,5 As ₂ O ₃ ; 8 Al ₂ O ₃ ; 28 BaO	1,5590	0,00835	66,9

света, которая проникает внутрь стекла, при прохождении сквозь стекло несколько ослабляется, или теряет часть своей «интенсивности». Стекло поглощает часть проходящего через него света. Ясно, что потеря света при прохождении через стеклянный предмет будет зависеть от свойств стекла, от толщины его слоя и от углов падения на пограничные поверхности. Прозрачность стекла является одним из самых важных его свойств; поэтому в большинстве случаев необходимо стремиться к возможно полному устранению понижения прозрачности стекла вследствие поглощения им света.

В табл. 74 приведена прозрачность некоторых сортов технических стекол, определенных Видстремом (Vidström) и Бломквистом¹ (Blomquist) в процентах от первоначальной силы света. При этом следует отметить, что зеркальное стекло, несмотря на значительную толщину (8 мм), имеет такую же прозрачность, как и обыкновенное оконное, которое наполовину тоньше его. Кафедральное стекло также очень хорошо пропускает свет. В стеклах с проволочной сеткой задерживается очень много света. Можно было бы думать, что в руб-

Таблица 74

Сорт стекла	Толщина стекла (в мм)	Прозрачность (в % от перво- начальной си- лы света)
Неполированное зеркальное стекло	7,5—8	87
Белое кафедральное стекло	3—3,7	90
Двойное стекло А, В и С	3—4,4	87
Полуторное А, В и С	2,5—3,4	89
Одинарное А, В и С	1,5—2,2	90
Простое стекло	5,2	87
„Песчаное“ простое стекло	5	81
„	13,5	75
Диагональнорубчатое простое стекло	5,6—5,9	(67)
Параллельнорубчатое стекло	5,6—6	(63—76)
Узорчатое стекло различных рисунков	6—30	(56—75)
Стекло с проволочной сеткой (ячейки проволочной сетки 3 мм ²)	5,3	56
То же 6 мм ²	8	57
„ „ 6—7 мм ²	6,2—7,4	66
Стекло с шестиугольными ячейками сет- ки 17—20 мм ²	6,6—7,8	76
То же	10,8	66

чатом стекле прозрачность невелика, но результаты плохо поддаются сравнению, так как при прохождении через это стекло свет рассеивается и производит „диффузное“ освещение. Вследствие этого часть проникающего через стекло света не падает на огражденную поверхность измерительного прибора, однако эта часть света все же попадает в освещаемое пространство.

¹ Sprechsaal, 41, 365, 1908. Подобный же обзор можно найти например у Nussbaum, Leitfaden der Hygiene, 99, München u. Berlin, Oldenburg, 1902.

ДИФфуЗНОЕ ОТРАЖЕНИЕ. НЕПРОЗРАЧНЫЕ СТЕКЛА

Процесс, происходящий на поверхности стекла,—отражение—может повторяться тысячи раз внутри стекла, если в последнем заключено много частиц, обладающих отличными оптическими свойствами. Эти частицы могут быть совершенно прозрачны, но все же на каждой поверхности частицы будет происходить отражение, и благодаря этому свет будет беспорядочно разбрасываться в различных направлениях.

Такое «диффузное» отражение наблюдается уже и на поверхности стекла, каким-либо способом сделанной шероховатой, например шлифовкой, струей песка, травлением и т. п. (см. стр. 163).

Пучок световых лучей, попадающий в наполненное непрозрачными частицами стекло, будем претерпевать в нем рассеяние и в конце концов выйдет из него, во всевозможных направлениях. Такое стекло мутно, непрозрачно—оно только просвечивает. Примерами таких стекол могут служить алебастровое, молочное, костяное и т. д.

Следует различать три вида помутнения:

1. Стекла содержат составные части, которые не растворяются в изготовленном стекле и сохраняются в мелко раздробленном виде. Так действует окись олова SnO_2 . Правда, она немного растворяется: при достаточной температуре и при продолжительном нагревании можно изготовить прозрачное стекло с большим количеством окиси олова, но при обычных методах работы растворяется только незначительная часть его, главное же количество остается нерастворенным и ведет к помутнению. Подобным же образом действуют окиси циркона¹ и титана².

2. Помутнение может получиться в результате расстекловывания. Это происходит у алебастровых стекол и у таких, где имеется примесь фтористых соединений, криолита или плавикового шпата, кремнефтористого натрия, полевого шпата, каолина и т. д. Для производства алебастровых стекол применяется стекло, очень богатое содержанием кремния и очень бедное известью. По данным Чейшнера³, употребительны следующие составы (в процентах)⁴:

	I	II	III
Кремнезема	80,9	79,5	82,3
Окиси натрия	—	—	5,6
" калия	17,6	16,9	5,7
Извести	0,7	2,8	3,3
Окиси свинца	—	1,0	—
Глинозема	0,8	—	3,2

Такие, богатые кремнеземом, стекла легко мутнеют вследствие расстекловывания. При изготовлении алебастровых стекол, для того чтобы создать более благоприятные условия для выделения кристаллов, вводят в расплавленную мас-

¹ Германский пат. 189364.

² Германский пат. 115016, 118708, sitem Glässner, Chem. Ind., 186, 1902.

³ Tschuschner, Glassfabrikation, 546.

⁴ См. также работу Гельгофа и Томаса, Ztschr. f. techn. Phys. 9, 172/175, 1928.

су холодное, измельченное, содержащее большое количество кристаллических зародышей стекла такого же состава. Это необходимо делать при возможно низкой температуре, чтобы иметь наиболее благоприятные условия для роста присутствующих зародышей кристаллов¹.

3. Третий вид помутнения вызывается мелкими капельками застывших стекол. При высокой температуре составные части стекла взаимно растворяют друг друга. При охлаждении может наступить неполная растворимость. Если к тому времени стекло еще жидко, то происходит разделение его на два слоя, подобно отделению масла от воды. Если вязкость расплавленного стекла очень велика, а разница в удельном весе мала, то выделяющиеся при переходе гра-

ницы полной растворимости мелкие капельки стекла не могут более соединяться и, оставаясь в вязкой массе стекла, образуют „эмульсию“ наподобие эмульсии из мелких капелек жира, плавающих в воде. В этом эмульсионном виде стекло затвердевает. Гюртлер² подробно изучил это явление на стеклах, содержащих окислы металлов и борную кислоту, в особенности окись свинца и борную кислоту.

Таким же способом получается помутнение у стекол, содержащих фосфорнокальциевую соль — так называемое костяное стекло. Под микроскопом можно различить многочисленные прозрачные шарики, заключенные в основной стеклянной массе (рис. 115).

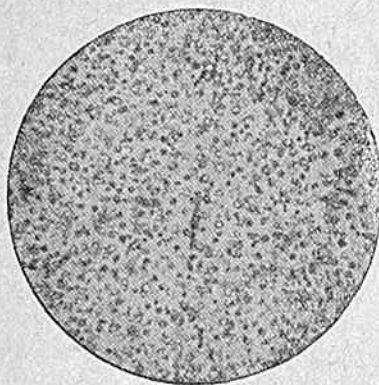


Рис. 116

Необходимо указать еще на одно обстоятельство: часто, особенно от стекол для осветительной арматуры, требуется главным образом сильное рассеяние световых лучей, т. е. желательно получить диффузное освещение. В этом случае, несмотря на помутнение, через стекло должно проникать возможно больше света. Разумеется, это будет достигнуто тем совершеннее, чем меньше света будут поглощать заключенные в стекле капельки и кристаллы. Этому условию отвечают стекла, помутневшие от фосфорнокислого кальция, примененного в чистом виде, от костяной золы или гуано. С другой стороны, для получения облицовочной глазури и эмали необходимо употреблять вещества, которые сильно отражали бы свет и возможно меньше пропускали его уже при ничтожной толщине. Этого можно достигнуть главным образом при помощи окиси олова, играющей в данной области большую роль. Действие фтористых соединений — среднее между действиями окиси олова и фосфорнокислого кальция; поэтому их можно применять в качестве замены окиси олова. В производстве эмали все же невозможно достичь желаемого полного „покрывания“ при помощи одних только фтористых соединений. Стекло, помутневшее от содержания цветных кристаллических блесков, видимых невооруженным глазом, называется авентурином. Известны преимущественно медный авентурин (см. стр. 223) и хромовый авентурин.

¹ Стр. 28, 42, 55 и 57; об алебастровых стеклах см. также Sprechsaal, 1895 и 1893 гг., стр. 66 и 780.

² Ztschr. f. anorg. Chem., 40, 225, 1904. Кроме того см. стр. 32 этой книги.

ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА В ВИДИМОЙ ЧАСТИ СПЕКТРА. ОКРАШЕННЫЕ СТЕКЛА И „ДОПОЛНИТЕЛЬНОЕ ОБЕСЦВЕЧИВАНИЕ“

Мы видели, что даже чистые стекла поглощают часть света. Различные части спектра поглощались бы равномерно только в идеально бесцветном стекле. Если мы поставим красное стекло на пути светового луча, разложенного призмой на свои составные части, то мы увидим на экране только короткую красную полосу вместо полного спектра. Остальные цвета потушены, поглощены. Итак мы видим, что красный цвет взятого нами куска стекла происходит оттого, что стекло пропускает только красные лучи света, поглощая все остальные. Стекло обычно пропускает не только один цвет; при этом одни цвета могут быть поглощены сильнее, другие — слабее. Цвет стекла тогда является смешанным, образованным из лучей, оставшихся после частичного поглощения белого света. Отсюда следует, что для полной характеристики цвета стекла достаточно знать прозрачность его для основных цветов спектра. Такого рода окраску вызывают:

- 1) окислы, силикаты, бораты и т. д.,
- 2) элементы, например золото, и
- 3) сульфиды.

