

М-1277

666

В 18

В. В. ВАРТИН

**ПРОИЗВОДСТВО
ЦВЕТНОГО
СТЕКЛА**

025087

310 9/9 +

87-1254

В. В. ВАРГИН

КОНТРОЛЬНЫЙ
ЭКЗЕМПЛЯР

Д Е П

ПРОИЗВОДСТВО ЦВЕТНОГО СТЕКЛА

Под редакцией
акад. И. В. ГРЕБЕНЩИКОВА

Республіканська
наукова-технічна
бібліотека

Республіканське
науково-технічне
видавництво

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
МОСКВА 1940 ЛЕНИНГРАД

155020

49.97.15

В книге описывается окрасивание различными красителями и глушение стекла, а также варка и разделка цветных и глухих стекол и светофильтров. Наряду с описанием производства цветных и глухих стекол дается описание сырья и материалов, применяемых для окраски и глушения, и выясняется влияние различных факторов на окраску стекла. Предварительно приводятся основные сведения по фотометрии и колориметрии, методы измерения поглощения и рассеяния света, методы цветовых измерений. Книга предназначена для инженерно-технических работников стекольной промышленности.

Редактор А. С. Гордон
Техн. редактор Е. Б. Бердникова
Корректор Д. Г. Лозинская

Сдано в набор 5/1 1940 г. Подписано к печати 3/IX 1940 г.
Печ. листов 17^{1/2}, Учетно-авт. листов 22,5^{1/2}. Бум. листов 8^{1/2}.
Форм. бум. 60×92^{1/16}. Тираж 1500. Индекс 5. Гизаргпром № 4368.
М-3176. Заказ № 133.

Цена 10 руб. 15 коп., переплет 2 руб. 50 коп.

Типография Лениздата № 1 им. Володарского, Ленинград,
Фонтанка, 57.

ОТ РЕДАКТОРА

Предлагаемая советскому читателю книга В. В. Варгина „Производство цветного стекла“ по своему содержанию имеет ряд достоинств. Она освещает достаточно подробно вопросы цветоведения, дает описание приборов и методов для измерения и характеристики цвета, а также описание различных красителей стекла и условий их применения. Подобной книги в мировой литературе до настоящего времени еще не существует.

В последнее время цветное стекло перестало быть материалом только для художественных изделий. Наибольшее его количество идет на изготовление светофильтров для разнообразных приборов, применяемых на транспорте, в военном деле, для оптических и фототехнических измерений и в фотографической промышленности. Предъявляемые к цветному стеклу требования стали во многих случаях весьма строгими и разнообразными в зависимости от их назначения, и изготовление цветного стекла требует от руководителей цехов более широких и разнообразных знаний в области физики и химии.

Книга В. В. Варгина в значительной степени удовлетворяет этим требованиям, являясь хорошим руководством как для практических, так и для учебных целей. Автором использована почти вся имеющаяся по цветному стеклу журнальная иностранная и русская литература и, что особенно ценно, его личный заводский опыт и обширный, частично еще неопубликованный экспериментальный материал, накопленный им лично и его учениками в течение многих лет исследовательской работы.

Многие главы, как например о селеновом рубине, медном рубине, об окраске железом, о поглощении фосфорнокислых стекол, насыщены собственным экспериментальным материалом, делающим понятными результаты работ других авторов и выясняющим сущность самого процесса окраски.

Автор, излагая применение различных красителей, не настаивает на применении строго определенной рецептуры, указывая лишь влияние отдельных составляющих на характер изменения поглощения света. В ряде случаев он рекомендует составы, лично им проверенные и проработанные в производственных условиях. При описании технологических методов производства автор обращает внимание читателя на необходимость соблюдения ряда условий, от которых зависит успех работы.

Книга написана для инженерно-технического персонала и требует от читателя знаний по физике, математике и химии.

Академик И. В. ГРЕБЕНЩИКОВ

Производством цветного стекла занимается ряд заводов, причем в последнее время, наряду с декоративным стеклом, особенно развивается производство технического цветного стекла, к которому предъявляют вполне определенные, часто очень высокие требования в отношении спектральных свойств.

С обслуживанием этой отрасли стекольной промышленности литературой дело обстоит, однако, совершенно неблагоприятно. При наличии большого количества экспериментальных работ по окраске стекла, разбросанных по множеству, иногда трудно доступных, журналов — до сих пор нет обобщающего руководства, которое позволило бы производственному быстро ориентироваться в этом вопросе.

В общих руководствах по стеклоделанию по вопросам окраски стекла даются лишь самые общие указания. Из книг, специально посвященных окраске стекла, на русском языке имеются: книга И. И. Китайгородского „Крашение и глушение стекла“, являющаяся сборником исследовательских работ Института стекла и не предназначенная служить руководством, а также написанная нами небольшая книга „Цветное стекло, его изготовление и свойства“, рассчитанная на рабочего-стекольщика. На иностранных языках имеется лишь несколько книг чисто рецептурного характера.

Ввиду изложенного мы ставили себе целью собрать и систематизировать в возможно кратком изложении все наиболее существенное, что в настоящее время известно в области окраски стекла.

Так как фотометрия и колориметрия мало знакомы химикам-стекольщикам, хотя они совершенно необходимы для лиц, занимающихся вопросами окраски, мы сочли необходимым дать сведения по фотометрии и колориметрии, а также по методам, применяемым для исследования цветных и глухих стекол.

Собственно окраску стекла мы считали целесообразным рассмотреть как по отдельным красителям, предпослав этому разделу краткое теоретическое рассмотрение поглощения света с физико-химической точки зрения, так и по отдельным типам цветных стекол, получаемых часто с помощью нескольких красителей. Общие вопросы технологии стекла (сырые материалы, варка, выработка) затрагиваются в книге лишь постольку, поскольку они представляют специфические особенности в производстве цветного стекла.

Книга рассчитана на квалифицированный инженерно-технический персонал стекольных заводов, студентов старших курсов и научных работников, специализирующихся в данной области.

Редактирование книги любезно взял на себя акад. И. В. Гребенщиков, Глава I просмотрена проф. М. М. Гуревичем, глава II — проф. А. И. Тудоровским. Раздел о поглощении света в связи со строением материи (в главе III — поглощение и испускание света, стр. 65—73) написан для этой книги физиком И. И. Гребенщиковым. Выражаю названным лицам за их содействие свою благодарность.

ГЛАВА ПЕРВАЯ

ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ ПО ФОТОМЕТРИИ И КОЛОРИМЕТРИИ

1. Лучистая энергия

Лучистую энергию рассматривают как энергию электромагнитных волн, которые характеризуются периодом колебаний T . Изученные периоды колебаний охватывают область от нескольких сотых долей секунд до $2 \cdot 10^{-20}$ сек. Электромагнитные волны с периодами порядка от 10^{-4} до 10^{-11} называются электрическими или герцевскими волнами, от 10^{-12} до $2,5 \cdot 10^{-15}$ — инфракрасными, от $2,5 \cdot 10^{-15}$ до $1,3 \cdot 10^{-15}$ — световыми, от $1,3 \cdot 10^{-15}$ до $6 \cdot 10^{-17}$ — ультрафиолетовыми и от $4 \cdot 10^{-18}$ до $2 \cdot 10^{-20}$ — рентгеновскими.

Часто колебания характеризуют вместо периода длиной волны λ , которая связана с периодом по формуле:

$$\lambda = cT,$$

где c — скорость распространения электромагнитных волн в пустоте. Эта скорость не зависит от периода и для всех электромагнитных волн $c = 3 \cdot 10^{10}$ см/сек. В материальных же средах скорость c зависит от природы среды и различна для различных длин волн.

Длины волн электромагнитных колебаний бывают от 30 км до $1,5 \cdot 10^{-9}$ мм. Световые колебания заключены в узкие пределы с длинами волн от 0,00038 до 0,00075 мм. Длину световых волн принято выражать в микронах ($\mu = 0,001$ мм), в миллимикронах ($m\mu = 0,000\,001$ мм) или ангстремах ($\text{Å} = 0,0000001$ мм).

Нормальный глаз человека воспринимает колебания с длинами волн от 380 до 750 $m\mu$ (3800—7500 Å), получая впечатления различных цветов.

Пределы восприятия неточны и у различных лиц различны, причем бывают отклонения в ту и другую сторону. Спектральные цвета переходят друг в друга постепенно без резких границ. Весь видимый спектр нормальным глазом воспринимается примерно следующим образом:

Длины волн в м μ	Цвет
750—620	Красный
620—590	Оранжевый
590—560	Желтый
560—530	Желто-зеленый
530—500	Зеленый
500—480	Сине-зеленый
480—440	Синий
440—380	Фиолетовый

2. Температурное излучение

Свет можно получить различными способами. Большая часть современных источников света относится, однако, к числу термических, в которых световая энергия получается путем нагревания тел до высокой температуры. При температурном излучении пары и газы, с одной стороны, и твердые и жидкие тела, с другой, ведут себя различно. Газы излучают волны некоторых определенных периодов или групп колебаний. Если разложить излучаемый газами свет при помощи призм, то получатся прерывистые спектры, состоящие из ряда отдельных тонких линий, или более широких линий, или целых полос. Нагретые твердые и жидкие тела излучают колебания со всеми периодами, т. е. спектры излучения таких тел непрерывны.

До настоящего времени не удалось найти точных законов, пригодных для любого излучающего при высокой температуре тела, и приходится ограничиваться законами для так называемого „абсолютно черного тела“. Если на тело падает свет и полностью в нем поглощается, не отражаясь и не проходя сквозь него, то такое тело является черным. Абсолютно черное тело „черно“ не только для световых колебаний, но и для всего ряда электромагнитных волн.

Для абсолютно черного тела Планком была выведена формула, устанавливающая зависимость излучения от абсолютной температуры. При температурах до 600° излучение в видимой части спектра практически отсутствует, а лежит в инфракрасной части спектра. По мере повышения абсолютной температуры T максимум излучаемого потока чрезвычайно быстро увеличивается и одновременно перемещается от больших длин волн к малым. Увеличение максимума излучения идет чрезвычайно быстро (пропорционально пятой степени абсолютной температуры), и для графического изображения его зависимости от температуры приходится пользоваться логарифмическим масштабом.

На рис. 1 показаны спектральные кривые излучения абсолютно черного тела при различных температурах. Из кривых видно, что максимум излучения до температур около 400° лежит в инфракрасной части спектра, а при дальнейшем повышении температуры переходит в видимую часть. Выше 6000° максимум выходит за пределы видимого спектра в ультрафиолетовую область. При повышении температуры от 1000 до 2000° мощность излучения для $\lambda = 400$ м μ увеличивается в сто миллионов (10^8) раз, а для $\lambda = 750$ м μ в 10000 раз (10^4). При дальнейшем увеличении температуры различие между фио-

детовым и красным излучениями сглаживается, при температуре около 4000° становится малым, а при 6000° фиолетовые лучи оказываются интенсивнее красных.

Благодаря различному спектральному распределению излучения, термические источники света при различных температурах имеют различный цвет. Источники с низкой температурой имеют красный цвет, по мере повышения температуры цвет переходит последовательно в оранжевый, желтый, белый и, наконец, в голубой. Любой термический источник может быть охарактеризован, поэтому, его „цветовой температурой“, причем последней называют ту температуру абсолютно черного тела, при которой оно испускает излучение того же цвета, что и данный источник. Цветовую температуру принято выражать в градусах абсолютной шкалы Кельвина ($^\circ\text{K}$).

Цветовая температура обычно несколько отличается от истинной температуры тела.

Источник света, у которого излучения для любой длины волны видимого спектра имеют одинаковую интенсивность, называется „равноэнергетическим“. Излучение такого источника света принято за эталон белого цвета. Излучение, близкое к равноэнергетическому, дают источники с цветовой температурой $= 5000^\circ\text{K}$.

В настоящее время для цветовых измерений Международной осветительной комиссией (МОК) приняты три стандартных источника света, обозначаемые буквами *A*, *B* и *C*. Цветовые температуры этих источников света равны соответственно 2848° , 4800° и 6500°K . Источник света *A* представляет собой газополную лампу накаливания с вольфрамовой нитью и выбран, как наиболее часто применяемый источник света, в лабораторной практике (вольфрамовая нить в лампах накаливания имеет температуру $2400\text{—}3000^\circ\text{K}$). Источники *B* и *C* соответствуют цветовой температуре солнца при различных атмосферных условиях. Эти источники осуществляются

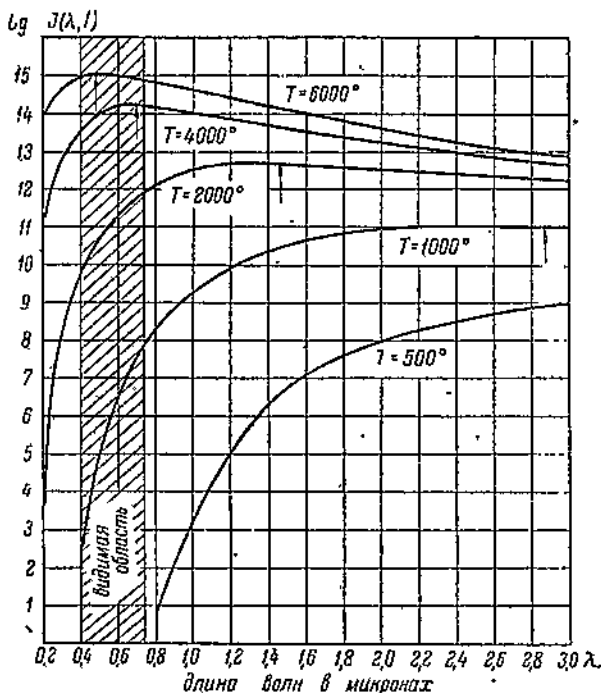


Рис. 1. Спектральные кривые энергии излучения абсолютно черного тела при различных температурах.