Этот род окрашивания, т. е. получение окраски за счет избирательного поглощения, зависит главным образом от природы и количества красящих веществ; однако их действие не всегда одинаково, а изменяется в зависимости от состава стекла, в котором растворены окислы. Это явление может иметь две причины. Во-первых, основная масса стекла сама не обладает совершенно равномерным поглощением по всему спектру, и это влияет на спектр поглощения окрашенного стекла. Во-вторых, в сильной степени окраска будет зависеть от того, в каком сочетании будет находиться введенное в стекло красящее вещество. Под этим не следует подразумевать только различные степени окисления элементов. Один и тот же окисел в различных стеклах соединяется различным образом. Мы находим здесь параллели с окраской водных растворов. Концентрированный раствор хлорной меди, если его диссоциация понижена прибавлением избыточной соляной кислоты, — желто-зеленого цвета; этот цвет приписывается недиссоциированной хлорной меди. Разбавленный раствор имеет небесно-голубой цвет медных ионов, известный всем по водным растворам медного купороса. Если растворить окись меди в аммиаке, то получится темносиний раствор комплексного иона медно-аммиачной соли. Сходные окраски наблюдаются и в стеклах. Бедные щелочами известково-натриевые стекла окрашиваются окисью меди в зеленый цвет, богатые щелочами калиевые стекла — в темносиний, в точно такой же тон, как и медно-аммиачная соль. Неизвестно ни одного факта, который позволял бы принять, что в стекле образуется какой-либо соответствующий медно-аммиачному комплекс, например какое-либо медно-щелоч-

ное соединение. Однако из известных нам фактов все же можно заключить, что характер соединений окрашивающих окислов, связанный с составом основной массы плавки, влияет существенным образом на цвет получаемого стекла. Систематические опыты по изучению поглощения смогли бы внести ясность в этот вопрос. Так например свинцовые стекла в общем бесцветны, однако при большом содержании свинца они становятся желтыми; это происходит, по мнению Бека¹ (Beck), вследствие выделения в значительном количестве чистой окиси свинца, которой свойствен желтый цвет.

Об окрасках в общем следует сказать, что

В фиолетовый цвет окрашивают	Окись марганца Окись марганца с небольшим количеством закиси кобальта Окись никеля с небольшим количеством закиси кобальта
В синий цвет окрашивают	Закись кобальта Окись меди
В зеленый цвет окрашивают	Закись железа Окись меди " хрома " урана
В желтый цвет окрашивают	Окись железа " перия " урана Сера Серебро Сульфиды
В красный цвет окрашивают	Закись меди Золото Селен

Существуют три способа применения этих красящих веществ².

а) Непосредственная окраска. Красящий окисел может быть сплавлен с шихтой или с измельченным стеклом.

Для характеристики окраски стекла лучше всего определить его прозрачность (или поглощение) по отношению к отдельным цветам спектра.

По этому вопросу имеется много исследований³. Мы занимаем некоторые важные места из работы Жигмонди⁴ (Zsig-

¹ Ztschr. f. angew. Chem., 21, 1351, 1908; см. также ч. II „Окись свинца“.

² О производстве цветных стекол для мозаики Шварцем были опубликованы обширные исследования, которые вообще могут быть ценны при составлении цветных стекол: Schwarz, Verh. d. Ver. z. Bef. des Gewerbebl., 90, 135, 180, 1887.

³ Bunsen u. Roscoe, Pogg. Ann. 101, 238, 1857; Vogel, Spektralanalyse, Berlin, 1889; Eder u. Valenta, Sitzber. d. Wiener Ak. d. Wissensch., 1884; Henker, Abegg's Handbuch d. anorg. Chemie, III, 2, 385. Сообщено Schaller.

⁴ Ann. d. Phys., 4, 60, 1901.

mondy). Результаты этого исследования представлены графически на рис. 117: по оси абсцисс отложена длина волны света, а по оси ординат — величина поглощения, которое претерпевают различные участки спектра. Следовательно большое повышение кривой означает, что исследуемое стекло поглощает в данной области спектра очень большое количество света; приближение к оси абсцисс означает большую прозрачность и малое поглощение. Области, в которых кривая приближается к оси абсцисс, определяют цвет стекла. Пользуясь данными работы Жигмонди, рассмотрим влияние некоторых окислов.

Кобальт. Кобальтовые стекла содержали 0,1 части окиси кобальта на 100 частей неокрашенного стекла, тогда как остальные окислы употреблялись в количестве 1 или 2 частей краски на 100 частей стекла. Несмотря на это, кривая поглощения¹ поднимается выше всех остальных. Кобальтовое стекло поглощает очень сильно красную, желтую, зеленую, синюю и фиолетовую окраску, или, как говорят в обиходе, «окрашивается» очень сильно. Большая прозрачность имеется только в синей, фиолетовой и крайней красной частях спектра. Стекло, которое после окраски дало кривую Co_5 , было, приготовлено из окиси натрия и окиси свинца по формуле: $Na_2O \cdot PbO \cdot 5SiO_2$, следовательно с 51% SiO_2 , 10,6% Na_2O и 38% PbO .

При большой прозрачности для красного и фиолетового светов это стекло имеет заметный фиолетовый оттенок. Известково-калиевое стекло ($K_2O \cdot CaO \cdot 5SiO_2$) при приблизительно одинаковом поглощении в оранжевом и желтом менее прозрачно для красного и фиолетового света, в силу чего фиолетовый тон слабее. В известково-натриевом стекле ($Na_2O \cdot CaO \cdot 5SiO_2$) поглощение в красном и фиолетовом еще сильнее; также и в стекле из окиси натрия и цинка ($Na_2O \cdot ZnO \cdot 5SiO_2$). Отсюда видно, что известково-натриевое стекло с кобальтом дает чистосиний цвет, равно как и известково-калиевые стекла.

Прозрачность кобальтовых стекол для красного света позволяет легко распознавать их. Если красный предмет, рассматриваемый через синее стекло, кажется красным, то это, без сомнения, кобальтовое стекло.

На характере поглощения света синими кобальтовыми стеклами основано их применение в качественном химическом анализе как светового фильтра для определения окраски пламени. Желтый свет натрия (линия D) задерживается; свет калия (красная линия около фраунгоферовой линии A и фиолетовая линия около линии H) проходит через стекло.

Окись хрома. Исследовавшиеся стекла окрашивались 1% окиси хрома. Окраска слабее, чем окраска от окиси кобальта, хотя количество прибавленной красящей окиси в 10 раз больше. Стекло, которому принадлежит кривая Cr_{12} , было натриевое боросиликатное. Оно прозрачно для зеленых лучей, слабее

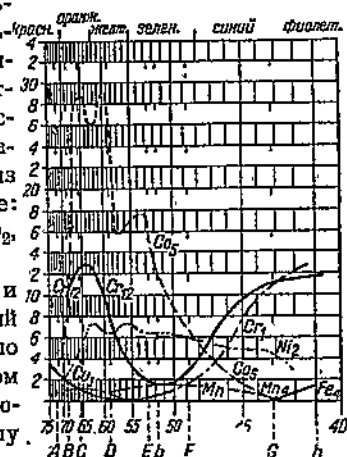


Рис. 117

¹ Поглощения относятся к одинаковой толщине стекла.

для желтых и синих. Стекло кажется почти чистозеленым. В силикатных стеклах, упомянутых при рассмотрении влияния кобальта, максимум прозрачности смещается в сторону желтого цвета (на рис. 117 — кривая Cr_1); стекло становится желтовато-зеленым. Большинство стекол, окрашенных окисью хрома, имеет желтоватый оттенок. Для всех стекол, окрашенных окисью хрома, характерным является поглощение лучей короткой длины волны — синих и фиолетовых, продолжающееся в область ультрафиолетовых. Отсюда их употребление для защитных очков (стекла „Euphos“ и „Hallau“). Растворимость окиси хрома в стеклах очень мала. При больших добавках окиси хрома силикат хрома выделяется из стекла в виде мелких капель.

Окись меди окрашивает еще слабее. Здесь употреблялось 2% CuO . Стекла с окисью меди имеют очень резко выраженный минимум поглощения между зеленым и синим (при $470 \text{ м}\mu$); поэтому цвет их сине-зеленый. Все же влияние основного стекла очень велико (см. стр. 221). Боросиликатные стекла определенно желто-зеленые. Известково-кальное стекло с большим содержанием калия — синее с чуть заметным зеленым оттенком. Полное поглощение — в красном (отличие от кобальта). Красный предмет, рассматриваемый через синее стекло, окрашенное медью, кажется черным (способ для различия стекол, окрашенных медью). На этом основано применение стекол, окрашенных медью, в технике освещения („лампы дневного света“). При помощи этого стекла красные и желтые лучи ослабляются, и благодаря этому получается свет, более близкий к дневному, чем свет искусственных источников: при нем легче различать действительную окраску материалов. Ввиду того, что полученный при помощи меди синий цвет слишком сильно пропускает желтые лучи, его иногда исправляют прибавлением кобальта, который очень сильно ослабляет желтый (см. стр. 213). Эти стекла в значительной мере пропускают действующие на фотографическую пластинку части спектра; мало или совсем не действующие поглощаются ими. Поэтому они рекомендуются для очков фотографам, особенно киносъемщикам, которые при их помощи могут судить о том, как будет выглядеть снимаемый объект на фотографии.

Окись никеля окрашивает довольно сильно; поглощение изображаемой кривой Ni_2 вызвано 0,25% окиси никеля. Окраска очень изменчива и находится в зависимости от состава окрашиваемого стекла. Стекло Ni_2 , кривая поглощения которого изображена на рис. 117, — простой силикат калия $K_2O \cdot 5SiO_2$. Оно прозрачно в красной и фиолетовой частях спектра и поэтому окрашено в красно-фиолетовый цвет. Небольшое ослабление в желтом едва выражено. В натриевых стеклах сохранена большая прозрачность в красной части, незначительное просветление остается также в желтом, в то время как фиолетовый тухнет сильнее всего. Натриевые стекла посредством окиси никеля окрашиваются в красно-коричневый цвет.

Совершенно отличны по ходу поглощения окрашенные никелем борные стекла (желтый цвет), боросиликатное стекло (коричневый цвет), свинцово-силикатное (см. стр. 227), которое очень сильно поглощает и хорошо прозрачно собственно только в крайнем красном. Это объясняется уменьшением степени диссоциации силикатов никеля.

Тон окраски никелевых стекол изменяется с толщиной слоя (отличительный признак). Почти полная прозрачность в красном и значительное поглощение в зеленом свойственно всем никелевым стеклам, вследствие чего окись никеля применяется в качестве средства, обесцвечивающего стекла с малым содержанием железа.