путем установки соответствующего (голубого) фильтра перед лампой накаливания известной цветовой температуры.

3. Фотометрические величины и единицы

Для характеристики всех видов лучистой энергии, включая и свет, в физике установлен ряд величин, а также ряд единиц для измерения этих величин. Единицы для измерения являются звеньями цепи так называемых абсолютных единиц (CGS). Из величин характеризующих лучистую энергию необходимо назвать следующие.

Лучистая энергия (L). Она может быть измерена переводом в другой вид энергии, например, в тепло. Единицами измерения являются: эрги, джоули, калории.

Лучистый поток (Ф) — количество энергии, проходящей через некоторую поверхность в единицу времени. Измеряется в единицах мощности, т. е. эргах в секунду или ваттах (10^7 эрг/сек).

Энергетическая освещенность (E) — лучистый поток, приходящийся на единицу поверхности. Измеряется в ваттах на квадратный сантиметр.

Энергетическая сила света (J) — лучистый поток, приходящийся на телесный угол, равный единице. Измеряется в ваттах на стерадиан (стерадиан-телесный угол $= \frac{1}{4\pi}$).

Эта система энергетических величин охватывает все виды лучистой энергии. Следует заметить, что учение о свете занимает несколько особое положение среди прочих разделов физики. Приходится считаться с фактом, что свет, как своеобразный вид лучистой энергии, существует только для глаза — своеобразного приемника лучистой энергии. Особенности приемника определяются здесь физиологическими его свойствами и характером восприятия раздражений. Оказывается, что излучения равной энергии, но различных длин волн (т. е. разных цветов) производят совершенно различное по интенсивности действие на глаз. Максимум чувствительности глаза приходится на зеленые лучи с длиной волны 555 мμ, и эти лучи представляются глазу наиболее яркими. К обоим концам спектра чувствительность глаза постепенно падает, и излучения с длинами волн менее 380 мμ и более 750 мμ в обычных условиях не ощущаются глазом. Если принять условно максимальное значение чувствительности глаза к монохроматическим¹ лучам за единицу, то получим для различных длин волн значения чувствительности, приведенные в таблице 1.

Данные этой таблицы изображены графически на рис. 2. Относительную чувствительность глаза обыкновенно называют „относительной видностью“ монохроматических излучений.

Относительная видность излучений установлена в результате испытаний над большим числом людей; она представляет реакцию

¹ Монохроматическими называются излучения, состоящие из лучей только какой-либо одной длины волны. Практически монохроматическим называют пучок света, имеющий малую, но конечную спектральную ширину.

Т а б л и ц а 1

Коэффициенты чувствительности глаза или относительной видности монохроматических излучений V (по данным Гибсона и Тиндала, принятым Международной осветительной комиссией).

λ в м μ	V	λ в м μ	V	λ в м μ	V
400	0,0004	530	0,862	660	0,061
410	0,0012	540	0,954	670	0,032
420	0,0040	550	0,995	680	0,017
430	0,0116	560	0,995	690	0,0082
440	0,023	570	0,952	700	0,0041
450	0,038	580	0,870	710	0,0021
460	0,060	590	0,757	720	0,00105
470	0,091	600	0,631	730	0,00052
480	0,139	610	0,503	740	0,00025
490	0,208	620	0,381	750	0,00012
500	0,323	630	0,265	760	0,00006
510	0,503	640	0,175		
520	0,710	650	0,107		

на лучистый поток энергии среднего человеческого глаза. С установлением понятия о среднем глазе все физиологические особенности отдельных наблюдателей не учитываются в учении о свете и не меняют основных соотношений для условного среднего глаза.

Благодаря указанным выше своеобразным особенностям глаза, как приемника лучистой энергии, и необходимости считаться с ними при изучении световых явлений, в фотометрии исторически сложилась своя, независимая от энергетической, система единиц для измерения. В этой системе поток лучистой энергии оценивается по зрительному ощущению, почему и система называется системой визуальных величин.

Основной единицей визуальной системы является единица силы света—международная свеча („м. св.“), принятая Международной осветительной комиссией (МОК) и представленная группой электрических ламп, хранящихся в ряде государственных лабораторий.

Основными величинами визуальной системы являются следующие.

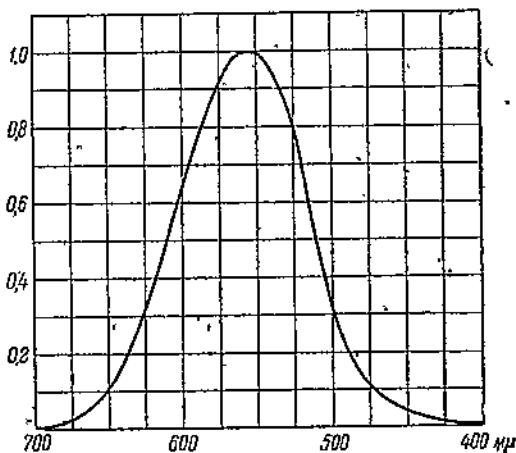


Рис. 2. Кривая чувствительности глаза или относительной видности монохроматических излучений.

Световой поток (F)—мощность лучистой энергии, оцениваемая по ощущению, которое она производит на глаз. Единицей светового потока является люмен ($лм$), который равен световому потоку, излучаемому источником с силой света в одну свечу внутри телесного угла в одинстерадиан ($1/4\pi$). Весь световой поток, излучаемый источником со средней сферической силой света в одну свечу, равен $F = 4 \pi лм = 12,57 лм$.

Сила света (J)—отношение светового потока к телесному углу, внутри которого он распространяется. Сила света характеризует интенсивность световой энергии в данном направлении, оцениваемую по степени ее действия на глаз. Единицей силы света, как указывалось выше, является международная свеча ($м. св.$).

Яркость (B) светящейся поверхности в данном направлении представляет отношение силы света в этом направлении к площади проекции этой поверхности на плоскость, перпендикулярную к рассматриваемому направлению. Единица яркости—стильб ($сб$) представляет яркость поверхности, сила света которой в данном направлении, отнесенная к $1 см^2$ проекции площади на перпендикулярную указанному направлению плоскость, равна одной свече.

Освещенность (E) площадки равна световому потоку, падающему на единицу поверхности. Единицей освещенности служит люкс ($лк$), который представляет собою освещенность площади в $1 м^2$, когда на нее падает световой поток в $1 лм$.

Светимость (R) площадки представляет световой поток, испускаемый единицей поверхности. Эта величина той же размерности, что и освещенность и для выражения ее применяются те же единицы ($лк$).

Значения величин системы энергетической и системы визуальной находятся в определенной взаимной связи. Лучистый поток и световой поток являются величинами, определяющими один и тот же физический объект, но с различных сторон: первый—по количеству единиц энергии в секунду, второй—по степени действия на глаз. Их взаимная зависимость определяется видностью излучений. Зависимость между монохроматическим потоком лучистой энергии— Φ_λ (обозначенной в ваттах) и световым потоком F в общей форме выражается:

$$F = M \cdot V_\lambda \cdot \Phi_\lambda,$$

где: $M = 621 \frac{\text{люмен}}{\text{ватт}}$, а V_λ —видность излучения, значения которой были приведены в табл. 1. Величина M является световым эквивалентом лучистого потока.

Подобным же образом и величины визуальной системы—яркость, сила света, освещенность—через функцию видности излучений связаны с лучистым потоком и с производными от него величинами энергетической системы.

4. Прохождение света через прозрачные среды. Законы Буге-Ламберта и Бера

При прохождении света через различные тела приходится иметь дело с двумя процессами передачи светового потока: тело может

отражать световой поток или пропускать его сквозь себя. Обычно оба процесса происходят одновременно, т. е. часть падающего светового потока тело отражает, а часть пропускает. Процесс пропускания светового потока всегда связан с частичным поглощением его. На основании закона сохранения энергии должно быть выполнено следующее условие:

$$F = F_R + F_T + F_A,$$

где F — падающий на тело световой поток, F_R — отраженный, F_T — пропущенный и F_A — поглощенный.

Отношение отраженного потока к падающему $\frac{F_R}{F}$ называют коэффициентом отражения тела ρ , отношение поглощенного потока к падающему $\frac{F_A}{F}$ называют коэффициентом поглощения тела α , отношение пропущенного потока к падающему $\frac{F_T}{F}$ называют коэффициентом пропускания тела τ .

Если пластинка не поглощает света, то пропущенный ею световой поток будет равен:

$$F_T = F - \rho$$

При рассмотрении поглощающих свойств вещества удобнее не считаться с потерями на отражение у поверхностей, т. е. полагать, что падающий световой поток (обозначаемый здесь F_0) претерпевает изменения только благодаря поглощению веществом.

Ослабление светового потока при прохождении через какую-либо среду (без учета потерь на отражение у поверхностей раздела сред) называют пропусканием вещества:

$$T = \frac{F_T}{F_0}$$

Пропускание слоя вещества в единицу толщины называют коэффициентом пропускания, который мы будем обозначать τ' , в отличие от коэффициента пропускания тела τ , в который входят и потери на отражение света от поверхностей (т. е. $\tau = \tau' - \rho$).

Коэффициент отражения для прозрачных, хотя бы и окрашенных тел, при нормальном или близком к нормальному падению луча, может быть вычислен по формуле Френеля и для одной отражающей поверхности равен:

$$r = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2,$$

где n — показатель преломления среды.

Для обычных стекол с показателем преломления, равным 1,5 и со свежесполированной поверхностью,¹ коэффициент отражения ра-

¹ Давно отполированное стекло обладает меньшим коэффициентом отражения, что объясняется образованием поверхностной пленки выветривания с меньшим показателем преломления. Уменьшение значения r может достигать при этом 30% и больше.

вен 0,04, т. е. 4%. Так как показатель преломления стекла в видимой части спектра мало зависит от длины волны (дисперсия), то и коэффициент отражения в пределах видимого спектра изменяется незначительно.

При прохождении через пластинку световой поток претерпевает отражение от обеих поверхностей ее. Для первой поверхности коэффициент отражения равен r , а поток, прошедший через эту поверхность, будет равен $1-r$. Этот поток, если стекло не поглощает света, упадет на вторую поверхность, от которой отразится в количестве $(1-r)r$. Полный коэффициент отражения пластинки будет равен:

$$\rho = r + (1-r) \cdot r = 2r - r^2 \cong 2r,$$

так как величиной r^2 можно пренебречь.

Для вывода закономерностей в пропускании поглощающих веществ рассмотрим простейший случай однородной среды. Пусть на

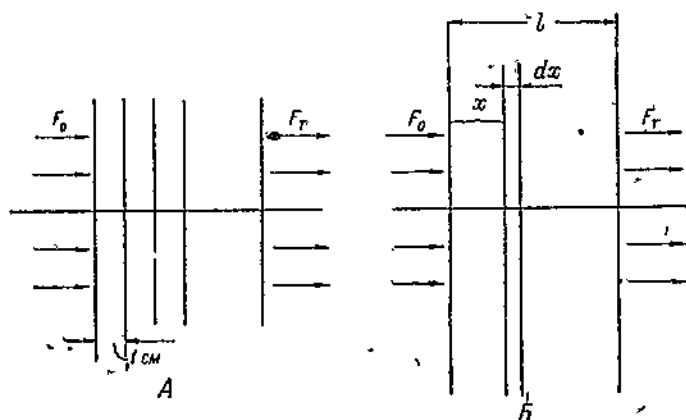


Рис. 3. К выводу закона поглощения.

эту среду падает монохроматический световой поток с длиной волны λ и пусть пропускание слоя этой среды толщиной в 1 см для данной длины волны равно τ'_λ (рис. 3, A). Если падающий световой поток принять равным единице, то прошедший через 1 см среды световой поток равен τ'_λ . Второй сантиметр пропустит

$$\tau'_\lambda \cdot \tau'_\lambda = \tau'^2_\lambda$$

третий пропустит

$$\tau'_\lambda \cdot \tau'^2_\lambda = \tau'^3_\lambda \text{ и т. д.}$$

Таким образом, через среду толщиной l см пройдет τ'^l_λ (при падающем световом потоке, равном {1}), и пропускание такой среды T_λ будет равно:

$$T_\lambda = \tau'^l_\lambda \quad (1)$$

Эта формула была выведена Буге и выражает пропускание среды через коэффициент пропускания среды τ'_λ . Как видно из формулы, с увеличением толщины слоя l однородной среды пропускание T изменяется отнюдь не линейно, но следуя показательной функции.

Приведем другой вывод закона поглощения, предложенный Ламбертом и лежащий в основу так называемое удельное поглощение. Выделим в поглощающей среде (рис. 3Б) на глубине x бесконечно тонкий слой dx , т. е. слой, в пределах которого можно пренебречь изменением светового потока и считать его постоянным. До этого слоя доходит монохроматический световой поток с длиной волны λ . Световой поток, поглощаемый этим слоем, обозначим через dF_x ; он пропорционален падающему на слой световому потоку F_x и толщине слоя dx ;

$$dF_x = -\beta_\lambda \cdot dx \cdot F_x,$$

откуда

$$\frac{dF_x}{F_x} = -\beta_\lambda \cdot dx \quad (2)$$

Коэффициент пропорциональности β_λ — это постоянная, характеризующая вещество. Знак минус перед правой частью входит благодаря тому, что мы написали выражение для поглощенной части светового потока, т. е. величину, вычитающуюся из падающего потока F_x . Полное поглощение средой толщины l получим, если проинтегрируем (2) по всей толщине:

$$\int_{F_0}^{F_T} \frac{dF_x}{F_x} = \int_0^l -\beta_\lambda \cdot dx$$

Взяв интеграл и подставив пределы, получим:

$$\lg_e F_T - \lg_e F_0 = -\beta_\lambda \cdot l$$

или

$$\lg_e \frac{F_T}{F_0} = -\beta_\lambda l$$

Так как $\frac{F_T}{F_0}$ есть отношение выходящего светового потока к падающему, т. е. пропускание T_λ среды, то можно написать:

$$\lg_e T_\lambda = -\beta_\lambda l \quad (3)$$

или

$$T_\lambda = e^{-\beta_\lambda l} \quad (4)$$

Напомним здесь, что основание натуральных логарифмов $e = 2,71828...$, а десятичный логарифм $e = 0,4343$.

Формула (4) выражает закон поглощения в иной, более удобной форме, чем формула (1), так как она непосредственно содер-

жит физические ха, актеристики вещества. Нетрудно показать, что она следует из электромагнитной теории света.

Из формулы (4) легко получается формула (1). Действительно, если в формуле (3) положить $l=1$ см, то $T_\lambda = \tau'_\lambda$ — коэффициенту пропускания вещества и

$$\beta_\lambda = -\lg_e \tau'_\lambda \quad (5)$$

Подставив выражение β_λ в формулу (3), имеем:

$$\lg_e T_\lambda = l \cdot \lg_e \tau'_\lambda$$

и, следовательно (1):

$$T_\lambda = \tau_\lambda''$$

Выражение (5) позволяет определить коэффициент β_λ , как величину, равную обратному логарифму коэффициента пропускания среды. Обычно для удобства формулу (4) пишут не в натуральных логарифмах, а в десятичных:

$$T_\lambda = 10^{-E_\lambda \cdot l} \quad (6)$$

где $E_\lambda = M \cdot \beta_\lambda$ (M — модуль перехода = 0,4343). В этой формуле E_λ называется показателем поглощения. Физически показатель поглощения представляет собой величину, обратную такой толщине слоя, при прохождении через который интенсивность потока ослабляется в десять раз.

Произведение $E_\lambda \cdot l$ называют оптической плотностью (или просто — плотностью) среды D :

$$D_\lambda = -\lg T_\lambda \quad (7)$$

Закон Ламберта устанавливает зависимость поглощения лучистой энергии от толщины поглощающего слоя. С физической точки зрения ослабление потока лучистой энергии в поглощающем слое зависит не от толщины слоя, но от числа поглощающих молекул, встречающихся в слое. В скрытой форме это и констатируется законом Ламберта, так как в однородном слое число поглощающих молекул прямо пропорционально толщине слоя.

Исходя из указанного выше физического смысла эффекта поглощения, Бэром было дано выражение для пропускания (или, оптической плотности) как функции от концентрации поглощающего вещества или от концентрации и толщины слоя одновременно.

Исходя из пропорции:

$$\frac{E'_\lambda}{E_\lambda} = \frac{c}{c'},$$

где E_λ есть показатель поглощения среды при концентрации c , а E'_λ — тот же показатель при концентрации c' , имеем:

$$E_\lambda = c \frac{E'_\lambda}{c'} \quad (8)$$

Здесь под концентрацией c (объемной) следовало бы понимать число поглощающих молекул, приходящихся на единицу объема среды, или $c = \frac{N}{V}$, где N — число поглощающих молекул в объеме V поглощающего слоя. Однако обычное понимание концентрации раствора красителя, как отношение веса красителя к объему нейтрального (непоглощающего) вещества растворителя, дает то же самое значение отношения $\frac{c}{c'}$, входящего в предыдущую формулу.

Внося значение E_λ , взятое из уравнения (8), в формулу Ламберта (6), имеем:

$$T_\lambda = 10^{-c \frac{E'_\lambda}{c'} \cdot l}$$

Если обозначить постоянное для данного красителя отношение $\frac{E'_\lambda}{c'}$ через a ,

$$a = \frac{E'_\lambda}{c'},$$

то формула Ламберта примет вид:

$$T_\lambda = 10^{-a \cdot c \cdot l}$$

Отсюда для оптической плотности (7) имеем выражение:

$$D_\lambda = a \cdot c \cdot l \quad (9)$$

Здесь a есть постоянное для вещества (красителя) число, характеризующее поглощение им света данной длины волны. Эту величину называют показателем удельного поглощения красителя.

Последняя формула имеет большое значение при расчетах окрашенных стекол. Она показывает, что оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации красителя и толщине слоя окрашенного стекла. При этом окрашенное стекло рассматривается, как раствор красителя в бесцветном стекле.

Концентрацию красителя следует выражать в объемных процентах. Для окрашенных стекол, из-за неудобства объемных расчетов, принято, однако, выражать ее в весовых процентах. Таким образом, показателем удельного поглощения или просто удельным поглощением красителя в стекле мы будем называть поглощение, вызываемое 1 г красителя (например CuO , CoO), растворенного в 100 г стекла данного состава при толщине стекла, равной единице (обычно 1 мм или 1 см¹).

Положение Бера о пропорциональности между поглощением и концентрацией красителя было выведено исходя из предположения, что молекулы красителя не влияют друг на друга и не взаимо-

¹ Показатель удельного поглощения стекла (поглощение, отнесенное к одному весовому проценту красителя и толщине 1 мм) в дальнейшем будет обозначаться через ϵ .

действуют с растворителем. Поэтому на практике закон Бэра часто не оправдывается, и при окрашивании стекла пользоваться законом Бэра можно лишь в известных пределах концентраций красителей и для стекол близких по составу. Следует заметить, что отступления от закона Бэра всегда указывают на изменения химического или физико-химического порядка, происходящие с красителем, и именно эти отступления от закона Бэра позволили сделать ряд важных для практики заключений о поведении различных красителей в стекле и о природе образующихся химических соединений.

Для количественной характеристики поглощения света веществом может служить любая из величин, определяемых законами Ламберта-Бэра. Обычно применяется одна из следующих:

1. Пропускание, т. е. величина T_λ , определяемое из формул (1) и (6):

$$T_\lambda = \frac{F_T}{F_0} = \tau_\lambda'' = 10^{-E_\lambda l}$$

Часто пропускание выражают в процентах, умножая значение T_λ на 100.

2. Коэффициент пропускания, т. е. пропускание, отнесенное к единице толщины (1 мм, 1 см):

$$\tau_\lambda' = 10^{-E_\lambda}$$

3. Оптическая плотность или, сокращенно, плотность D_λ , связанная с пропусканием по формулам (6) и (7):

$$D_\lambda = -\lg T_\lambda = E_\lambda l$$

4. Показатель поглощения E_λ , представляющий оптическую плотность, отнесенную к единице толщины:

$$E_\lambda = -\lg T_\lambda \cdot \frac{1}{l} = \frac{D_\lambda}{l}$$

5. Показатель удельного поглощения, т. е. величина a (ε) из формулы Бэра (9):

$$a(\epsilon) = \frac{D_\lambda}{c \cdot l}$$

Законы Ламберта-Бэра действительны лишь для монохроматических излучений. Для характеристики поглощения веществом света по всему спектру необходимо определить одну из указанных выше величин для ряда длин волн. По полученным значениям обычно строят кривую спектрального пропускания или поглощения, причем на оси абсцисс наносятся длины волн света, а на оси ординат — численные значения выбранной характеристики. Выбор той или иной величины является только вопросом удобства, так как все они связаны между собой законами Ламберта-Бэра и могут быть вычислены одна из другой.

В тех случаях, когда необходимо характеризовать свойство тела, т. е. готового изделия (например, светофильтра), предпочи-

тают пользоваться спектральной кривой пропускания, как более наглядной. При этом обычно учитывается и отражение от поверхностей, т. е. дается кривая значений τ_λ .

Для характеристики вещества как материала, например стекла, значительно удобнее, однако, представлять поглощающие свойства не кривой $T(\lambda)$, а кривой $D(\lambda)$, или соответственно $E(\lambda)$, так как $D(\lambda)$ является аддитивной функцией толщины материала (стекла), концентрации красителя и удельного поглощения, благодаря чему значительно упрощаются всякого рода расчеты, необходимые как в производстве цветного стекла, так и при использовании его как материала. Например, при складывании нескольких стекол с оптическими плотностями D_1, D_2, D_3 , суммарная оптическая плотность $D = D_1 + D_2 + D_3$; при введении в стекло одновременно нескольких красителей (подчиняющихся закону Бэра) в концентрациях c^1, c^2, c^3 и т. д., с показателями удельного поглощения соответственно a, b, v , и т. д., плотность получаемого стекла вычисляется по формуле:

$$D(\lambda) = c^1 a + c^2 b + \dots$$

Имея спектральные кривые отдельных красителей, построенные в виде функции $D(\lambda)$, достаточно просто рассчитать стекло с заданной кривой поглощения. Имея же спектральные кривые красителей в виде $T(\lambda)$, комбинировать красители затруднительно, так как для каждой длины волны приходилось бы производить сложные пересчеты.

Законы Ламберта и Бэра позволяют решать и обратные задачи, т. е. находить концентрацию красителей в стекле, если известны спектральная кривая данного стекла и спектральные кривые удельного поглощения растворенных в нем красителей.

Для этого достаточно составить систему уравнений для такого числа длин волн, сколько имеется красителей. В присутствии n красителей необходимо n уравнений:

$$\begin{aligned} E_{\lambda_1} &= a_1 x + b_1 y + \dots + n_1 v + R_{\lambda_1} \\ E_{\lambda_2} &= a_2 x + b_2 y + \dots + n_2 v + R_{\lambda_2} \\ E_{\lambda_n} &= a_n x + b_n y + \dots + n_n v + R_{\lambda_n} \end{aligned}$$

Здесь $x, y, \dots, v$ — искомые концентрации красителей; $a, b, \dots, n$ — показатели удельного поглощения этих красителей; R — поглощение основного стекла, которое в большинстве случаев настолько мало, что им можно пренебречь; E — показатель поглощения стекла, для которого определяется концентрация красителей. Решая систему относительно $x, y, \dots, v$, находим искомые концентрации.

Длины волн, для которых составляются уравнения, следует выбирать такие, где кривые удельного поглощения красителей сильно разнятся между собой. Практически, для окрашенного стекла такие задачи можно решать при наличии в стекле не более трех красителей. При большем числе красителей выбор длин волн становится затруднительным и, благодаря погрешностям в измерениях поглощения, расчет получается неточным.

Приведем пример определения концентрации CoO и CuO в стекле. На рис. 4, Б даны кривые показателя удельного поглощения CoO и CuO (толщина стекла 1 мм; концентрация CoO —0,1%; CuO —1,0%) для известково-натриевого стекла и показателя поглощения (толщина стекла—1 мм) известково-натриевого стекла, для которого требуется определить концентрацию CoO (x) и CuO (y) (рис. 4, А).

Возьмем длины волн $\lambda_1 = 525$ мμ и $\lambda_2 = 700$ мμ, где кривые удельного поглощения этих красителей сильно разнятся между собой.

Имеем:

$$E_{525} = 0,350 x + 0,105 y = 0,275$$

$$E_{700} = 0,060 x + 0,119 y = 0,540$$

Решая уравнения, получим

$$x(\text{CoO}) = 0,066\%,$$

$$y(\text{CuO}) = 0,42\%.$$

Для изображения кривых спектрального поглощения и пропускания целесообразно принять определенный порядок. При построении кривых плотности длины волн откладывают обычно по оси абсцисс справа налево в порядке их возрастания. Для кривых пропускания—порядок обратный. При таком изображении можно, перевернув чертеж, легко представить характер пропускания по кривой плотности и обратно (рис. 5).

В производстве цветного стекла приходится часто произ-

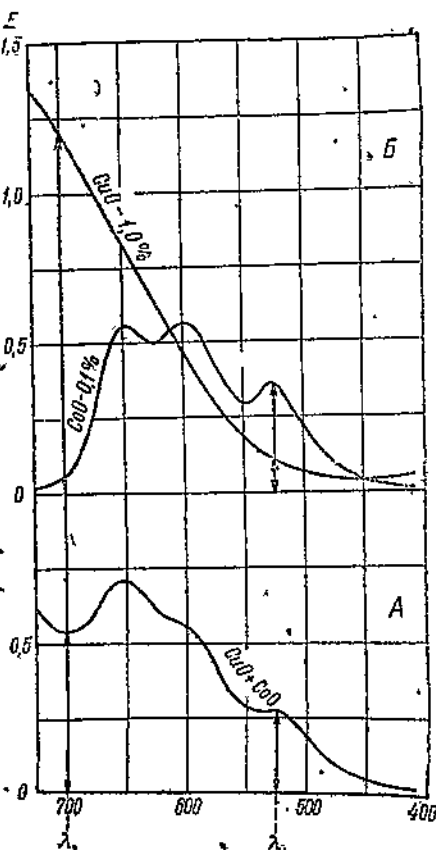


Рис. 4. Расчет содержания CuO и CoO в стекле по его спектральной кривой показателя поглощения (А), на основании кривых удельного поглощения CuO и CoO (Б).

водить пересчеты плотности на пропускание, пользуясь формулой $D = -\lg T$. В таблице 2 приведены значения пропускания, рассчитанные для различных плотностей.