Окись марганца. При помощи этого окисла очень трудно достичь определенной окраски, так как высшие окислы — перекись марганца MnO_2 и сама окись марганца Mn_2O_3 — при сплавлении восстанавливаются и вероятно дают закись марганца MnO . Это восстановление вызывается топочными газами. Оно идет до известной степени и самопроизвольно, при окислительном пламени, с выделением кислорода. При образовании марганцевых солей с более сильными кислотами (соляная кислота, серная кислота и т. д.) это явление очень обычно. Если попытаться получить соли этих кислот, соответствующих более высоким степеням окисления марганца, то всегда происходит выделение кислорода и получается соль закиси марганца. Сходно поведение перекиси марганца и окиси марганца и при варке стекол: всегда имеет место некоторое выделение кислорода. Жигмонди (Zsigmondy) удалось показать, что утрата кислорода в одинакового рода стеклах тем больше, чем больше в составе стекла перевес на стороне кислотных окислов по отношению к основным окислам. В стеклах сильно кислотного состава высшие окислы целиком переходят в закись марганца с отдачей всего свободного кислорода. Поэтому очень трудно определить в стекле степень окисленности марганца и достичь определенных количественных соотношений различных степеней окисления заключенного в стекле марганца.

Какой из высших окислов вызывает окраску, не выяснено. Важно, что закись марганца едва окрашена. Для техники окрашивания возникает поэтому затруднение в получении определенного оттенка. Неясность, свойственная окраске и обесцвечиванию посредством перекиси марганца, обоснована как раз этими отношениями. Кривая Mn_2 поглощения света на рис. 117, принадлежащая известково-калиевому стеклу $K_2O \cdot CaO \cdot 5SiO_2$, обнаруживает менее значительное по сравнению с другими стеклами поглощение при содержании марганца, соответствующем 2% Mn_2O_3 . За исключением большей прозрачности в красном и фиолетовом, поглощение распределено довольно равномерно по различным частям спектра. Сильнее всего оно в зеленом, что существенно для замаскирования окрашивания от железа. В натриевых стеклах поглощение происходит несколько иначе, что известно и из практики. Натриевые стекла окрашиваются в более интенсивный, красно-фиолетовый цвет, чем калиевые. Кривые натриевых стекол указывают на большую прозрачность для красного и желтого цветов. Поэтому для полного обесцвечивания натриевых стекол к перекиси марганца прибавляют немного кобальта, дающего сильное поглощение в оранжевом и желтом.

Окись железа. У железа краски еще различнее, чем у марганца, так как у него имеются особые окраски для различных степеней окисления.

Закись железа окрашивает в сине-зеленый, окись железа — в желтый цвета¹. В условиях стекловаренной печи в большинстве случаев имеются оба случая, так что, смотря по обстоятельствам, окрашенное железом стекло будет зелено-синим, зеленым, желто-зеленым или желтым. Из опубликованных Жигмонди кривых поглощения видно, что эти стекла прозрачны для средней части спектра, причем максимум прозрачности может смещаться от желтого до сине-зеленого. В первом приближении кривая поглощения стекла, содержащего железо, есть зеркальное изображение кривой поглощения марганцевого стекла (см. кривые на рис. 117). Цвет, для которого одно стекло обладает высокой прозрачностью, сильно поглощается другим, и наоборот. Если представить себе

¹ По окраскам стекол, содержащих железо, Христианом Дралле, братом Роберта Дралле, были поставлены обширные опыты. C. Dralle, Chem.-Ztg., 24, № 103, 1900.

лежащими раздельно, одно позади другого, два стекла: одно — окрашенное окисью железа, другое — окисью марганца, то как раз те цвета, которые пропустит одно стекло, будут сильнее поглощаться другим, и в общем никакой окраски не получится. Точно такой же процесс происходит тогда, когда частицы противоположно окрашенных стекол лежат рядом в одном и том же стекле. На этом основан метод обесцвечивания содержащего железо стекла при помощи введения перекиси марганца. Жигмонди иллюстрировал этот процесс двумя кривыми поглощения. Кривая 1072 (рис. 118) дает ход поглощения света в натриево известково-калиевом стекле, окрашенном 2% Fe_2O_3 . Если ввести в состав этого стекла еще 1% перекиси марганца, то полученное таким образом стекло даст кривую поглощения 1075. Эта кривая не имеет определенно выраженного

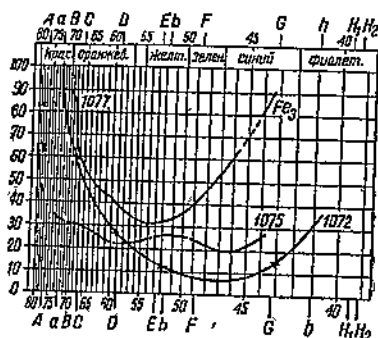


Рис. 118

избирательного поглощения, или избирательной прозрачности. Она имеет незначительное посветление в зелено-синей части спектра подобно стеклам из менее чистого материала, которые точно так же даже после обесцвечивания часто сохраняют сине-зеленый оттенок.

Все же следует заметить, что этот способ обесцвечивания имеет тот недостаток, что сопряжен с поглощением света, так как свет, пропущенный одной составной частью, поглощается другой. Итак в сущности мы получаем ослабленный, уменьшенный в своей

интенсивности белый свет, короче говоря, „серый“ цвет, так как часть первоначального количества света пропадает. Этот род обесцвечивания можно назвать разностным и оптически несовершенным. Обесцвеченные им стекла обладают относительно малым блеском.

Впрочем сравнительные данные показывают, как слабо окрашивают даже 2% окиси железа (кривая Fe_4 на рис. 117). Строго говоря, не бывает свободных от железа сырых материалов. Поэтому для выработки бесцветных стекол весьма благоприятно то обстоятельство, что окрашивающая сила окислов железа так незначительна. С другой стороны, можно с успехом воспользоваться широко распространенным сырьем, содержащим относительно большое количество железа, и получать из него стекло красивого зеленого цвета для обыкновенных бутылок, а отсюда посредством комбинаций железа с марганцем — и стекла других цветов. Обзор красок, которые можно получить этим путем, дал Мюллер¹ (Müller); результаты его работы приведены в табл. 75.

Очевидно, что здесь сказывается действие газов пламени на окись железа и на окись марганца. Этим можно объяснить и наблюдаемое Мюллером явление, что в ванной печи получают менее яркие цвета. Но это не всегда правильно. По опытам Роберта Дралие, при правильном употреблении красящей окиси и соответствующем режиме топки в ванной печи легче и надежнее выплавить яркое красноватое стекло, чем в горшковой печи.

Редкие земли. Спектры поглощения редких земель отличаются тем, что они дают не резкие линии, а более или менее широкие размытые полосы.

¹ Sprechsaal, 212, 1880.

Содержание (в %)		Цвет	
закиси железа	закиси марганца	Сваренные в горшке	Сваренные в ванной печи
0,75 1	3,50 2	Светложелтый Желто-зеленый	Зелено-желтый Яркозеленый (бутылки для мозельвейна)
2 2	2 4	Зелено-желтый (бутылки для бордо) Яркий золотисто-желтый (бутылки для мадеры)	Почти совершенно зеленый Желто-зеленый
2,25 1	6,5 7—8	Светлокоричневый (вишнейнов- ские бутылки) Темный оранжево-коричневый (темные бутылки для рейнвейна)	Светлый, но не яркий Грязноватый, светлый

Вейдерт¹ исследовал спектры поглощения ряда стекол оптического завода Зендлингера, содержащих диим, и сравнивал их со спектрами чистых азотно-кислых солей неодима, празеодима и самария, которые являются главными составными частями обычного технического диима. Кроме того он сравнивал их со спектром чисто неодимового стекла. Линии в стеклах шире, менее резки, их положение смещено. Влияние основной массы стекла очень велико. Борная кислота очень сильно уменьшает резкость; повидимому такое же действие оказывает и известь. Везде в спектре преобладают линии неодима, в то время как линии празеодима и самария сильно ослаблены. Были также исследованы 2 диимовых стекла иного происхождения (одно свинцовое стекло — из Мантуа (Mantols) M 3130, а другое — натриевое боросиликатное стекло Шотта F 3728). Оба стекла дают для диима ослабленный спектр поглощения и таким образом подтверждают результаты, полученные при изучении зендлингеровских стекол.

Влияние состава основной массы стекла на поглощение света исследовано более подробно Федотьевым². На основании своего исследования он заключает, что в силикатном стекле с одинаковым красящим RO при замене в щелочной части стекла одного металла другим с большим атомным весом, следовательно с переходом от Li к Na, а от него — к K, цвет меняется в направлении от красного к фиолетовому концу спектра, что видно из табл. 76.

Воспроизведенные на рис. 119 фотографии спектра поглощения 3 кобальтовых стекол, из которых каждое заснято при трех различных экспозициях (изменение расстояния от источника света и продолжительности освещения), убедительно доказывают, что максимум прозрачности и расширяющаяся с увеличением освещения область относительной прозрачности переходят из области длинных в область коротких волн спектра.

Закономерности, которые получаются при замене окислов щелочноземельных металлов при неизменном количестве щелочного металла, не так ясны. Однако Федотьев полагает, что и здесь имеют место подобные же соотношения между атомным весом и спектром поглощения окрашенных стекол. В качестве примера он дает следующее сопоставление (табл. 77).

¹ Z. f. wissenschaftl. Photographie, 21, 254, 1922.

² Z. f. anorg. Chemie, 134, 87, 1924.

Таблица 76

Стекло	Красящий окисел				
	FeO (Fe ₂ O ₃) (2%)	CoO (0,1%)	NiO (0,3%)	Mn ₂ O ₃ (0,5%)	CuO (1%)
Li ₂ O·PbO·5SiO ₂	Зеленовато-желтый	Зеленовато-синий	Желтый	Желтый	Синевато-зеленый
Na ₂ O·PbO·5SiO ₂	Желто-зеленый	Голубой	Красно-фиолетовый	Красно-фиолетовый	Зеленовато-небесно-голубой
K ₂ O·PbO·5SiO ₂	Чисто-зеленый	Темносиний	Сине-фиолетовый	Фиолетовый	Зеленоватосиний

Таблица 77

Стекло	Красящий окисел		
	CoO	NiO	CuO
Na ₂ O·CaO·5SiO ₂ Na ₂ O·SrO·5SiO ₂	Небесно-голубой Синий	Красно-фиолетовый Интенсивно фиолетовый	Синий Синий

Он пытался доказать подобные же смещения окраски в сторону фиолетовой части спектра и в том случае, когда основной состав стекла не меняется, а меняется, — и притом в пределах одной атомной группы (например Fe, Co, Ni) — красящий окисел (ср. натриевое и калиевое стекла в вышеприведенной таблице для Li предположение не подтверждается). Федотьев сам указывает на то, что его опыты не во всех частях достаточно полны (главным образом в отношении проведения плавок), а потому не могут достаточно обосновать выдвинутые правила.

б) Второй род окраски — это окрашивание коллоидными растворами золота и других элементов. Сюда относятся: золотой рубин, медный рубин, селеновый рубин, желтое сульфидное стекло и желтое серебряное стекло. Этот род окраски лучше всего изучен на золотом рубине, особенно всесторонне — Жигмонди.

Для того чтобы понять результаты этого исследования, мы должны вернуться к составленному нами выше представлению о сущности раствора (см. стр. 15). Мы указывали, что раствор всегда однороден: растворяемое и растворяющее вещества взаимно проникают друг в друга вплоть до молекул. Противоположностью раствору являются механические смеси, к которым следует отнести суспензии и твердых тел в жидкости, как например муть мелкого песка в воде. Песчинки, взвешенные в воде, под действием силы тяжести осаждаются с течением времени; их можно удалить, профильтровав жидкость. Между собственно растворами, которые не могут быть разложены таким способом на свои составные части, и суспензиями находятся

коллоидные растворы¹, которые при поверхностном наблюдении вполне сходны с подлинными растворами. Их твердые частицы не осаждаются в продолжение долгого времени и проходят через бумажный фильтр при фильтровании. Растворы кажутся на вид чистыми. Но все же удалось показать, что они содержат в крайне мелко раздробленном виде твердые частицы, не различимые при помощи обыкновенных микроскопов даже при самом сильном увеличении. Но если их рассматривать в сконструированный Житмонди и Зидентопфом² ультрамикроскоп, то можно заметить бесконечно мелкие частицы, ярко светящиеся и тем выдающие свое присутствие, подобно тому как в солнечном луче видны мелкие, летающие в воздухе пылинки, совершенно ускользавшие ранее от нашего глаза. Итак коллоидные растворы представляют собой суспензии, частицы которых находятся в таком мелко раздробленном виде, что они ускользают от наблюдения даже при рассматривании в самые сильные микроскопы.

Золото дает подобные коллоидные водные растворы красивого рубинового цвета. В них ультрамикроскоп позволяет различать светящиеся точки, величина которых, в зависимости от способа приготовления, равна от 6 до 250 миллионных долей миллиметра. Если к такому раствору прибавить соли хлористого натра, хлористого кальция и т. д., то частички соединятся в более крупные комплексы, содержащие от 100 до 1000 первоначальных частичек³ и цвет переходит от красного к синему. Если удастся удержать этот синий вид, то частицы золота можно рассмотреть в обыкновенный микроскоп сильного увеличения. Но эта, названная солью, коагуляция идет далее: частицы все растут, раствор становится грязно-коричневым, мутнеет, и наконец золотые частицы падают на дно. Подобно этим водным коллоидным растворам, золотой рубин представляет собой коллоидный раствор золота в стекле. В нем ультрамикроскоп также обнаруживает частицы золота мельчайшего размера (субмикроны), и получается он при растворении в проваренном стекле какого-либо препарата золота. Кункель (Kunkel), открывший золотой рубин, употреблял «кассиев пурпур», уже содержащий золото в коллоидном состоянии, но можно применять любой препарат золота⁴; на 1 кг стекла достаточно 0,1 г и менее золота. Наиболее легко протекает окрашивание в хрустале. Однако при соответствующей обработке можно окрашивать в красный цвет всякое стекло. Так химик «Société de St. Gobain» Сюрелль (Surrell) по поручению английского флота вырабатывал красное, окрашенное золотым рубином зеркальное стекло для целей сигнализации.

¹ Для более подробного ознакомления с этим предметом рекомендуем: Wo. Ostwald, Die Welt vernachlässigter Dimensionen (populär); Zsigmondy, Kolloidchemie, изд. 4-е, Leipzig, 1924.

² Annal. d. Phys., 10, 1, 1903.

³ Kilchner и Zsigmondy, Drud. Annal., 15, 573, 1904.

⁴ Annal. d. Phys., 10, 1, 1903.

Величина частиц в золотом рубине
По Зидентонфу и Жигмонди, Appl. d. Phys., 10, 33—34, 1903

Стекло	Цвет в проходящем свете (толщина слоя приблизительно только 4 мм)	Цвет конуса света	Содержание золота (в мм ³ на дм ³ стекла)	Колори- метр. опреде- ление со- держа- ния зо- лота	Величина частиц в мил- лионных долях мм	
					из полно- го содер- жания зо- лота	из колори- метрически определен- ного содер- жания зо- лота
A	Бесцветное	Золотисто-желтый	12,6	—	487—791	—
D	Грязновато-красное	Золотисто-желтый, очень интенсивный	10,1	—	131—173	—
Ca	Почти бесцветное	Зеленый интенсивный	13,3	—	115—145	—
Cb	Розовый	Зеленый	13,3	—	63—106	—
Cc	"	"	13,3	1,34	20,6—32,8	9,6—15,3
Da	Голубой	Розовый, медно-красный	6,8	—	63,8—103	—
Db	Голубой до фиолетового	Желтый лагунавый	6,8	—	68—74	—
E	Голубовато-фиолетовый с ро- зовыми полосами	Коричневый с зелеными полосами	9,05	4,5	13,2—17,4	10,5—13,9
F	Светло-красный	Зеленый, не сильный	8,0	4,4	9,3—12,5	7,6—10,2
G	Сильный ярко-красный	" " "	14,0	7,2	10,5—13,2	8,4—10,6
H	Розовый	" " "	—	1,0	—	3,9—6,9

Стекло, содержащее золото, после варки и после разделки все еще остается бесцветным или, самое большее, имеет желтоватую окраску. Только при повторном разогревании до темно-красного каления получается окраска — на стекло «наводится» окраска. Эта операция требует осторожности, так как при сильном и продолжительном нагревании наблюдается процесс, соответствующий выпадению осадка в водных коллоидных растворах. В нагретом мягком стекле частицы могут двигаться; они соединяются в более крупные комплексы. Рубиновое стекло будет тогда в проходящем свете синего цвета, а в отраженном покажется окрашенным в неприятный мутно-коричневый, «печочный» цвет.

В «наведении окраски» (проявлении окраски) заключается главная трудность изготовления рубина, так как каждое стекло требует для этого своей особой температуры и своего времени.

Укрупнение частиц сильно зависит от состава стекла и по многих отношениях подобно расстекловыванию при вторичном нагревании (см. стр. 56). Стекла, в которых окраска появляется быстро, становятся скоро коричневыми. Свинцовые стекла хотя и окрашиваются при низкой температуре, но медленнее и равномернее, чем известково-натриевые. В них уже при охлаждении образуются золотые центры, на которых выкристаллизовывается золото при вторичном нагревании, и таким образом вызывается их укрупнение до видимости под ультрамикроскопом, а в случае коричневой окраски — и до видимости под микроскопом. В сформованном толстостенном стеклянном предмете отдельные части охлаждаются с различной скоростью; поэтому в охлажденном стекле будут быстро охлаждавшиеся слои с очень мелкими золотыми центрами и слои, медленно охлаждавшиеся, с многочисленными, относительно сильно разросшимися золотыми частицами. При небольшом перегреве во время «наведения окраски» окрашивание мест с более крупными частицами быстро опережает соседние, и, когда крупные частицы становятся уже коричневыми, остальные части еще только переходят в синий цвет. Таким путем получается синее стекло с полосками более темного цвета. Эти полоски как «линии тока» указывают движение, которое проделали слои вязкой стеклянной массы при обработке. Неоднородность состава действует подобным же образом.

Задачей химии стекла является отыскание предохранительных примесей, которые вызвали бы подобно защитным коллоидам водных коллоидных растворов медленное и равномерное разрастание частиц металла и таким образом предохраняли рубины и цветные стекла от перехода в легко образующийся «печочный» цвет. Возможно, что в этом направлении действует содержащаяся в кассиевом пурпуре оловянная кислота и рекомендуемая Гольбаумом (Holbaum) фосфорная.

В исследованиях Зидентонфа и Жигмонди¹ для ряда рубиновых стекол указаны величины частиц золота, вызывающие данную окраску (табл. 78). Из таблицы видно, что частицы содержащегося в стекле золота могут быть весьма различной величины.

Самые крупные частицы золота в стекле А более чем в 100 раз крупнее

¹ См. также Zsigmondy, германский пат. 138281; Moldenhauer, Ztschr. f. angew. Chem., 184, 1895.

частиц в стекле Н. При более мелкой раздробленности окрашивание гораздо сильнее, на что уже было указано. Но заметной однозначной связи между величиной частиц и оттенком окраски не имеется. Вероятно, наряду с величиной частиц играет роль и их форма, о чем имеются некоторые предположения, основанные на теоретических предпосылках¹.

Весьма распространенный взгляд, что частицы коллоидного раствора аморфны и изотропны, неприемлем, так как Шеррер² (Scherrer) доказал анизотропный характер частиц при помощи рентгенографического снимка коллоидных растворов золота и серебра. Пространственные решетки этих ультрамикроскопических золотых и серебряных кристалликов не отличаются от таковых же для крупных кристаллов золота и серебра.

Свойства бесцветного готового к „наведению окраски“ рубина еще не выяснены. Можно было бы предположить, что он представляет собой настоящий раствор атомного золота в стекле или коллоидный раствор таких мельчайших частиц, которые ускользают даже от наблюдения под ультрамикроскопом. Но это сомнительно, так как по Максвеллу-Гарнетту (Maxwell-Garnett)³ подобные растворы должны бы быть также красными.