5. Прохождение света через мутные среды

Рассмотренные выше явления, наблюдаемые при прохождении света через вещество, относились к микроскопически однородным или оптически пустым средам. Иные явления происходят при прохождении света через так называемые мутные среды. Мутными средами называют такие, в которых взвешены, многочисленные,

Т а б л и ц а 2
Переход от плотности D к пропусканию T

D	T	D	T	D	T	D	T
0,005	0,989	0,26	0,549	0,56	0,275	1,30	0,050
0,01	0,977	0,27	0,537	0,57	0,269	1,35	0,045
0,015	0,966	0,28	0,525	0,58	0,263	1,40	0,040
0,02	0,955	0,29	0,513	0,59	0,257	1,45	0,035
0,025	0,944	0,30	0,501	0,60	0,251	1,50	0,032
0,03	0,933	0,31	0,490	0,62	0,240	1,55	0,028
0,035	0,922	0,32	0,479	0,64	0,229	1,60	0,025
0,04	0,912	0,33	0,468	0,66	0,219	1,65	0,022
0,045	0,902	0,34	0,457	0,68	0,209	1,70	0,020
0,05	0,891	0,35	0,447	0,70	0,199	1,75	0,018
0,06	0,871	0,36	0,437	0,72	0,190	1,80	0,016
0,07	0,851	0,37	0,427	0,74	0,182	1,85	0,014
0,08	0,832	0,38	0,417	0,76	0,174	1,90	0,013
0,09	0,813	0,39	0,407	0,78	0,166	1,95	0,011
0,10	0,794	0,40	0,398	0,80	0,158	2,00	0,010
0,11	0,776	0,41	0,389	0,82	0,151	2,10	0,0079
0,12	0,759	0,42	0,380	0,84	0,144	2,20	0,0068
0,13	0,741	0,43	0,371	0,86	0,138	2,30	0,0057
0,14	0,724	0,44	0,363	0,88	0,132	2,40	0,0040
0,15	0,708	0,45	0,355	0,90	0,126	2,50	0,0032
0,16	0,692	0,46	0,347	0,92	0,120	2,60	0,0025
0,17	0,676	0,47	0,339	0,94	0,115	2,70	0,0020
0,18	0,661	0,48	0,331	0,96	0,110	2,80	0,0016
0,19	0,646	0,49	0,324	0,98	0,105	2,90	0,0013
0,20	0,631	0,50	0,316	1,00	0,100	3,00	0,0010
0,21	0,617	0,51	0,309	1,05	0,089	3,25	0,00056
0,22	0,603	0,52	0,302	1,10	0,079	3,50	0,00032
0,23	0,589	0,53	0,295	1,15	0,071	3,75	0,00018
0,24	0,575	0,54	0,288	1,20	0,063	4,00	0,00010
0,25	0,562	0,55	0,282	1,25	0,056	4,50	0,00003

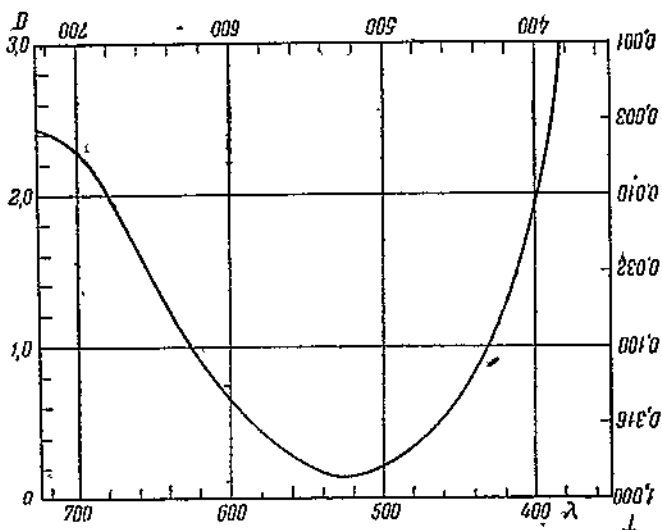


Рис. 5. Изображение спектральной кривой оптической плотности (D) и пропускания (T).

очень малые частицы с иными оптическими свойствами. Если частицы равномерно распределены по объему, то среду можно считать макроскопически однородной. Типичными мутными средами являются различные коллоидные растворы, к которым относятся также стекла, окрашенные коллоидными красителями (медь, золото), и различные эмульсии, содержащие более крупные частицы, как например, молочные и опаловые стекла. Благодаря разнице в показателях преломления среды и взвешенных в ней частиц, свет, проходящий через такую среду, отклоняется частицами от своего первоначального направления, т. е. рассеивается. Рассеяние света происходит благодаря явлениям преломления, отражения и дифракции, причем в мутных средах имеют место одновременно все эти три вида рассеяния света.

Если рассматривать изолированную, лежащую у поверхности прозрачной среды частицу или элементарный слой таких частиц, то оказывается, что величина рассеяния, обусловленного преломлением, возрастает с увеличением разности между показателями преломления среды и частиц, причем эта разность может быть положительной или отрицательной. В элементарном слое мутной среды явления рассеяния относительно просты, но они значительно усложняются при переходе от элементарного слоя к конечному. Как было показано Кирхгофом и Клаузиусом, светорассеяние увеличивается с увеличением не только разницы в показателях преломления, но также и с увеличением абсолютной величины показателя преломления среды. Светорассеяние, обусловленное преломлением света, возрастает с увеличением числа частиц (т. е. с увеличением степени дисперсности), так как с увеличением оптической поверхности и числа случаев преломления возрастает и количество рассеянного света. Кристаллические частицы, благодаря их большей поверхности при одинаковом объеме, вызывают более сильное рассеяние, чем частицы равного объема, но шарообразной формы. Аналогичные зависимости наблюдаются и при рассеянии света путем отражения. Рассеяние увеличивается еще благодаря полному внутреннему отражению, имеющему место при выходе луча из оптически более плотной среды в менее плотную.

Если диаметр частиц мутной среды понижается до длины световых волн, то на первое место выступает явление рассеяния света вследствие дифракции. Рассеяние света, обусловленное дифракцией, с уменьшением степени дисперсности сначала возрастает, а затем вновь уменьшается.

Рассеивающие свойства мутной среды сильно зависят иногда от длины волны падающего светового потока. Если диаметр частиц мал и не превышает длины световых волн, т. е. если рассеяние света обусловлено главным образом дифракцией света, то величина рассеяния сильно зависит от длины волны, а именно: чем меньше λ , тем больше рассеяние. Это изменение величины рассеяния весьма мало зависит от химической природы рассеивающих частиц и выражается известным законом Релея:

$$q = \frac{a}{\lambda^n},$$

где q — коэффициент рассеивания (отношение рассеянного светового потока к падающему), a — постоянная, зависящая от диаметра частиц и от их концентрации, n положительное число, принимающее различные значения в зависимости от диаметра частиц. Для весьма малых частиц $n=4$, для частиц диаметром $1-1,5 \mu$, часто встречающихся в молочных стеклах, n равно, примерно, 2.

При дальнейшем увеличении размера частиц, когда начинает преобладать рассеяние вследствие преломления и отражения света, коэффициент рассеяния остается почти постоянным при любых значениях λ . Это наблюдается, например, у некоторых видов туманов и облаков, а также у некоторых молочных стекол, содержащих очень крупные частицы ($3-4 \mu$). Из закона Релея следует, что при малых диаметрах частиц мутной среды нерассеянный свет будет состоять преимущественно из красных лучей, поэтому источник света, рассматриваемый через такую среду, будет казаться оранжевым или красным, а рассеянный свет — голубым. Это и наблюдается, например, для слабо заглушенных опалесцирующих стекол, которые в отраженном свете имеют голубой оттенок, а нить лампы накаливания, рассматриваемая через такое стекло, оказывается красной.

Окраска коллоидных растворов, в частности рубиновых стекол, также обусловлена избирательным рассеянием света коллоидными частицами малых диаметров, имеющими к тому же и собственное избирательное поглощение (окрашенные частицы).

Если мутная среда имеет форму пластинки с параллельными плоскостями, на которую падает нормально к ее поверхности поток света J (рис. 6), то этот поток дает начало следующим потокам:

потoku R , зеркально отраженному от передней поверхности; потоку D , рассеянному в сторону передней поверхности и исходящему из различных слоев среды; потоку D_1 , пропущенному в виде рассеянного света, также исходящему из различных слоев среды; потоку T — направленно пропущенному.

Только последний поток T обуславливает видимость предметов, находящихся за пластинкой (например, нить лампы накаливания).

Направленно пропущенный поток ослабляется в зависимости от толщины образца, согласно закону Ламберта. Рассеянный пропущенный поток, вследствие многократных рассеяний, уменьшается с увеличением толщины слоя значительно медленнее.

Для характеристики пластинки из рассеивающего вещества имеют значение следующие коэффициенты:

1) коэффициент зеркального отражения p , — отношение зеркально отраженного от поверхности пластинки потока к падающему;

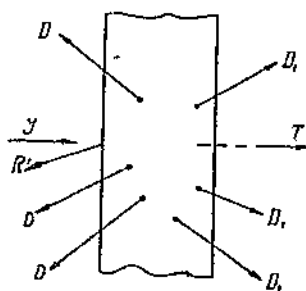


Рис. 6. К прохождению света через мутные среды.

2) коэффициент диффузного отражения ρ_d — отношение диффузно отраженного потока к падающему;

3) коэффициент диффузного пропускания τ_d — отношение диффузно пропущенного потока к падающему;

4) коэффициент направленного пропускания τ_n — отношение нерассеянного пропущенного потока к падающему;

5) коэффициент поглощения α — отношение поглощенного потока к падающему.

Все эти коэффициенты зависят обычно от угла падения света, а также от длины волны.

Если световой поток, проходящий через некоторый объем мутной среды, рассеивается полностью и притом равномерно по всем направлениям, то среда называется идеально диффузной. Когда луч света S падает на слой такого идеально рассеивающего ве-

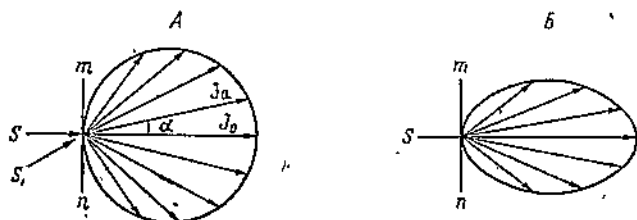


Рис. 7. Кривая излучения идеально диффузного вещества (А) и молочного стекла (В).

щества mn (рис. 7, А), то часть света поглощается, а свет, прошедший через слой, образует на другой стороне светлое пятно, которое излучает во все стороны по тем же самым законам, что и тело, излучающее собственный свет. Яркость (см. стр. 10) поверхности такого идеально диффузного вещества является постоянной, т. е. оно рассеивает согласно установленному Ламбертом „закону косинуса“:

$$J_\alpha = J_0 \cos \alpha,$$

где J_0 и J_α обозначают соответственно силу света в направлении нормали и в направлении, образующем с нормалью угол α .

Изображенная на рис. 7, А окружность, диаметром равным величине J_0 , называется кривой излучения. Длина хорды, проведенной с любым наклоном через точку касания, соответствует величине силы света в направлении данной хорды: $J_\alpha = J_0 \cdot \cos \alpha$. Элемент поверхности излучает свет по всем направлениям пространства, а потому пространственная диаграмма должна иметь вид поверхности шара. Такое тело, которое характеризует величину излучения по всем направлениям в пространстве, называется фотометрическим телом. Для идеально диффузной плоскости малых размеров фотометрическое тело является шаром, касательным этой плоскости. В этом идеальном случае направление падающего света (на-

пример S или S_1) безразлично и на форме фотометрического тела не сказывается.

Практически применяемые рассеивающие вещества, как, например, глушеные стекла, папиросная и пергаментная бумага и др., рассеивают не столь совершенно. В направлении падающего света или близких к этому направлению света проходит больше, чем при идеальных рассеивателях. Фотометрическое тело принимает тогда вид эллипсоида вращения (рис. 7, Б). Для этих веществ форма фотометрического тела зависит от направления падающего света.

Такие же явления наблюдаются и при отражении света матовыми диффузными поверхностями. Форма фотометрического тела для диффузно отражающего вещества в идеальном случае также будет шаром. Наиболее приближаются к идеально матовым рассеивателям спрессованные порошки сернокислого бария или окиси магния. В данном случае средой является воздух, заполняющий промежутки между частицами порошка, и рассеяние также обусловлено преломлением и отражением света на границах воздуха — частицы порошка.

В то время, как при исследовании окрашенных сред, в частности цветных стекол, пользуясь законами Ламберта-Бэра, можно с достаточной уверенностью производить различные расчеты изменения поглощения с изменением толщины образца и концентрации красителя, подобного рода расчеты для мутных сред, какими являются глушеные стекла, весьма затруднительны, так как изучение распределения света по различным направлениям в каждой точке мутной среды является весьма сложной задачей. Были предложены формулы для расчета светорассеивающих свойств глушеных стекол в зависимости от различных факторов, основанные, правда, на ряде допущений и упрощений, однако они не нашли практического применения благодаря их сложности и недостаточной точности.

На практике глушеные стекла характеризуют обычно следующими непосредственно измеряемыми величинами, имеющими значение при использовании этих стекол для светотехнических целей:

- 1) коэффициентом общего пропускания τ ,
- 2) коэффициентом общего отражения ρ ,
- 3) коэффициентом поглощения α .

Эти коэффициенты, как и для оптически пустых веществ, представляют собой отношение соответствующих потоков: пропущенного, отраженного и поглощенного к падающему (см. стр. 11). Кроме этих коэффициентов определяется кривая изменения относительной яркости в зависимости от угла наблюдения, изображаемая в прямых или полярных координатах (см. ниже, рис. 23).

В случае необходимости, изменить светотехнические характеристики глушеного стекла, руководствуются некоторыми общими закономерностями, установленными экспериментально и изложенными ниже в разделе „глушение стекла“.

6. Цвета тел, системы координат для характеристики цвета

Понятие „цвет“ может быть отнесено, строго говоря, только к самосветящимся источникам, т. е. к световым потокам. Цвет тел несветящихся обусловлен их свойством видоизменять спектральный состав проходящего через них или отражаемого ими света и поэтому зависит от спектрального состава падающего на тело светового потока. Если менять источник, переходя от источника с одной спектральной кривой излучения к источнику с другой кривой излучения, то будет изменяться также и цвет тел, освещаемых этими источниками. Один и тот же предмет, например, может быть зеленым при дневном освещении и красным при электрическом. Поэтому, характеризуя цвет тела, необходимо оговаривать также источник света. Так как при цветовых измерениях пользуются обычно температурными излучателями (лампы накаливания, угольная дуга, солнечный свет), то для характеристики источника достаточно указать его цветовую температуру. Цвет тела чаще относят к стандартному белому источнику света В, т. е. к термическому источнику с цветовой температурой 4800°K (см. стр. 7). Если источник света не оговорен, то обычно разумеют белый.