Максвелл-Гарнетт допускает, что золото растворяется в виде химического соединения, может быть как силикат золота, и что процесс „наведения окраски“ основывается на известном рода восстановлении. Процесс „наведения окраски“ он уподобляет окраскам, наблюдающимся в стеклах при воздействии на них сильных освещений разного рода (см. стр. 164). Он старается подтвердить это положение указанием на то, что бесцветное, содержащее золото стекло окрашивается в красный цвет после двухдневного освещения лучами радия. Доказательство это мне кажется неудачным. Укрупнение, выражающееся видимой окраской, основывается на сильном движении частиц золота: сталкиваясь, они могут объединяться в большой агрегат. Такое истолкование согласуется с исследованиями Таммана⁴. Всякий приток энергии должен усилить движение частиц, а этим способствовать их укрупнению; таким же образом действует и освещение радием.

На основании вышесказанного склонность к побурению может зависеть от подвижности частиц металла (см. „Диффузия“, стр. 16).

Медный рубин⁵ получается при сплавлении шихты с примесью окиси меди в присутствии восстанавливающих веществ. В качестве последних удобнее всего применять закись олова. Количество окиси меди соответствует приблизительно 0,25% смеси. В готовом, сначала бесцветном стекле «наведение окраски» производится нагреванием до 500—700°. От очень продолжительного нагревания здесь, так же как и в случае золотого рубина, происходит соединение ультрамикроскопических частиц меди в заметные кристаллики, ведущие к помутнению, побурению рубина. Температура «наведения окраски», возникновение красного цвета вообще и его устойчивость при нагревании в

¹ G. Mie, Phys. Ztschr., 8, 769; 1907; см. также цитированную ниже работу Garnett.

² Phys. Ztschr., 19, 27, 1918.

³ Trans. Royal Soc., 205, A, 251, 1906.

⁴ Ztschr. f. anorg. Chem., 125, 119, 1923.

⁵ Ebell, Dtschl. Journ., 113, 53, 131, 213, 321, 401 и 497. Sprechsaal, 439, 1895; 500, 1904; Zulkowsky, Chem. Ind. 20, 134, 1897; 23, 346, 1900.

частности сильно зависят от состава основной массы стекла. В легкоплавких стеклах с незначительной вязкостью, в которых движение частиц очень велико, переход в коричнево-черный цвет и тусклость наступает быстро. Этим объясняется то обстоятельство, что все подчеркивают необходимость большого содержания кремнезема. Вильямс¹ (Williams) находит подтверждение этому в своем сравнительном исследовании. По его мнению, на 2 мол. основания должно приходиться 8—9 мол. SiO_2 . Известняк также препятствует развитию цвета, тогда как замена CaO на Na_2O ускоряет развитие; PbO ускоряет его еще более. Слишком большое содержание кремнезема легко придает полосатость — вероятно вследствие неоднородности массы. Небольшое количество PbO устраняет это.

Цвет медного рубина уже при 0,8% CuO в стекле настолько темен, что употребление его для всей стеклянной массы невозможно. Поэтому медный рубин применяется почти исключительно в качестве «накладного» (покрывочного) цветного слоя.

При большом содержании меди образование относительно более крупных частиц может вызываться умышленно, и таким образом получают новые, своеобразные эффекты. Для этих мутно-красных стекол в качестве восстанавливающего средства в большинстве случаев употребляется окись железа (окалина). Сначала, при внезапном охлаждении, получается чистозеленое стекло, при нормальном охлаждении — непрозрачная медно-красная масса — гематин-он древних. Производство его вновь открыл Петтенкофер² (Pettenkofer). В гематине уже при 200-кратном увеличении можно различить вкрапленные в зеленое стекло медные блестки. Если эти зерна имеют возможность расти еще дальше, то блестящие металлургические крупинки достигают такой величины, что их можно различать невооруженным глазом. Полученный таким путем чрезвычайно красивый продукт есть авантюрин венецианцев³.

Подобно золоту удается получить и коллоидный водный раствор меди, который по цвету сходен с медным рубином⁴. Из этого можно заключить, что окраска в медном рубине также обуславливается коллоидным раствором этого металла. На это указывает и выделение металлической меди из гематиона и авантюрина.

Этими фактами подтверждается мнение Вёлера⁵ (Wöhler) и Эбелля (Ebell). Предположение Петтенкофера, что окрашивающим веществом является силикат закиси меди, следует считать неправильным.

Сущность коллоидного раствора подробно освещена выше, при обсуждении золотого рубина.

Серебряный желтый цвет по существу соответствует золотому

¹ Trans. Amer. Ceram. Soc. 16, 284, 1914; Sprechsaal, 52, 140, 1919.

² Pettenkofer, Wagners Jahresb., 146, 1855; там же, 176 и 183, 1856.

³ Zulkowsky, Chem. Ind., 134, 1897; Sprechsaal, 1485, 1903.

⁴ Paal u. Lenze, Ber. d. chem. Ges., 39, 1550, 1906.

⁵ Dingl. Journ., 88, 157, 1843.

рубин. Производство его во всей массе стекла крайне затруднительно. Частицы серебра обладают особенно большой подвижностью (см. стр. 16), вследствие чего окрашенные серебряные стекла легко становятся тусклыми. Поэтому серебряный желтый цвет получается почти исключительно посредством „протравления“ (см. стр. 225).

Селеновый рубин. Раствор селена в стекле придает ему своеобразную светлокрасную окраску¹. Окрашивающее вещество есть коллоидный раствор твердого раствора селенида и сульфида кадмия. По мнению Фенароли (Fenaroli), красителем является свободный селен, причем величина его частиц доходит до 40 μ . Из его исследований и исследований Френкеля (Fränkel)² следует, что калиевые стекла окрашиваются более интенсивно, чем натриевые. Фенароли относит это за счет большей вязкости, которая препятствует соединению отдельных частичек селена в массе стекла. По мнению Френкеля, повышение содержания SiO_2 усиливает окраску. Только небольшая часть прибавляемого селена коллоидно растворяется, главная же часть переходит в селениты и другие соединения. Фенароли нашел большое совпадение цвета селенового стекла с цветом водных коллоидных растворов селена, т. е. точно то же, что и в золотом рубине. Более поздние исследования, особенно рентгеновские, показали ошибочность взглядов Фенароли.

Фенароли³ приготовил также теллуrowые стекла. Они бывают двух родов: 1) стекла, изготовленные при помощи восстановительных средств и содержащие теллур в коллоидно растворенном виде; они, так же как и гидрозоль теллура, окрашены в синий и коричневый цвета, и 2) при отсутствии восстановителей получаются стекла, в которых в растворенном виде содержится полителлуриды; стекла эти, так же как и водные растворы этих теллуридов, окрашены в красный цвет. Независимо от Фенароли теллуrowый рубин был получен Федотьевым⁴ при помощи металлического теллура. Цвет — от красно-оранжевого до розового, особенно красив у калиевых стекол.

Различия рубинов. Из всех рубинов золотой рубин имеет самый сильный оттенок; медный — менее сильный; в селеновом синий оттенок совершенно отсутствует, поэтому он кажется гораздо желтее медного рубина. У него в спектре поглощения имеется просветление лишь в красной части до $\lambda = 600 \mu$. У золота имеется просветление кроме красной части в синей и фиолетовой; максимум поглощения лежит около 540 μ (в желто-зеленом). Если через золотой или медный рубин рассматривать марганцевую фиолетовую (Manganviolett) краску, то сквозь медный рубин она будет казаться черной (способ различения).

В спектре поглощения селена наблюдается просветление толь-

¹ Treadwell, Keram. Rundschau, 20, 220, 1912; Krazе, Sprechsaal, 45, 215, 227, 1912; Fenaroli, Sprechsaal, 45, 659, 1912, u. 47, 183, 203, 1914.

² Färbung des Selenglases, Dissert. Würzburg, 1920; Witt, Silikatzeitschrift, 2, 177, 1914.

³ Sprechsaal 47, 167, 1914.

⁴ Ztschr. f. anorg. Chem., 134, 99, 1924.

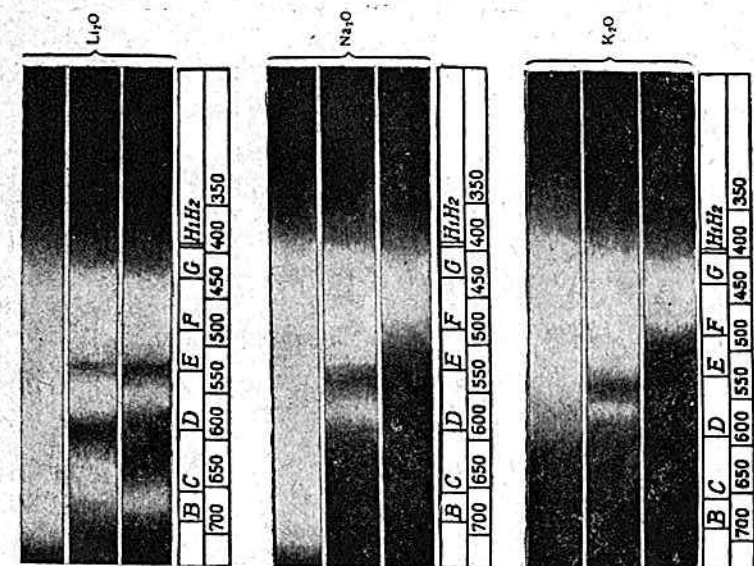


Рис. 119.

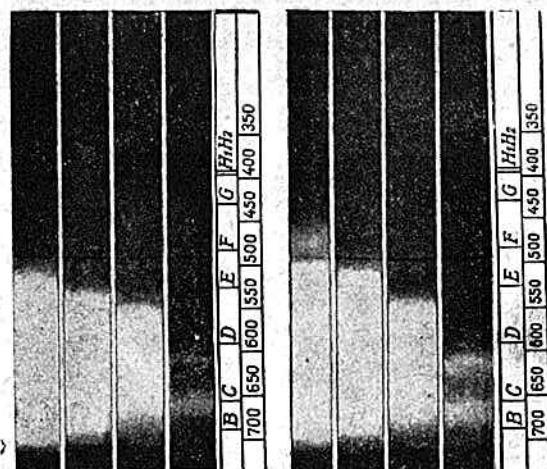


Рис. 120.