Так как глаз человека в состоянии различать до нескольких десятков тысяч различных оттенков цвета, то задача обозначения цветов является весьма сложной. Точное, словесное определение цветовых оттенков, благодаря большому их количеству, невозможно. В колориметрии в основу точной терминологии цвета принято обозначение цвета через свет, причем спектр представляет собой набор неизменных стандартных эталонов цвета, которые можно точно характеризовать длиной их волны.

С чисто физической точки зрения сложное излучение полностью определяется его спектральной кривой распределения энергии. Если бы цветовые ощущения были так же многообразны, как всевозможные кривые распределения энергии по спектру, то для определения цветового ощущения понадобилось бы бесконечное число переменных. Однако оказывается, что несколько излучений могут иметь совершенно различные спектральные кривые и давать совершенно одинаковое ощущение цвета.

На основании опытных данных установлено, что для точного определения цвета необходимо задать три независимых между собой его характеристики—три координаты цвета. Распространение получили две системы цветовых координат: первая система, в которой координатами служат—длина волны (цветность), чистота цвета и яркость и вторая, так называемая трехцветная система, где коэффициентами являются три основных цвета.

Наиболее наглядно цвет выражается по первой системе в координатах—длина волны, чистота, яркость. Система эта основана на том положении, что все цветовые ощущения можно получить, смешивая монохроматическое излучение с большим или меньшим количеством белого света. В этой системе координаты имеют следующее определение.

Длина волны цвета или цветовой тон— λ представляет длину

волны монохроматического излучения, которое в смеси с белым излучением дает цвет, неотличимый от данного. Существует, однако, исключение — пурпурные цвета, отсутствующие в спектре, но ощущаемые глазом. Их получают, смешивая крайние цвета спектра — красные с фиолетовыми, или из белого — путем ослабления средней части спектра, оставляя крайние части его неизменными. Ввиду отсутствия в спектре пурпурных цветов их обозначают длиной волны того спектрального цвета, который необходимо ослабить в белом свете, чтобы получить данный пурпурный, при этом над числом, обозначающим длину волны, ставится запятая, например, $\lambda = 550'$ мр. Таким образом, данное обозначение показывает по отношению к какому спектральному цвету данный пурпурный цвет является дополнительным, т. е. дополняет его до белого.

Чистота цвета — P показывает яркость монохроматического цвета по отношению к общей яркости данного излучения, т. е.

$$P = \frac{B_{\lambda}}{B_0 + B_{\lambda}},$$

где B_{λ} — яркость монохроматического излучения, а B_0 — яркость белого излучения (5000° К), которым разбавлен монохроматический. Спектральные цвета имеют чистоту, равную единице ($P=1$). Чистота белого света равна нулю ($P=0$).

Яркость — B является количественной характеристикой цвета. Понятие о яркости излучений было дано выше. Яркость цвета данного тела зависит от интенсивности освещения. Действительно, цвета, отличающиеся только по яркости, вызывают у нас совершенно различные ощущения. Например, цвета желтый и коричневый могут иметь одинаковую длину волны цвета и чистоту, отличаясь лишь яркостью. Цвета белый, серый и черный отличаются также только по яркости. Для характеристики цвета самого тела, независимо от интенсивности освещения, в качестве третьей координаты (яркость) для прозрачных тел берут коэффициент пропускания τ , а для непрозрачных — коэффициент отражения ρ .

Зная координаты цвета, нетрудно представить себе данный цвет. Так, например, фильтр с координатами $\lambda = 620$ мр, $P = 0,95$, $\tau = 0,03$ обладает красным цветом, близким к спектральному, при этом он очень темный, так как пропускает 3% падающего на него потока. Фильтр $\lambda = 560$ мр, $P = 0,30$, $\tau = 0,80$ — очень светлый, обладает зеленым цветом с большой примесью белого.

При всей наглядности этой системы она обладает существенным недостатком, заключающимся в трудности и малой точности непосредственного измерения цвета в данных координатах, т. е. определения значения λ , P , τ . Поэтому значения этих координат находят обычно путем излагаемого ниже трехцветного расчета, исходя из результатов измерения спектральной кривой пропускания, или их находят графическим путем, исходя из результатов измерения цвета в трехцветных координатах на колориметре.

В основе трехцветной системы координат лежит экспериментально установленный факт, что всякий цвет может быть воспро-

изведен смешением некоторых трех цветов. Следует заметить, что под смешением цветов здесь и в дальнейшем подразумевается не смешение красок или растворов красителей, а смешение световых потоков отдельных цветов — так называемое аддитивное смешение. Основные три цвета для аддитивного смешения могут быть выбраны весьма произвольно, необходимо лишь соблюдение условия, чтобы ни один из них не мог быть составлен из двух остальных. За основные цвета обычно принимают: красный, зеленый и синий. Практически, для того чтобы при помощи смешения этих цветов возможно было воспроизводить наибольшее разнообразие цветов, необходимо взять наиболее чистые, т. е. спектральные цвета.

При помощи трех даже спектральных цветов невозможно получить, однако, цвета, соответствующие чистым монохроматическим излучениям, для которых чистота цвета близка к единице, за исключением, разумеется, выбранных основных цветов. Для воспроизведения любого цвета необходимо допустить отрицательные коэффициенты, т. е. условиться, что в некоторых случаях цвета могут входить в сумму со знаком минус. Таким образом, на практике при измерениях цвета невозможно обойтись без отрицательных значений цветовых потоков.

Иначе обстоит дело с цветовыми расчетами, где за основные цвета могут быть выбраны нереальные, несуществующие в природе цвета с чистотой большей единицы. Существенно лишь, чтобы они алгебраически были связаны с реальными цветами. Из трех таких цветов возможно составить все без исключения цвета, в том числе и чистые спектральные, не вводя при этом отрицательных коэффициентов, благодаря чему значительно упрощаются цветовые вычисления, в частности расчеты яркости и чистоты цвета.

В настоящее время, при всякого рода цветовых измерениях и расчетах, пользуются двумя сериями основных цветов стандартизованными Международной осветительной комиссией (МОК) в 1931 г. Для цветовых измерений в качестве основных стандартизованы три спектральных цвета: красный $\lambda = 700$ м μ , зеленый $\lambda = 546,1$ м μ и синий $\lambda = 435,8$ м μ . В качестве белого цвета для цветовых измерений стандартизован цвет, соответствующий источнику света В. Цвета этой серии легко воспроизводятся в лабораторной обстановке. В качестве нереальных основных цветов для выражения цвета стандартизованы красный, зеленый и синий, единицы которых обозначены соответственно: X , Y , Z .

Реальные стандартные цвета яркостью в единицу состоят из следующих количеств цветов X , Y и Z :

$$\begin{aligned} 0,73467 X + 0,26533 Y + 0,00000 Z & \text{ для } 700 \text{ м}\mu. \\ 0,27376 X + 0,71741 Y + 0,00883 Z & \text{ для } 546,1 \text{ м}\mu. \\ 0,16653 X + 0,00886 Y + 0,82456 Z & \text{ для } 435,8 \text{ м}\mu. \\ 0,34842 X + 0,35161 Y + 0,29997 Z & \text{ для стандартного} \\ & \text{осветителя В.} \end{aligned}$$

Яркости трех основных цветов X , Y и Z измеряются в разных единицах таким образом, чтобы белый цвет имел все три координаты приблизительно равными между собой, что представляет

известные удобства при графическом изображении системы цветов, так как белый цвет оказывается при этом расположенным в центре графика.

Трехцветный метод выражения цвета получает большую наглядность, если воспользоваться векторным изображением цветов, представленным на рис. 8.

Из нулевой точки O , соответствующей черному цвету (отсутствию цвета), проведем три взаимно перпендикулярных вектора OX , OY и OZ , длина которых равна единице и которые изображают три основных цвета: красный X , зеленый Y и синий Z . Перемещение из нулевой точки вдоль одного из векторов соответствует увеличению интенсивности (яркости) соответствующего основного цвета.

Когда мы определяем какой-либо цвет как сумму трех основных, согласно уравнению:

$$M = xX + yY + zZ,$$

то мы отыскиваем те яркости основных цветов (X, Y, Z), при которых сложением всех трех между собой получается данный цвет. Для построения вектора, соответствующего данному цвету, необходимо, следовательно, построить три вектора, совпадающие по направлению с тремя основными, длины которых пропорциональны количествам (X, Y, Z) основных цветов, в которых они дают данный цвет. Дальнейшее сложение векторов производится, как сложение сил в механике, по правилу параллелограмма, в результате чего получается вектор (равнодействующая) OM , изображающий данный цвет (рис. 8).

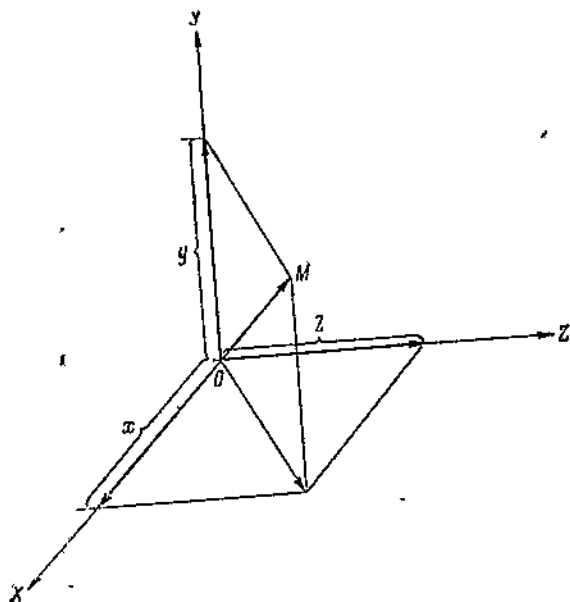


Рис. 8. Векторное изображение цвета в трехцветной системе.

Таким образом, действия над цветами оказываются аналогичными действиям над силами в механике и сводятся к действиям над их проекциями на координатные оси. Таким путем, применяя геометрию векторов, возможно складывать различные цвета и обратно — разлагать цвета на два или более составляющих. Все многообразие цветов будет представлено рядом векторов, заполняющих весь трехгранный угол, образованный координатами, соответствующими основным цветам, причем направление векторов

будет изображать цветовой тон, а длина векторов — яркость. Так как единицы для основных цветов X , Y , Z выбраны таким образом, что их сумма дает белый цвет, то вектор белого цвета пройдет в середине трехгранного координатного угла (рис. 9). Эту прямую, на которой лежат все ахроматические, т. е. неокрашенные (белый, серый, черный) цвета, называют ахроматической осью. Вокруг этой оси, по всевозможно расположенным плоскостям, лежат различные хроматические, т. е. цветные оттенки возрастающей чистоты по мере удаления от оси и возрастающей яркости по мере удаления от начала координат.

Чистые спектральные цвета различной яркости образуют некоторую конусообразную незамкнутую поверхность k , λ , ϕ , σ (рис. 9).

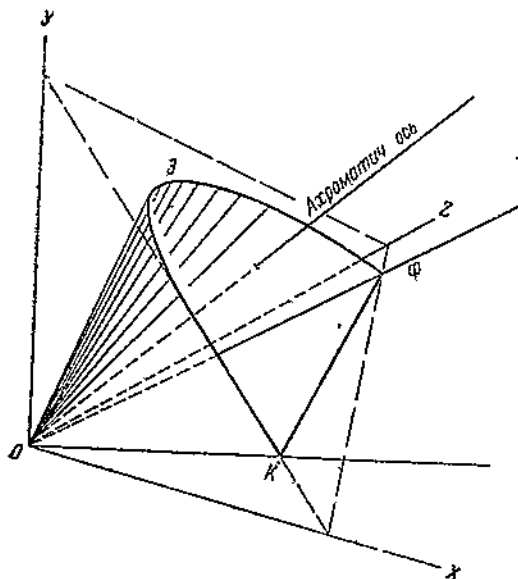


Рис. 9. «Цветовая трубка» в пространственном изображении цветов по трехцветной системе.

Складывая между собой крайние лучи противоположных концов спектра в разных количествах, получаем пурпуровые цвета, которые по правилу сложения векторов должны замыкать конусообразную поверхность чистых спектральных цветов. Таким образом получается неправильного вида конусная трубка («цветовая трубка»). Все реальные, практически осуществимые цвета лежат внутри этой трубки. Вне ее лежат нереальные цвета с чистотой $P > 1$. То обстоятельство, что цветовая трубка ограничена выпуклой поверхно-

стью, объясняет невозможность выбрать в качестве основных три реальных цвета так, чтобы все остальные могли быть на них разложены. Если взять три координатные оси лежащими внутри трубки или на ее поверхности, то часть трубки всегда выйдет за пределы трехгранного координатного угла и, следовательно, возникнет необходимость пользоваться отрицательными слагающими. Из правил построения векторного цветового пространства вытекают некоторые закономерности, на которые следует обратить внимание. Нетрудно показать, что все цвета одного и того же цветового тона должны лежать в одной плоскости, проходящей через ахроматическую ось. Действительно, цвета одного тона и одной чистоты отличаются лишь яркостью и изображаются векторами одного направления, но различной длины, а следовательно, лежат на одной прямой. При разной чистоте менее чистый цвет

получается в результате сложения некоторого количества более чистого с некоторым количеством белого. Так как равнодействующая лежит в той же плоскости, что и складываемые векторы и всегда между ними, то все цвета одного цветового тона должны лежать в одной плоскости, проходящей через ахроматическую ось. Если продолжить такую плоскость, то на ее продолжении за ахроматической осью будут лежать цвета, которые в смеси с данным должны дать белый цвет, так как всегда можно подобрать такие два цвета, лежащие в одной плоскости, но по разные стороны от ахроматической оси, равнодействующая которых пойдет по ахроматической оси. Такие два цвета, дающие в сумме белый, называются дополнительными цветами, так как они дополняют друг друга до белого. Нетрудно показать, что для каждого цвета существует дополнительный только одной определенной длины волны, хотя и любой чистоты. Белый свет, полученный в результате смешения двух или трех цветных потоков, для глаза неотличим от белого излучения термических источников, однако цвета тел при таком белом свете будут, конечно, иными, чем при термическом источнике света.

Пространственный график позволяет точно определять цвета, однако из-за неудобства пространственных построений чаще применяют плоскую диаграмму. Для построения плоской диаграммы проводят плоскость, отсекающую на осях координат (рис. 9) равные отрезки. Эта плоскость пересечет также и поверхность цветовой трубки, причем след от этой поверхности даст на плоскости замкнутую кривую (рис. 10). Вершинами треугольника являются точки пересечения проведенной плоскости с координатными осями. Направление векторов объемного графика изобразится в виде точек пересечения векторов с плоскостью. В середине треугольника будет лежать „белая точка“ — место пересечения с ахроматической осью. Плоский график позволяет характеризовать только цветовой тон, но не яркость, так как цвета, различающиеся между собой по яркости, будут представлены одной точкой.

Значительно более удобным является построение плоского трехцветного графика в прямоугольных координатах, которыми обычно и пользуются (рис. 11). Если принять сумму трех составляющих цвета равной единице, т. е.

$$x + y + z = 1,$$

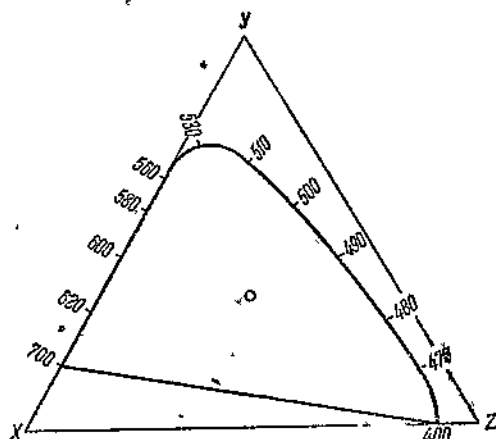


Рис. 10. Плоский трехцветный график в трехугольных координатах.

то из трех составляющих только две будут независимыми переменными, третья же, например z , определится разностью:

$$z = 1 - (x + y)$$

Поэтому на осях прямоугольного графика откладывают по оси ординат значение координаты x (красные), а по оси абсцисс — y (зеленые). Значение третьей координаты z (синия) определяется дополнением до единицы.

Кривая (рис. 11) с обозначениями длин волн от 400 до 700 мμ представляет спектральные цвета, а на прямой линии, замыкающей спектральную, располагаются чистые пурпурные цвета, обозначаемые длиной волны дополнительного цвета со значком '. Все реальные цвета располагаются внутри этого контура. Белому цвету источника B соответствует точка B с относительными координатами: $0,348x$; $0,352y$; $0,300z$. Ряд кривых внутри контура соединяет точки, соответствующие цветам различных длин волн, но одинаковой чистоты. Цифровые обозначения: 10, 20, ... 90 указывают в процентах чистоту цветов, лежащих на этих кривых. Все цвета, получаемые в результате смешения двух любых цветов, всегда лежат на графике на прямой, соединяющей эти два исходные цвета. Если прямая, соединяющая два цвета, проходит через ахроматическую точку B , то данные цвета являются дополнительными друг к другу.

Графиком пользуются следующим образом. Получают трехцветные координаты цвета путем измерения на колориметре или путем расчета из кривых пропускания (см. ниже), причем берут не абсолютные их значения, а относительные. Значения x и y откладывают по осям ZX и ZY и находят на графике точку, соответствующую данному цвету. Чтобы перейти от трехцветных координат к координатам — длина волны и чистота цвета, проводят прямую через найденную точку и белую точку B и продолжают ее до пересечения с линией спектральных цветов. Спектральный цвет, соответствующий точке пересечения, указывает длину волны цвета λ , а положение точки относительно кривых чистоты показывает в процентах чистоту цвета P .

На графике рис. 11 нанесены точки, соответствующие цвету стандартного источника света A (см. ниже, табл. 3) и источника C . Как видно из графика, цвет источника A относительно источника B оказывается желтым ($\lambda = 584$ мμ), а источника C — синим ($\lambda = 480$ мμ). График позволяет только качественно характеризовать цвет, определяя длину волны цвета λ и чистоту P . Количественная характеристика — яркость или коэффициент пропускания для прозрачных тел и коэффициент отражения для непрозрачных определяется путем измерения или рассчитывается по спектральной кривой пропускания или отражения.

7. Расчет цвета по спектральной кривой пропускания или отражения

Численные значения трех координат цвета: x , y , z , для данного тела и любого источника света могут быть найдены, кроме

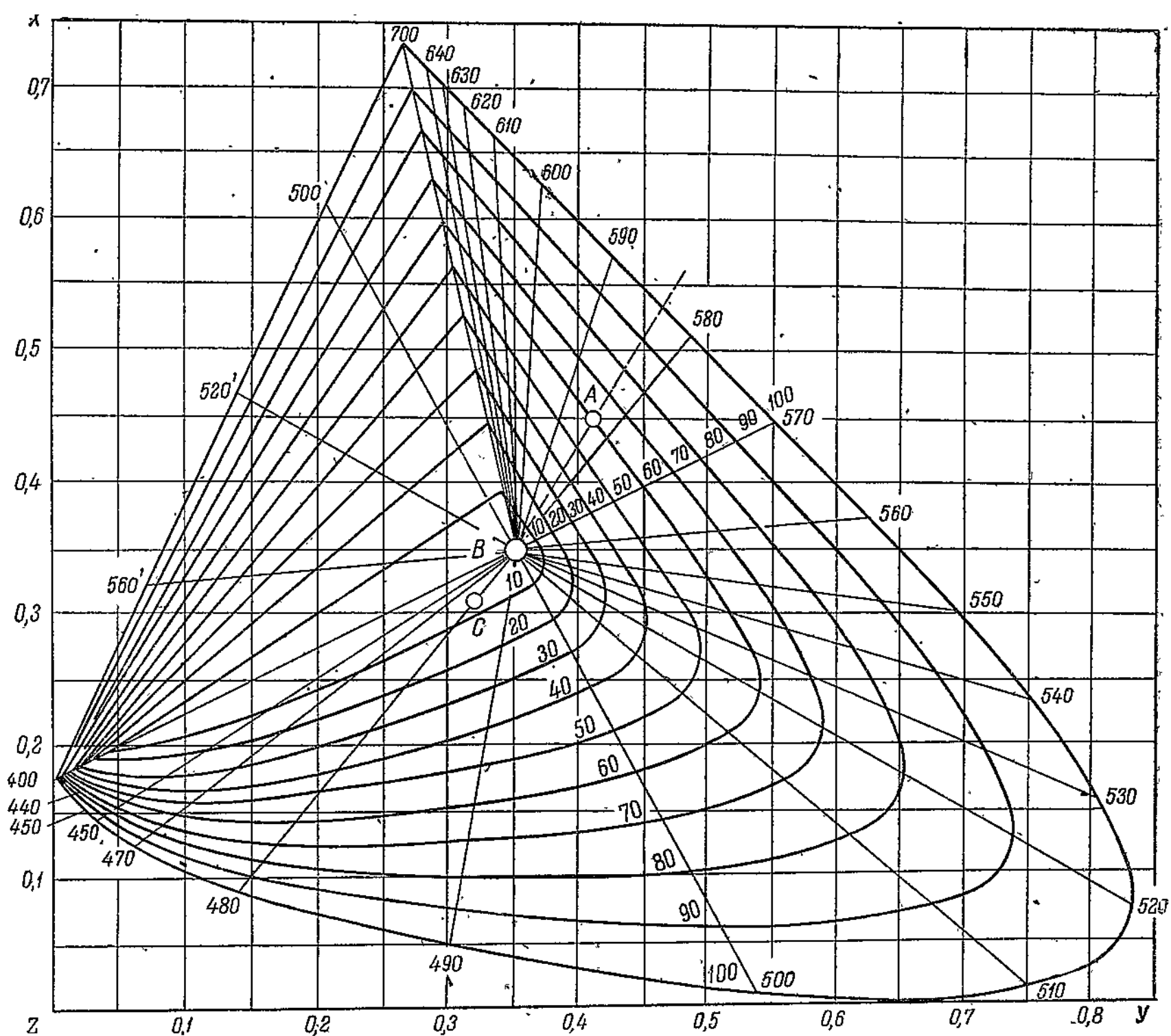


Рис. 11. Плоский трехцветный график в прямоугольных координатах.

непосредственного измерения на колориметре, также методом трехцветного расчета, исходя из кривой спектрального пропускания или отражения.

Пусть наш источник света излучает в 1 сек на участке $\Delta\lambda$ энергию $E_\lambda = E'_\lambda \cdot \Delta\lambda$, где E'_λ представляет ординату кривой испускания источника. Этот лучистый поток дает световой поток $F_\lambda = E'_\lambda \cdot \Delta\lambda \cdot V_\lambda$, где V_λ представляет коэффициент видности излучения.

Если тело (например светофильтр) имеет коэффициент пропускания для данной длины волны τ_λ , то прошедший через него световой поток будет равен:

$$F_\lambda = E'_\lambda \cdot \Delta\lambda \cdot V_\lambda \cdot \tau_\lambda$$

Этот световой поток может быть разложен на три основных цвета:

$$x' = x_{\text{ок}} E'_\lambda \cdot \Delta\lambda \cdot \tau_\lambda$$

$$y' = y_{\text{ок}} E'_\lambda \cdot \Delta\lambda \cdot \tau_\lambda$$

$$z' = z_{\text{ок}} E'_\lambda \cdot \Delta\lambda \cdot \tau_\lambda$$

Таким же образом трехцветными координатами может быть определен цвет прошедшего через тело светового потока для любой другой длины волны.

Для определения цвета тела необходимо сложить монохроматические излучения по всему спектру:

$$x' = \sum_{\lambda=380}^{\lambda=750} x_{\text{ок}} \cdot E'_\lambda \cdot \Delta\lambda \cdot \tau_\lambda$$

$$y' = \sum_{\lambda=380}^{\lambda=750} y_{\text{ок}} \cdot E'_\lambda \cdot \Delta\lambda \cdot \tau_\lambda$$

$$z' = \sum_{\lambda=380}^{\lambda=750} z_{\text{ок}} \cdot E'_\lambda \cdot \Delta\lambda \cdot \tau_\lambda$$

Так как спектр светового потока непрерывен, то переходим к пределам:

$$x' = \int_{\lambda=380}^{\lambda=750} x_{\text{ок}} \cdot E'_\lambda \cdot d\lambda \cdot \tau_\lambda$$

$$y' = \int_{\lambda=380}^{\lambda=750} y_{\text{ок}} \cdot E'_\lambda \cdot d\lambda \cdot \tau_\lambda$$

$$z' = \int_{\lambda=380}^{\lambda=750} z_{\text{ок}} \cdot E'_\lambda \cdot d\lambda \cdot \tau_\lambda$$

Три интеграла и будут координатами определяемого цвета в трехцветной системе. Однако аналитическое выражение для функций E'_λ и τ_λ неизвестно и интегрирование приходится производить графически. Практически достаточно вычислить величины для длин волн всего видимого спектра с интервалами 5—10 мμ.

Значения коэффициентов x_0 , y_0 , z_0 для каждой длины волны спектра известны. Величина E'_λ определяется кривой испускания источника и может быть рассчитана или взята из таблиц. Значение τ_λ берется из кривой пропускания данного тела. При расчетах целесообразно заранее найти величины, не связанные с кривой пропускания тела.

В таблицах 3 и 4 приведены для стандартных источников света А и В (источник С применяется редко) значения величин:

$$K_x = x_{0\lambda} \cdot E'_\lambda \cdot \Delta\lambda$$

$$K_y = y_{0\lambda} \cdot E'_\lambda \cdot \Delta\lambda$$

$$K_z = z_{0\lambda} \cdot E'_\lambda \cdot \Delta\lambda$$

Т а б л и ц а 3

Значения коэффициента K_λ для расчета цвета тел при источнике света А (2448° К)

λ	K_x	K_y	K_z	λ	K_x	K_y	K_z
0,380	0,001	—	0,006	0,570	7,571	9,456	0,021
0,390	0,005	—	0,023	0,580	9,719	9,227	0,018
0,400	0,019	0,001	0,093	0,590	11,579	8,540	0,012
0,410	0,071	0,002	0,340	0,600	12,704	7,547	0,010
0,420	0,262	0,008	1,256	0,610	12,669	6,356	0,004
0,430	0,649	0,027	3,167	0,620	11,373	5,071	0,003
0,440	0,926	0,051	4,647	0,630	8,980	3,704	—
0,450	1,031	0,117	5,435	0,640	6,558	2,562	—
0,460	1,019	0,210	5,851	0,650	4,336	1,637	—
0,470	0,776	0,362	5,116	0,660	2,628	0,972	—
0,480	0,428	0,622	3,636	0,670	1,448	0,530	—
0,490	0,160	1,039	2,324	0,680	0,804	0,292	—
0,500	0,027	1,792	1,509	0,690	0,404	0,146	—
0,510	0,057	3,080	0,969	0,700	0,209	0,075	—
0,520	0,425	4,771	0,525	0,710	0,110	0,040	—
0,530	1,214	6,322	0,309	0,720	0,057	0,019	—
0,540	2,313	7,600	0,162	0,730	0,028	0,010	—
0,550	3,732	8,568	0,075	0,740	0,014	0,006	—
0,560	5,510	9,222	0,036	0,750	0,006	0,002	—
$\Sigma =$					109,822	100,000	35,547

Значения координат цвета источника: $x = 0,448$; $y = 0,407$; $z = 0,145$

Для расчета цвета тела достаточно помножить значения τ_λ на эти коэффициенты и просуммировать результаты умножения по всему спектру.