ко в желтой и красной частях. Ниже увидим, что это имеет большое значение для обеспечения при помощи селена.

Сульфид железа как средство для окраски стекла. Растворение в стекле сульфидов железа сообщает стеклу окраску от желтой до коричневой. Нередко при пользовании пихтой, содержащей сульфат, возникают нежелательные желтые и коричневые окраски вследствие восстановления сернокислого натрия в сульфид и образования после реакции с железом сернистого железа. В таком случае помогает уменьшение добавки угля. В расплавленном стекле цвет устраняется при помощи прибавления селитры и размешивания.

Эбелль¹ исследовал действие серных красок и нашел, что при прибавлении сернистых калия и натрия богатые кремнеземом щелочные стекла не окрашиваются, бедные же им окрашиваются сильно. По мнению Грисгаммера² (Grieshammer), чистая сера не растворяется стеклом. Окраски получаются только при помощи соединения с основаниями, в особенности со щелочными металлами. Сернистые соединения щелочных и щелочноземельных металлов не окрашивают стекла. FeS и MnS окрашивают в цвета от желтого через зеленовато-желтый до черного; PbS — в черный; ZnS окрашивает (с помутнением) в желтовато-белый; CdS сильно окрашивает все стекла, за исключением свинцовых, в желтый.

Окраски сернистыми соединениями³ появляются тотчас же после варки, однако после вторичного нагревания окраска усиливается. Поглощение в области выше 600 μ очень незначительно, ниже этой границы оно очень круто повышается, особенно около 500 μ . Такую же картину дают спектры поглощения стекол, окрашенных в желтый цвет углем — сверху и серой — внизу (по Федотьеву) (рис. 120). На полном поглощении коротких волн спектра основано применение в качестве желтого фильтра для фотографии сернистых стекол, главным образом стекол, окрашенных сернистым кадмием.

в) Третий способ окрашивания — протравление. Этот способ окраски по существу совпадает с описанным выше и отличается только техникой окраски. При окраске стекла посредством протравления окрашивается не вся масса стекла, а только верхний слой, благодаря тому что красящее вещество наносится на стекло и с ним прогревается. При этом красящее вещество путем «диффузии» (см. стр. 16) переходит в стекло. В качестве красящих тел служат главным образом серебро и медь, частицы которых проявляют большую подвижность даже в сплавах и других кристаллических смесях. По своей большой подвижности особенно выделяется серебро.

Серебряная протрава. Для получения желтой окраски с помощью серебра применяется почти исключительно протравление. Чтобы серебро можно

¹ Dinglers Journ., 225, 70, 168, 1877.

² Sprechsaal, 43, 153, 165, 1910.

³ Zsigmondy, Löslichkeit von Sulfiden in Glas, Dinglers Journ., 273, 29, 1889

было легче измельчить, его применяют в виде окиси или хлористого соединения, смешивая их с каким-либо веществом, которое не должно улетучиваться при температуре обжига и давать шлак со стеклом. Для этой цели применяют сильно прокаленную глину, красный глинистый железняк, окись железа и т. д., которые растирают с $\frac{1}{18}$ — $\frac{1}{15}$ части хлористого серебра или с иной солью серебра или $\frac{1}{15}$ — $\frac{1}{20}$ части окиси серебра и раствором гуммиарабика в жидкую пасту. Пасту наносят на стекло, высушивают и обжигают. Затем слой счищают и смывают водой. В стекло входит только очень незначительная часть серебра; остаток его может быть вновь получен из смывого слоя. Чем выше температура обжига, тем быстрее происходит диффузия серебра и тем темнее окраска при одинаковой продолжительности обжига. Калиевые стекла дают более чистые, натриевые — более коричневатые тона. Жигмонди¹ показал, что при погружении стекла в сплав фосфорных солей, содержащий ляпис, процесс протравливания можно наблюдать непосредственно. Можно наблюдать также способность серебра диффундировать в стекло при измерении температуры с помощью пары серебро-константан, когда для защиты ее употребляются тонкие трубочки из обыкновенного тюрингенского стекла; в этом случае после нагревания элементов до 400—500° горячий конец трубки, прикасавшийся к серебру, окрашивается в желтый цвет. Серебро диффундирует в стекло даже из жидкости, как например азотной кислоты. Это можно наблюдать при определении галоидов в бомбе. Органическое, следовательно восстанавливающее, вещество нагревается в закрытой трубке вместе с азотнокислым серебром до 200—300°. При этом стеклянная трубка в том месте, где она покрыта содержащей серебро кислотой, часто окрашивается в цвета от желто-серого до коричнево-красного. Этот опыт, произведшийся в бомбе, максимальная температура которой равнялась 300°, показывает, при какой низкой температуре уже происходит энергичное движение частиц в стекле.

Протравление медью производится так же, как и протравление серебром. Окись меди или медная соль растирается с каким-нибудь тугоплавким веществом, накладывается на поверхность стекла и обжигается. Желаемый цвет медного рубина лишь в редких случаях появляется тотчас же; обычно необходимо нагревать несколько раз. В общем необходим трехкратный обжиг: первый — после наложения массы, второй, восстанавливающий, — для получения меди из CuO и третий, без особых предосторожностей, — для развития краски. Действие третьего обжига соответствует „наведению окраски“ в массе, окрашиваемой медным рубином. Вследствие меньшей подвижности меди она диффундирует в стекло не так глубоко, как серебро. Протравление медью охватывает только самый минимальный слой. Техника красной протравы хорошо известна по стеклам Эгерманна. Красная протрава основана также на диффузии частиц меди. Эта окраска всегда наблюдается в трубках для сжигания, в которых медь диффундирует в стекло из загруженной окиси меди. Я находил, что в колбах Кьельдаля после продолжительного их употребления дно бывало окрашено медным рубином под влиянием лежавших на нем медных сеток.

Гейдвейлер и Клопперманн доказали существование диффузии ионов металлов из расплавленных солей внутрь стекла (см. „Диффузия“, стр. 16, и „Электролиз“, стр. 230).

Следует отметить, что этот способ окраски — протравление (Beizen) часто

¹ Zsigmondy, Gelbfärben des Glases durch Lastern, Sprechsaal, 1039, 1895; Dingers Journ., 306, 91, 1897; Springer, Sprechsaal, 54, 212—213, 226—227, 1921.

называют глазурированием (Lasur) и травлением (Ätze). Термин „травление“ кажется мне совершенно неподходящим. При травлении подразумевается потеря вещества с предмета, который травится (матовое травление, блестящее травление, полировка кислотой). Глазурированием называется в живописи и обработке дерева нанесение прозрачного слоя краски, не проникающего внутрь окрашиваемого предмета. Такие прозрачные краски употребляются и для украшения стекла. Только этот процесс подходит под определение „глазурирование“. Слово „протравление“ (Beizen) в некоторых случаях своего употребления имеет смысл травления, растворения, например протравление кож с целью удаления волос. Преобладающее же его значение, как впрочем и при протравлении кож,—проникание какого-нибудь вещества в протравливаемую вещь, соединение протравливающего вещества с протравливаемым предметом, как при протравлении дерева или тканей для дальнейшего окрашивания. Мы видели, что только что описанный способ окраски состоит в том, что красящее вещество на самом деле проникает в стекло, которое обычно кажется нам непроницаемым. Поэтому термины „протравление“, „протрава“ как нельзя более соответствуют протекающему процессу. В силу высказанных соображений я примыкаю к Стреблову¹ и Пазауреку², употребляющим термин „протравление“ в противоположность Гольбауму³, который пользуется термином „травление“. Это обозначение будет употребляться и в соответствующих главах о техническом применении этого метода.

ПОГЛОЩЕНИЕ В НЕВИДИМОЙ ЧАСТИ СПЕКТРА

а) Прозрачность для ультрафиолетовых лучей. Кроме лучей, воспринимаемых глазом как свет, существуют еще лучи меньшей длины волны (менее 400 μ). В спектре они находятся далее фиолетового, почему и называются ультрафиолетовыми лучами. Они действуют очень сильно на фотографическую пластинку и вообще отличаются очень сильным химическим действием, например целительно действуют при болезнях кожи. Обыкновенные стекла их сильно поглощают. Но были найдены стекла, очень прозрачные для ультрафиолетовых лучей. Особенно прозрачно для ультрафиолетовых лучей кварцевое стекло. Понятно его значение для фотографических объективов, для фотографирования слабосветящихся астрономических объектов и для производства ламп, испускающих большое количество ультрафиолетового света [увиолетовые лампы (Uviolampen) Шотта, кварцевые ртутные дуговые лампы Гереуса].

Для всех стекол однако мы имеем границу, дальше которой не пропускаются лучи меньшей длины волны⁴.

¹ Herstellung usw. des Hohlglases, Wien, 219, 1910.

² Schmuck des Glases, Leipzig, 143, 1920.

³ Gläser der Empire u. Biedermeierzeit, Leipzig, 1923.

⁴ Обыкновенные оконные стекла полностью поглощают ультрафиолетовые лучи с длиной волны менее 3100 Å (ангстрем) и в значительной степени пропускают их при длине волны 3100—4000 Å — до 85%. Чем зеленее стекло, тем меньше пропускает оно ультрафиолетовые лучи. См.: The ultraviolet spectral transmission of various new glasses and window glass substitutes, used in therapy W. W. Coblentz (Bureau of Stand, 235, 14, 9, 1927. (Прим. перев.)

Кремнекислота и борная кислота в стекловидном состоянии очень прозрачны для ультрафиолетовых лучей. Кварцевое стекло вполне пропускает лучи длиной до 200 μ и почти не пропускает лучей длиной ниже 180 μ . Большая прозрачность кварцевого стекла для ультрафиолетовых лучей обуславливает применение его для ртутных дуговых ламп. Циммер¹ исследовал влияние отдельных окислов на прозрачность для ультрафиолетовых лучей. V_2O_5 в слое 3 мм пропускает лучи до 183 μ . Все основания отодвигают границу прозрачности в сторону волн большей длины; сильнее всего действует спинел, затем следует цинк, далее барий. Натрий действует сильнее калия. Исследования Циммера имеют особенное значение потому, что на основании собранных таким образом сведений ему удалось создать стекла (кроны и флинты) с большой прозрачностью для ультрафиолетовых лучей, нашедших применение в астрономической фотографии. Граница прозрачности подобных U—V-крон для толщины слоя 10 мм находится около 327 μ и, при 5,4 мм—292 μ . Фрич (Pritch) и Линдеманн² выплавляли стекла из серной кислоты, фтористого кальция и глинозема, слабо поглощающие ультрафиолетовые лучи. К стеклу, пропускающему ультрафиолетовые лучи, относится американский патент Линдемманна (патент США 8704, 1907 г.).