Т а б л и ц а 4

Значение коэффициента K_λ для расчета цвета тел при источнике света В (4800° K)

λ	K_x	K_y	K_z	λ	K_x	K_y	K_z
0,380	0,003	—	0,014	0,570	7,472	9,334	0,021
0,390	0,013	—	0,060	0,580	8,843	8,396	0,016
0,400	0,056	0,002	0,268	0,590	9,728	7,176	0,010
0,410	0,217	0,006	1,033	0,600	9,948	5,909	0,007
0,420	0,812	0,024	3,899	0,610	9,436	4,734	0,003
0,430	1,983	0,081	9,678	0,620	8,140	3,630	0,002
0,440	2,689	0,178	13,489	0,630	6,200	2,558	—
0,450	2,744	0,310	14,462	0,640	4,374	1,709	—
0,460	2,454	0,506	14,085	0,650	2,815	1,062	—
0,470	1,718	0,800	11,319	0,660	1,655	0,612	—
0,480	0,870	1,265	7,396	0,670	0,876	0,321	—
0,490	0,295	1,918	4,290	0,680	0,465	0,169	—
0,500	0,044	2,908	2,449	0,690	0,220	0,080	—
0,510	0,081	4,360	1,371	0,700	0,108	0,039	—
0,520	0,541	5,072	0,669	0,710	0,053	0,019	—
0,530	1,458	7,594	0,372	0,720	0,026	0,009	—
0,540	2,689	8,834	0,188	0,730	0,012	0,004	—
0,550	4,183	9,603	0,084	0,740	0,006	0,002	—
0,560	5,840	9,773	0,038	0,750	0,002	0,001	—
$\Sigma =$					99,069	100,000	85,223

Значения координат цвета источника: $x = 0,348$; $y = 0,352$; $z = 0,300$.

Для нахождения координат цвета тела для плоского графика необходимо взять относительные значения величин x' , y' , z' :

$$x = \frac{x'}{x' + y' + z'}$$

$$y = \frac{y'}{x' + y' + z'}$$

$$z = \frac{z'}{x' + y' + z'}$$

В таблице 5 приведен пример расчета цвета стекла, окрашенного CoO и CuO , с кривой поглощения, изображенной на рис. 4. Расчет произведен лишь в пределах 410—720 м μ , так как измерение спектрального поглощения на визуальных приборах производится обычно лишь в этих пределах ввиду малой чувствительности глаза в крайних частях спектра. По последней причине такое ограничение мало сказывается на результатах расчета цвета.

Яркость цвета определяется отношением:

$$\frac{K_y \cdot \tau}{K_y}$$

Т а б л и ц а 5

Пример расчета цвета стекла, содержащего CoO и CuO (рис. 4, А)
Источник света А

λ	D	T	$K_x \cdot T$	$K_y \cdot T$	$K_z \cdot T$
410	0,02	0,955	0,067	0,002	0,324
420	0,02	0,955	0,250	0,008	1,200
430	0,02	0,933	0,605	0,025	2,960
440	0,03	0,933	0,864	0,057	4,330
450	0,04	0,812	0,940	0,107	4,950
460	0,06	0,871	0,886	0,183	5,100
470	0,07	0,851	0,661	0,308	4,350
480	0,10	0,794	0,340	0,494	2,880
490	0,14	0,741	0,118	0,770	1,720
500	0,18	0,660	0,018	1,180	0,990
510	0,23	0,588	0,033	1,810	0,570
520	0,26	0,549	0,234	2,620	0,288
530	0,26	0,549	0,667	3,470	0,169
540	0,26	0,549	1,270	4,170	0,089
550	0,28	0,525	1,960	4,500	0,039
560	0,31	0,490	2,700	4,520	0,017
570	0,37	0,426	3,230	4,030	0,009
580	0,45	0,355	3,450	3,270	0,004
590	0,52	0,309	3,640	2,640	0,004
600	0,56	0,275	3,500	2,360	0,002
610	0,58	0,263	3,330	1,670	0,001
620	0,59	0,257	2,920	1,310	—
630	0,63	0,240	2,160	0,887	—
640	0,68	0,209	1,370	0,535	—
650	0,71	0,195	0,845	0,320	—
660	0,69	0,204	0,537	0,198	—
670	0,64	0,229	0,331	0,123	—
680	0,58	0,263	0,211	0,076	—
690	0,55	0,282	0,114	0,041	—
700	0,54	0,288	0,060	0,022	—
710	0,57	0,269	0,029	0,012	—
720	0,60	0,251	0,014	—	—
Суммы			37,354	41,708	29,996
Значения координат цвета стекла: $x = 0,343$; $y = 0,382$; $z = 0,275$ $\lambda = 552 \text{ м}\mu$; $P = 0,18$; $\tau = 38\%$.					

т. е. отношением зеленых потоков — пропущенного к падающему. Суммарное по спектру значение K_y в таблицах 3 и 4 равно 100 и, следовательно, полученное в результате расчета значение величины $K_y \cdot \tau$ представляет в процентах яркость цвета или общий коэффициент пропускания.

Расчет цвета непрозрачных тел производится аналогичным способом, только вместо коэффициента пропускания (τ) берется коэффициент отражения (ρ).

8. Субтрактивное смешение цветов

Изложенные выше закономерности, наблюдаемые при смешении или сложении цветов, относятся лишь к так называемому аддитивному смешению световых потоков. Под аддитивным смешением подразумевается одновременное действие на глаз света смешиваемых цветов. Этот случай не следует путать с явлением образования нового цвета путем смешивания растворов различных красителей или путем сложения нескольких различно окрашенных светофильтров. Последние случаи, в отличие от аддитивного смешения цветов, называют субтрактивным („вычитательным“) смешением, так как здесь образование нового цвета основано на последовательном поглощении (вычитании) различно окрашенными веществами тех или иных цветов из числа пропущенных предыдущими. Термин субтрактивное смешение цветов, хотя и распространен, но по сути является неправильным, так как в данном случае происходят физические явления поглощения, которые зависят не столько от цвета проходящего через окрашенные слои света, сколько от его спектрального состава и не столько от цвета отдельных фильтров, сколько от их кривых поглощения. Например, пурпурный светофильтр, поглощающий только зеленые спектральные лучи не изменит белого света, состоящего лишь из синих и желтых, дополнительных друг к другу спектральных цветов. Имеются зеленые светофильтры, которые, будучи сложены вместе, оказываются красными.

В то время, как все законы аддитивного смешения цветов являются точными, и цвет, получаемый в результате смешения, зависит только от цвета световых потоков, участвующих в смешении, а не от их спектрального состава, — при субтрактивном смешении о получаемом цвете можно судить только после выяснения (чисто физическим путем) состава света, прошедшего через все цветные слои. Предвидеть, каков будет результирующий цвет, основываясь лишь на визуальном цвете окрашенных слоев, невозможно.

При субтрактивном смешении в качестве основных цветов выбираются промежуточные между основными для аддитивного смешения, а именно: пурпурный (минус зеленый), сине-зеленый (минус красный) и оранжевый (минус фиолетовый), так как только с помощью этих цветов возможно получение наиболее чистых спектральных.

Существуют также колориметры, построенные на субтрактивном принципе и применяемые в известных случаях (см. стр. 61).

ГЛАВА ВТОРАЯ

ИЗМЕРЕНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ И РАССЕЯНИЯ СВЕТА ИЗМЕРЕНИЯ ЦВЕТА

1. Фотометры

Фотометры служат для определения освещенности, яркости или силы света. Измерения сводятся к установлению равенства яркостей двух половинок поля зрения и к определению отношения,

в котором для этого пришлось изменить яркость одной из половин. Для исследования цветных и глухих стекол фотометры применяются как самостоятельные приборы или в качестве составной части более сложных приборов (спектрофотометры). Конструкции фотометров различаются главным образом по способам сопоставления яркости полей и способам уравнивания яркостей.

Для точного сопоставления неизвестной яркости с известной необходимо, чтобы оба освещенных поля находились непосредственно друг подле друга. Для сопоставления полей в фотометрах обычно применяются: 1) зеркальце, 2) призмы полного внутреннего отражения в виде так называемого кубика Люммера, 3) бипризма. Эти устройства схематически изображены на рис. 12 (А, Б, В).

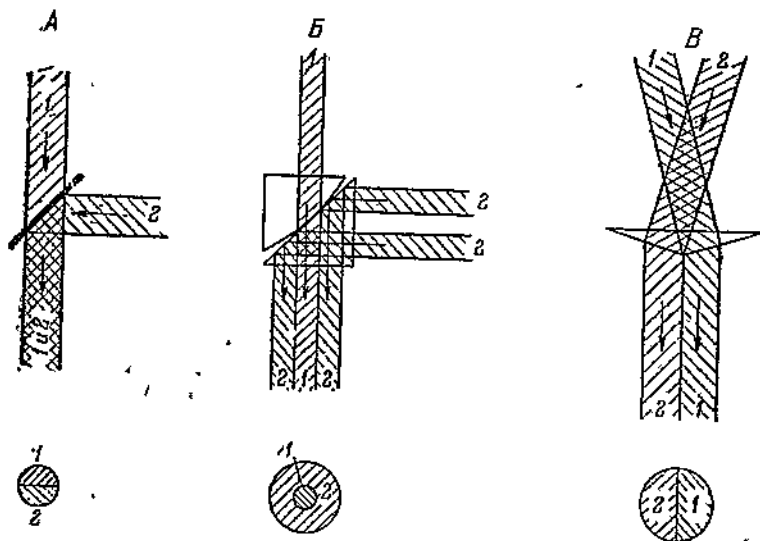


Рис. 12. Устройства для сопоставления полей в фотометрах;
А — зеркальце, Б — кубик Люммера, В — бипризма.

В случае применения зеркальца, оно ставится под углом 45° к направлению лучей от испытуемого источника света 1 (рис. 12, А). Верхним острым краем зеркальца эти лучи частично срезаются, и в глаз наблюдателя попадают только лучи, проходящие над зеркальцем. Боковой свет 2, служащий для сравнения, попадая на зеркальце, отражается им и также попадает в глаз наблюдателя. Таким образом, глаз видит поле, разделенное верхним острым краем зеркальца на две половины. Верхнее полуполе освещается прямым светом 1, проходящим над зеркальцем, а нижнее — боковым светом 2, отраженным от зеркальца.

Более совершенным является кубик Люммера, который при уравнивании яркостей дает полное слияние обоих полуполей, т. е. полное исчезновение границы между ними, что позволяет при уравнивании полуполей достигать точности $1-1,5\%$. Кубик Люммера представляет собой две прямоугольные призмы, сложенные вместе

плоскостями гипотенуз (рис. 12, Б). С части гипотенузной поверхности одной из призм снимается слой стекла в виде кольца, и обе призмы прижимаются настолько сильно друг к другу, чтобы получился оптический контакт. Луч света от источника света 1 проходит через обе призмы только там, где получился оптический контакт, а в остальных местах претерпевает полное внутреннее отражение и отбрасывается в стороны. Боковые лучи 2 от другого источника света попадают на полированную гипотенузу кубика и отражаются в глаз наблюдателя, причем в месте оптического контакта обеих призм они проходят, не испытывая отражения, и уходят в сторону. Поле зрения представляется в виде кольцеобразной фигуры, где средняя часть освещается прямым лучом 1, а кольцеобразная — боковым 2.

В некоторых приборах применяются кубики Люммера более сложного устройства, где два поля, освещаемые одним источником света, выступают на окружающем фоне, освещаемом сравнимым источником света. При измерениях устанавливают прибор не на исчезновение разделительной линии, а на равенство контрастов таким образом, чтобы оба поля выступали одинаково контрастно на окружающем фоне. Точность измерения при этом повышается, примерно, вдвое. Ход лучей в бипризме показан на рис. 12, В и не требует пояснения.

Для уравнивания яркости полей в фотометрах применяются: 1) изменение расстояния до источника света, 2) вращающиеся секторы, 3) диафрагмирование входного зрачка, 4) нейтральный клин, 5) поляризационные устройства.

В приборах, где уравнивание яркости полей производится путем изменения расстояния до источника сравнения, используется закон квадратов, по которому яркость поля изменяется обратно пропорционально квадрату расстояния до источника света.

В секторных фотометрах сила света ослабляется поставленным на пути лучей и быстро вращающимся диском с секторными вырезами, причем угол раствора сектора можно произвольно менять (рис. 13, А). При быстром вращении (> 1500 об/мин) мелькание незаметно и происходит кажущееся ослабление силы света в зависимости от величины угла раствора 2α сектора:

$$J = J_0 \cdot \frac{2\alpha}{360}$$

Имеются весьма сложные приспособления, в которых угол раскрытия сектора можно менять во время вращения.

Для ослабления светового потока применяется также диафрагмирование входного отверстия прибора. Диафрагма состоит обычно из двух пластинок с вырезами (рис. 13, Б), которые при вращении микрометричного винта заходят друг за друга, благодаря чему уменьшается действующее отверстие.