Для большого количества оптически важных стекол Крюсс³ (H. M. Krüss) очень точно определил прозрачность в области спектра в 425 — 309 μ .

В последние годы выяснилось, что прозрачность в ультрафиолетовой части спектра зависит главным образом от отсутствия соединений окиси железа, ванадия, свинца, марганца и некоторых других окислов. Обыкновенные оконные стекла, не содержащие окислов железа, являются стеклами, прозрачными для ультрафиолетовых лучей. Задача получения увиолевого стекла таким образом сводится к получению сырья для изготовления стекла, не содержащего железа. Следует выделить еще фосфорные увиолевые стекла Корнинга, а также стекла, богатые борным ангидридом.

На практике существует и противоположная потребность—устранение ультрафиолетовых лучей при помощи фильтра, так как ультрафиолетовая часть света очень вредна для глаз. По мнению Эккерта⁴, для обыкновенных очковых стекол граница прозрачности лежит около 320 μ . Поэтому были составлены стекла, сильно поглощающие ультрафиолетовые лучи. Для этой цели применяются стекла, окрашенные чернью. Оптический завод Зендлингера производит стекло под названием „Sinuval-Glas“, которое незаметно подкрашено в видимой части спектра и поглощает все лучи от 378 μ . Флинт Шотта № 0198 должен действовать подобным же образом, точно так же и все тяжелые флинты. Желто-зеленые стекла „эфос“ (Euphos) и „галлауер“ (Hallauer-Glas) очень хорошо поглощают ультрафиолетовые лучи, но поглощают также и значительную часть видимого света.

б) Прозрачность в инфракрасной части спектра. Лучи, длина волн которых превышает длину волн видимых красных лучей, называются инфракрасными лучами. Прозрачность в этой части спектра мало исследована. Для целого ряда

¹ Physikal. Ztschr., 4, 751, 1903; 8, 611, 1907.

² Там же, 8, 513, 1907.

³ Ztschr. f. Instrumentenkunde, 23, 197, 229, 1903.

⁴ См. также работу проф. И. И. Китаягородского с сотрудниками „Крашение и глушение стекла“.

⁵ В цитированной на стр. 66 монографии, стр. 149. Там же приведена литература об очковых стеклах для защиты от излучения, например: Crookes, Phil. Trans., 241, 1914.

шоттовских стекол в области от 0,7 до 3 μ Рубенс¹ (Rubens) нашел очень незначительное, в общем слабо уменьшающееся с возрастанием длины волны поглощение, мало различающееся в стеклах различных составов. Не разбивая по длинам волн, Жигмонди² измерил суммарное поглощение всех тепловых лучей, пропускаемых горелкой Арганда, и нашел, что при толщине стекла в 7,5 мм прозрачность колебалась в стеклах различного состава между 59 и 68%. Прозрачность очень сильно понижается от содержания окиси железа. 1% FeO уменьшает прозрачность пластинки толщиной в 8,5 мм от 60 до 0,76%; 2% FeO уменьшают прозрачность до нуля.

Резкое понижение прозрачности в инфракрасной части спектра вызывает также введение в стекло окислов никеля, кобальта и меди. Прибавление окиси никеля вызывает поглощение энергии в интервале от 1 до 4,5 μ , в то время как окрашивание стекла кобальтом вызывает максимум поглощения от 1 до 2 μ ; окрашивание стекла окисью меди срезает коротковолновую часть до 2 μ .

Поглощение инфракрасных лучей имеет большое практическое значение при производстве абажуров для ламп для письменных столов, конторских и тому подобных ламп.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ЦВЕТА. ОБЕСЦВЕЧИВАНИЕ ПУТЕМ СЛОЖЕНИЯ

Как мы видели (см. стр. 204), белый цвет составляется из бесчисленных отдельных цветов. Но для того чтобы получить «белый» цвет, не требуется смешения всех оттенков спектра. При помощи вращающегося диска с разными цветными полями можно показать, что для получения «белого» цвета достаточно небольшого количества правильно подобранных цветов. Простые цвета этого рода — крапный, зеленый, оранжевый — мы называем основными цветами. При правильном выборе даже два цвета могут дать белый. Дополняющие друг друга парные цвета: желтый и индиго, красный и сине-зеленый, оранжевый и синий (Zyanblau), зеленовато-желтый и фиолетовый мы назовем дополнительными цветами.

Если представить себе два стекла, окрашенных в парные дополнительные цвета, например красное и сине-зеленое стекла, то их смешение даст белое стекло. Это смешение имело бы следствием обесцвечивание сине-зеленого стекла при помощи красного. Здесь объяснение действия обесцвечивающих средств иное, чем то, которое мы дали на стр. 216. Описывавшееся там действие рассматривалось как взаимное поглощение, уничтожение цвета, связанное с образованием светлосерого цвета. Здесь от соединения дополнительных цветов получаются белые тона. Обесцвечивание, которое действовало бы путем сложения и не было сопряжено с потерей света или же было сопряжено с очень незначительной потерей, следовало бы считать более совершенным в оптическом отношении.

Приведенные на стр. 216 кривые поглощения окрашенных железом и марганцем стекол своей симметричностью указывают

¹ Anal. d. Phys., 45, 283, 1892.

² Dinglers Journ., 287, 17, 1893; 289, 287, 1893; Ztschr. f. angew. Chem., 276, 1893, Annal. d. Phys. 49, 535, 1893.

на то, что давно известное обесцвечивание перекисью марганца действует «путем вычитания». Способ действия других обесцвечивающих средств недостаточно ясен, и можно повидимому считать, что при обесцвечивании селеном¹ преобладает действие сложения². Спектр поглощения селеновых стекол дает ясное просветление только в желтой и красной частях спектра и при сравнении с кривыми стекол, содержащих железо, дает настолько отличную кривую, что объяснить обесцвечивание путем взаимного поглощения невозможно. Поэтому следует допустить, что красный цвет селена является дополнительным цветом для зеленого цвета железа; они дополняют друг друга до белого, и полученное таким путем обесцвеченное стекло поглощает мало света. Это подтверждается тем наблюдением, что стекла, сплавленные с селеном, отличаются чистотой и блеском, какого не достигается с помощью других обесцвечивающих средств. Все же обесцвечивание при помощи селена затруднительно, потому что желаемый оттенок, а в связи с этим потребное для обесцвечивания количество красящего вещества, зависит от температуры печи. Если варка производилась при низкой температуре, то при одинаковом количестве селена стекло принимает слабый розоватый оттенок.

Обесцвечивание посредством окиси никеля по своим техническим качествам, а также и в оптическом отношении находится между перекисью марганца и селеном. Если судить по кривой поглощения, то здесь имеет место больше взаимное погашение, чем действие дополнительного цвета. Поэтому обесцвеченное окисью никеля стекло кажется „серым“, не таким блестящим, как стекло, обесцвеченное селеном.

Кроме уже упомянутых следует еще назвать более новый способ обесцвечивания редкими землями³, главным образом отбросами при производстве газокальциевых стекол. Наиболее сильно действующими веществами являются окрашенные в красный цвет соли неодима, к которым может быть примешано кроме соединений эрбия еще немного соединений празеодима и церия.

11. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Стекло является проводником электричества второго рода, т. е. прохождение тока через стекло связано с движением составных частей стекла. Проводимость стекла имеет электролитический характер. При обыкновенной температуре проводимость необычайно мала—мала настолько, что технически вырабатываемые стекла на практике применяются как непроводники. Это свойство имеет большое практическое значение: на нем основано применение стекол в качестве изоляторов. Но следует заметить, что при токах очень сильного напряжения проводимость стекла становится значительной, и оно уже не может служить в

¹ Германский пат. 63553, 78565 и 88615.

² Возможность получения обесцвечивания по способу сложения в настоящее время подвергается сомнению. (О. Б.)

³ Drossbach, германский пат. 103441.

качестве изолятора. Кроме того вследствие конденсации влаги на поверхности (см. стр. 128) может наступить разряд по поверхности, что понижает изолирующую способность. Этот недостаток сказывается тем сильнее, чем легче стекла выщелачиваются¹.

С повышением температуры подвижность частиц становится все больше и больше. Под влиянием электрического напряжения происходит перенос ионов металла, особенно ионов натрия и калия. Проводимость стекла заметна уже при 200°². Это явление имеет двойное значение: с одной стороны, оно ограничивает применение стекла в качестве изоляционного средства, с другой стороны, явления, связанные с изучением электролиза стекла, представляются существенным вспомогательным средством для выяснения химического состояния стекла, главным образом его ионизации. Поэтому данному вопросу посвящено большое число экспериментальных работ. Если, несмотря на это, он полностью не разрешен, то это зависит от того, что при исследовании для большей полноты брались слишком сложные смеси («растворы») технически выработанных ходовых стекол и даже особо сложные по составу стекла, употребляющиеся для оптических целей.

Если наполненную ртутью пробирку опустить в ртуть так, чтобы стекло и снаружи и изнутри было окружено ртутью, все это нагреть до 300°, подвести в ту и другую ртуть провода и включить ток, то ион натрия будет переходить из стекла в ртуть, служащую отрицательным полюсом, и здесь останется растворенным в виде «амальгамы». Через некоторое время (уже через час) ток сильно уменьшится, так как на поверхности стекла, прилегающей к ртути, являющейся положительным полюсом (анодом), вследствие обеднения натрием образуется непрозрачный плохо проводящий слой кремнекислоты. Если в качестве анода употребить амальгаму натрия, то стекло останется чистым, так как натрий переходит со стороны анода в стекло и выходит из него со стороны катода³. Таким образом здесь протекают процессы, известные из электролиза растворов и сплавов солей, оснований и кислот.

Введение ионов металла в стекло посредством амальгамы не ограничивается исключительно натрием. Тегетмейер⁴ (Tegetmeier) ввел также ион лития в то время как попытки введения K, Ca, Mg, Al, Zn, Sn, Bi и Au не удались, Гюнтер Шульце⁵ (Günther Schulze) показал, что при чистой ртути ион Hg переходит на анод, что ускользнуло от Варбурга и др.

Гейдвейлер и Клопперманн⁶ для введения катиона пользовались сплавными солями, частью даже смешанными с селитрой. Таким путем они могли заставить диффундировать в стекло большое количество ионов металла (Na, K, Ba, Pb, Fe и Ag). При вторичном нагревании после диффузии меди и серебра появлялись окраски, соответствовавшие окраске, получающейся при помощи коллоидных растворов. Это важно для понимания процесса протравки стекла, на что уже было нами указано (см. стр. 225).

¹ Kohlrausch, Ber. d. d. chem. Ges., 26, 8002, 1893.

² Beetz, Annal. d. Phys., Jubelband., 23, 1874.

³ Warburg, Ber. d. d. chem. Ges., 17, 193, 1884.

⁴ Annal. d. Phys., 41, 18, 1890.

⁵ Annal. d. Phys., (4), 37, 435, 1912.

⁶ Там же (4), 32, 739, 1910; Sprechsaal, 42, 403, 416, 1909.

Непосредственно из чистых металлических анодов Гюатер Шульце¹ ввел в стекло катионы. Его результаты подтверждают различную подвижность ионов, которая могла бы играть роль при образовании окраски во время програвки.

Более сильная проводимость, или менее значительное сопротивление, соответствует большей подвижности. Литий и серебро уменьшают сопротивление стекла; калий, железо и медь немного увеличивают его; кадмий, ртуть, свинец, висмут и олово очень сильно повышают его.

Одним из главных отличительных признаков электролиза является то, что при прохождении известного количества электричества переносится известное количество вещества, пропорциональное эквивалентному весу. Так 96 500 кулонов выделяют на катоде 1 г водорода, 23 г натрия, 63,6 г меди и 107,9 г серебра (закон Фарадея). Леблан (Leblan) и Кершбаум (Kerschbaum)² нашли, что в стекле количество натрия, выделяющегося на катоде при 250—390°, вполне согласуется с этим законом. Для абсолютной скорости ионов натрия было получено 10^{-8} см. сек⁻¹ вольт⁻¹. Из образующихся от электрической диссоциации ионов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 = 2\text{Na}^+ + \text{SiO}_3^{2-}$ движется только ион натрия. Но посредством электролиза из стекла может быть удалено не все количество натрия. Приблизительно $\frac{1}{5}$ часть его будет оставаться в образующемся от увода натрия очень плохо проводящем остатке, состоящем из SiO_2 и из излишней кремнекислоты. Переход Hg на анод, благодаря которому становится более понятным этот процесс, был недосмотрен Лебланом и Кершбаумом. Небольшая подвижность анионов подтверждается в новых опытах по диффузии Брауне. Он нашел, что S и Se движутся по сравнению с Ag, Au и Cu невероятно медленно.

Р. Амбронн³ (Ambrohn) употреблял для своих опытов особые пробные стекла ($x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{CaO} \cdot z\text{SiO}_2$) с систематически изменявшимся составом. Он нашел, что диссоциирует не все количество находящегося в стекле натрия и кальция. Из 100 атомов составных частей стекла в общей сложности 10 атомов натрия и кальция остаются в электрическом поле неподвижными, причем натрий и кальций могут вполне заменять друг друга.

Зависимость проводимости от температуры следует показательному закону. По Рашу (Rasch) и Хинрихсену⁴ (Hinrichsen) удельное сопротивление стекла:

$$W = \frac{\nu}{T} + c,$$

где T — абсолютная температура, ν и c — зависящие от состава стекла постоянные.

Этот закон⁵ также свидетельствует об электролитическом характере электропроводимости стекла.

¹ Loc. cit.

² Ztschr. f. Phys. Chem., 72, 468, 1910.

³ Phys. Ztschr., 14, 112, 1913; Annal. d. Phys., 58, 139, 1919.

⁴ Z. f. Elektrochemie, 14, 41, 1908.

⁵ См. также Königsberger, Z. f. Elektrochemie, 15, 97, 1909; Ambrohn, loc. cit.

Из закона Раша и Хинрихсена следует быстрое нарастание проводимости при повышении температуры. Особенно сильный рост проводимости наблюдается при потере стеклом хрупкости вблизи температуры размягчения. Изменение проводимости с температурой зависит главным образом от уменьшения вязкости.

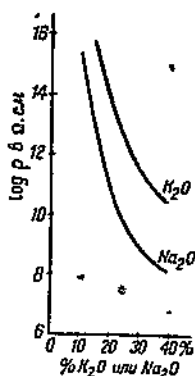


Рис. 121

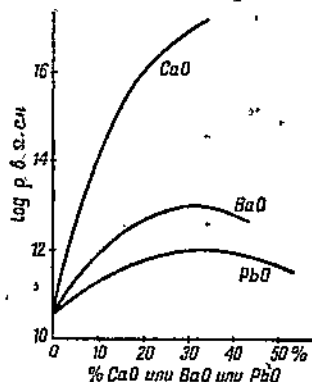


Рис. 122

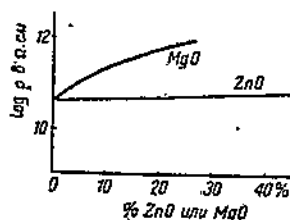


Рис. 123

Конечно имеет значение также и изменение в степени диссоциации силикатов, но последнее влияние незначительно. Электропроводность расплавленного стекла в зависимости от состава изучали для системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ Ботвинкин и Охотин¹. Необходимо отметить наличие резко отграниченной области на диаграмме проводимости, отвечающей высококальциевым стеклам. При высоких температурах (1350—1450°) наступает распад сложных молекул на простейшие силикаты, что вызывает на-

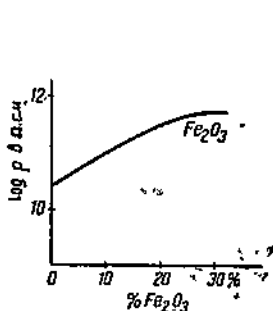


Рис. 124

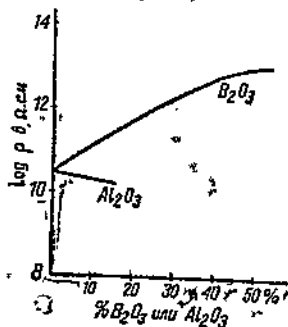


Рис. 125

ступление постоянной проводимости. Предельная проводимость для натриево-кальциевых стекол близка к значению 0,250 обратного ома на 1 см. Влияние различных окислов на электропроводность при замещении ими кремнекислоты стекла изучали Гельпоф и Томас.

На рис. 121—125 приведены кривые, характеризующие влия-

¹ Новейшие работы по физико-химии стекла, Гизлегпром, 1936.

ние различных окислов на удельное сопротивление стекла. Из рис. 121 мы видим чрезвычайно сильное понижение сопротивления стекла при увеличении содержания окисей калия или натрия. Из этого же рисунка следует, что натриевые стекла значительно хуже калиевых в качестве изоляторов. На рис. 122 представлены кривые, характеризующие влияние окисей кальция, бария и свинца. Введение в стекло любого из этих окислов улучшает свойства стекла, причем максимальное улучшение стекла мы получаем при введении окиси кальция. Из рис. 123 видно, что замена кремнекислоты окисью цинка не изменяет свойств стекла, в то время как введение окиси магния повышает его сопротивление.

Введение в стекло борного ангидрида и окиси железа повышает электросопротивление стекла, окись же алюминия снижает его изоляционные свойства (рис. 124 и 125). Весьма важно отметить, что кроме проводимости массы стекла очень большое значение имеет проводимость его поверхностного слоя. Последняя связана главным образом с химической устойчивостью стекла. В качестве примера хорошего изоляторного стекла можно привести стекло «пирекс», отличающееся большой стойкостью к выветриванию.

об 59769.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Введение	6
I. Нормальное плавление и отвердевание	
1. Химически однородное вещество	9
2. Понижение температуры плавления и температуры кристаллизации под влиянием примесей	13
3. Смеси. Понятие о твердом растворе. Смешанный кристалл	16
4. Затвердевание смесей, образованных двумя компонентами, выделяющимися при кристаллизации в чистом виде. Эвтектика	19
5. Системы из двух компонентов, дающие при кристаллизации твердые растворы. Смешанные кристаллы	28
6. Системы из трех компонентов	33
7. Полиморфизм и точка превращения	38
II. Кристаллизация и стеклообразное затвердевание	
Образование стекла и расстекловывание	
1. Скорость кристаллизации	46
2. Склонность к самопроизвольной кристаллизации	48
3. Вязкость	49
4. Поведение стекла при нагревании. Расстекловывание	51
5. Явления расстекловывания на практике	54
III. Свойства стекол и их зависимость от состава	
1. Распознавание сортов стекол	66
2. Постоянство стеклообразного состояния	69
3. Вязкость	79
4. Поверхностное натяжение	98
5. Устойчивость и постоянство в отношении хода воздействий	104
6. Специфическое действие некоторых реагентов. Травление стекла и кислотная полировка	162
7. Действие света	164
8. Механические свойства	165
9. Термические свойства	183
10. Оптические свойства	200
11. Электрические свойства	230

Редактор *А. Сергеевская*
Технич. ред. *И. Стрелецкий*

* *

Сдано в производ. 13/II 1938 г.
Подписано к печ. 17/IV 1938 г.
Бумага 60 × 92¹/₁₆. 14³/₄ п. л.
+ 6 вкл. ³/₄ п. л. У. а. л. 14,6
Знаков в печ. листе 48 тыс.
Гизлегпром № 3307
Индекс С 1. Заказ тип. № 856
Тир. 3500 экз.

* *

Уполномоч. Главлита Б-22648

* *

17-я ф-ка нац. книги ОГИЗ'а
РСФСР треста «Полиграфкни-
га», Москва, Шлязовая наб., 10



Цена 6 руб.
Переплет 1 р. 60 к.

1938

0-162001-155031-
RLST



0000000069542