Часто в фотометрах применяются нейтральные серые клинья из стекла или из окрашенной желатины, нанесенной на стекло. Уравнивание яркости полей производится путем перемещения с помощью кремальеры клина, помещаемого в ходе одного из

пучков света. Изменение плотности на 1 см перемещения клина является „константой клина“, которая может быть определена на любом из фотометров. При установке клина в плоскости диафрагмы поля зрения оно оказывается освещенным неравномерно, так как имеет меняющуюся по длине плотность. Во избежание этого в поле зрения устанавливается неподвижно обратный клинышек („подклин“) с тем же градиентом плотности (рис. 13, В). Не удастся изготовить совершенно „нейтрально-серые“ клинья, поэтому, например в спектрофотометрах, приходится определять константу клина для каждой длины волны.

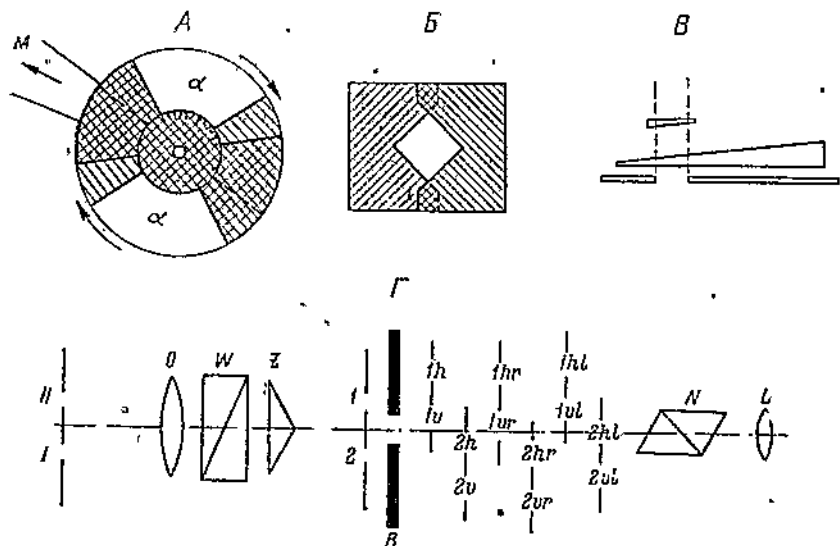


Рис. 13. Устройства для уравнивания яркости полей в фотометрах: А — вращающийся сектор, Б — диафрагмирование входного зрачка, В — нейтральный клин, Г — поляризационное устройство Мартенса.

Весьма распространено для уравнивания яркости полей применение поляризационных призм. Если поместить две призмы Николя одну за другой и вращать одну из них (анализатор), то изменение силы света, проходящего через нее, происходит по закону:

$$J = J_0 \cos^2 \alpha$$

Рассмотрим оптическое устройство, применяемое в фотометре Мартенса, схема которого показана на рис. 13, Г. Линза О дает изображение двух, освещаемых сравниваемыми источниками света, щелей фотометра I и II в своей фокальной плоскости (1 и 2). При прохождении через призму Воластона W, представляющую собой две склеенные между собой призмы из исландского шпата, каждое из изображений щели разлагается на два поляризованных горизонтально и вертикально: 1h, 1v, 2h и 2v. Эти изображения, вследствие отклонения в призме Воластона, несколько смещены относительно 1 и 2. Полученные четыре изображения, благодаря би-

призме Z , разделяются каждое на два (см. рис. 12, B), причем 4 изображения оказываются несколько смещенными бипризмой вниз, а 4 — несколько вверх ($1hr, 1vr, 2hr, 2vr$ и $1hl, 1vl, 2hl, 2vl$). Все эти 8 изображений, хотя и показаны на чертеже для удобства лежащими в разных плоскостях, фактически лежат в плоскости 1—2. Диффрагма B пропускает лишь пучки $1vr$ и $2hl$; глаз, смотря через окуляр L , видит одну грань бипризмы, освещенную вертикально поляризованным светом от щели 1, и другую грань — освещенную поляризованным горизонтально светом от щели 2. Вращающейся призмой Николя N обе половины поля зрения можно установить на равную яркость.

Поляризационные фотометры применяются главным образом для определения пропускания различных веществ или для сравнения двух образцов между собой.

Обозначим через α_0 тот угол поворота призмы Николя, при котором достигается равенство яркости полей в отсутствии испытуемого образца (нульпункт). Если сила света первого и второго пучка, падающих на щели фотометра, равна J'_0 и J''_0 , то имеем:

$$J'_0 \cos^2 \alpha_0 = J''_0 \sin^2 \alpha_0$$

или

$$\frac{J'_0}{J''_0} = \operatorname{tg}^2 \alpha_0 \quad (1)$$

Если в один или оба пучка ввести поглощающее вещество с пропусканием T' и T'' , то для восстановления фотометрического равновесия придется повернуть призму Николя на угол α_1 . Если J' и J'' — сила света потоков после прохождения поглощающих образцов, то при равенстве яркости полей фотометра

$$J' \cos^2 \alpha_1 = J'' \sin^2 \alpha_1$$

или

$$\frac{J'}{J''} = \operatorname{tg}^2 \alpha_1 \quad (2)$$

Так как $\frac{J'}{J'_0} = T'$ и $\frac{J''}{J''_0} = T''$, то пользуясь уравнением (1), можно преобразовать уравнение (2) в следующее:

$$\frac{T'}{T''} = \frac{\operatorname{tg}^2 \alpha_1}{\operatorname{tg}^2 \alpha_0} \quad (3)$$

из которого и определяется отношение пропускания двух образцов. Если второй образец отсутствует ($T'' = 1$), то пропускание T' испытуемого образца равно:

$$T = \frac{\operatorname{tg}^2 \alpha_1}{\operatorname{tg}^2 \alpha_0} \quad (4)$$

где α_0 и α_1 — углы поворота призмы Николя при равенстве яркости полей без образца (нульпункт) и с образцом.

Кроме описанного выше поляризационного фотометра Мартенса, приведем схему весьма распространенного фотометра расстояния — типа Вебера, который в различных вариациях изготавливается рядом

фирм и применяется главным образом для определения силы света различных источников.

В этом фотометре (рис. 14) освещенность пластинки из молочного стекла M_1 , создаваемая нормальной лампой L , сравнивается с помощью кубика Люмера W с освещенностью пластинки M_2 , создаваемой исследуемым источником света. Уравнивание яркости полей кубика производится путем изменения расстояния источника L от молочного стекла M_1 . Сила света испытуемого источника J_1 определяется, согласно закону квадратов расстояния, из уравнения:

$$J_1 = \frac{J_2 \cdot d_2^2}{d_1^2},$$

где J_2 — сила света нормальной лампы L , d_2 — расстояние ее до пластинки M_1 , а d_1 — расстояние от испытуемого источника до пластинки M_1 .

Тот же принцип изменения расстояния использован в фотометре Государственного оптического института (ГОИ) и люксметре Тиходеева Всесоюзного института метрологии и стандартизации (ВИМС).

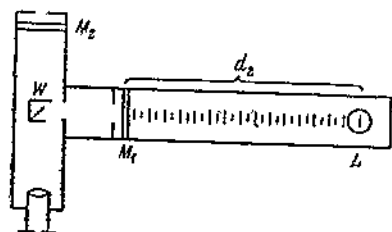


Рис. 14. Схема фотометра расстояния, типа Вебера.

В последнее время большое распространение получают объективные фотоэлектрические фотометры; устройство их весьма просто и результаты измерений надежны.

Основными частями прибора являются селеновый фотоэлемент и стрелочный гальванометр. Селеновый фотоэлемент под действием света дает ток, сила которого пропорциональна упавшему на него световому потоку. Кривая чувствительности фотоэлементов отличается, однако, от кривой чувствительности глаза. Селеновые фотоэлементы, в частности, обладают повышенной чувствительностью к красным и фиолетовым лучам и чувствуют также инфракрасные лучи. Поэтому перед фотоэлементом в фотометре устанавливают специальный светофильтр, благодаря которому кривая чувствительности фотоэлемента приближается к кривой чувствительности глаза.

Фотоэлектрические фотометры являются весьма удобными приборами для определения коэффициента общего пропускания цветных стекол. Такая установка легко может быть собрана в любой лаборатории и состоит из светонепроницаемого ящика с лампой накаливания и линзой, направляющей параллельный пучок света на селеновый фотоэлемент с корректирующим фильтром. Ток от фотоэлемента подводится к стрелочному гальванометру, находящемуся вне ящика. Пропускание определяется из уравнения:

$$T = \frac{J_1}{J_0} = \frac{i_1}{i_0},$$

где i_0 — сила тока или величина отклонения стрелки гальванометра без испытуемого стекла, i_1 — то же при установке перед фотоэлементом пластинки испытуемого стекла.

Нить лампы накаливания должна иметь ту же цветовую температуру, по отношению к которой определяется коэффициент пропускания (см. примечание на стр. 60).

2. Спектрографы и монохроматоры

Различного рода спектральные исследования, в частности исследование спектрального поглощения стекол, связано с применением приборов, позволяющих разлагать свет источника на составляющие его монохроматические излучения (спектроскопы, спектрографы) или выделять из смешанного излучения источника, более или менее строго, монохроматическое излучение (монохроматоры).

Общая схема такого рода приборов показана на рис. 15. Коллиматорная труба прибора имеет на одном конце объектив O , а на

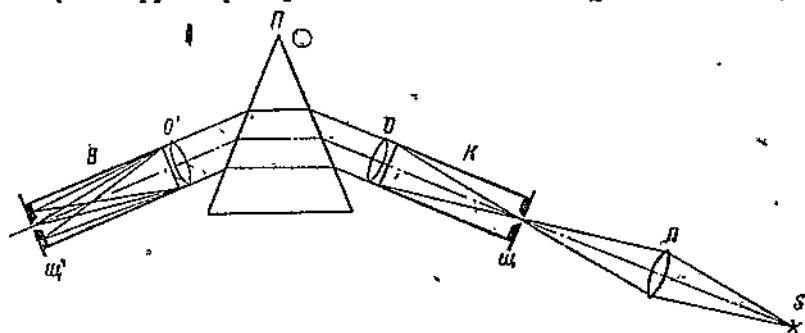


Рис. 15. Схема призмного спектрографа.

другом конце расположенное в фокусе объектива щелевое устройство Ψ , называемое входной щелью прибора. Назначение коллиматорной трубы — направить на дисперсионную призму Π параллельные пучки лучей от каждой точки освещенной щели. Выходная или окулярная труба прибора B устроена аналогично коллиматорной трубе и имеет целью получить в плоскости выходной щели Ψ' изображение спектра, образованного дисперсионной призмой Π . В таком виде прибор представляет собой монохроматор, так как выходная щель вырезает из спектра, расположенного в плоскости щели, узкий монохроматический участок, ширина или чистота которого обусловлена шириной как входной, так и выходной щели прибора. Особое устройство позволяет вращать дисперсионную призму вокруг оси, расположенной перпендикулярно к плоскости чертежа. Благодаря этому на выходной щели можно получать различные участки спектра. На отсчетном барабане, связанном с дисперсионной призмой, нанесены деления, показывающие длины волн.

В спектроскопах окулярная труба вместо щели заканчивается окуляром, через который можно видеть весь спектр источника. В спектрографах вместо окуляра помещается фотографическая ка-

мера. В двух последних приборах отсчетный барабан отсутствует, а обычно имеется шкала с длинами волн, которая видна через окуляр подле спектра.

Для того чтобы использовать полную светосилу спектрографа или монохроматора, необходимо чтобы конденсорная линза (A , рис. 15), проектирующая на щель изображение источника света S удовлетворяла условию:

$$D_A : f \geq D_0 : F,$$

где D_A и D_0 — диаметры конденсорной линзы и объектива трубы, а f и F — расстояния щели от конденсора и от объектива коллиматора.

Щели в спектральных приборах делаются раздвижными и при помощи винтового устройства ширину их возможно изменять в широких пределах (от 0,005 мм). Чем уже установлены щели, тем более монохроматичный свет дает прибор, но тем меньше получаемая яркость. Обычные монохроматоры не дают, однако, совершенно чистого монохроматического света даже при узких щелях, так как благодаря многократным отражениям света в оптической части прибора на щель попадает также рассеянный белый (паразитный) свет. Для особо точных работ применяют поэтому так называемые двойные монохроматоры, в которых спектральный пучок, выходящий из первого прибора, поступает через входную щель во второй такой же прибор, где рассеянный паразитный свет разлагается, и через вторую выходную щель выходит чистый монохроматический пучок. Недостаток таких приборов — их сложность и малая светосила. В простых приборах для ослабления рассеянного света, который особенно заметен при работе в крайних частях спектра (красный, фиолетовый), перед щелью устанавливают сменные красный и синий фильтры (стекло, желатина), поглощающие большую часть рассеянного света.

Спектральные приборы изготавливаются для видимой, ультрафиолетовой и для инфракрасной областей спектра. В приборах первого типа применяется стеклянная оптика, причем дисперсионные призмы делаются обычно из флинта, что позволяет получить более широкий спектр. Для работы в ультрафиолетовой области оптика изготавливается из кварца (прозрачен до 210 мμ) и флюорита (прозрачен до 127 мμ). В инфракрасных монохроматорах призмы изготавливаются из каменной соли или сильвина, а вместо коллиматорных линз применяются вогнутые металлические зеркала. Отдельные типы монохроматоров и спектрографов различаются по устройству дисперсионных призм, которые иногда делаются весьма сложными. Конструкции щелевых устройств и приспособления для отсчета длин волн также значительно варьируют. Спектральные приборы изготавливаются многими фирмами. Более известные приборы фирм Хильгера (Hilger, Лондон), Шмидт и Генш (Schmidt—Haensch, Берлин), Лейсс (Leiss, Берлин), Цейсс (Zeiss, Иена). Хорошей моделью советского производства является монохроматор Раутиана (ГОИ), к которому прилагаются соответствующие насадки, превращающие его в спектроскоп или спектрограф (размер фотопластинки 6 × 9 см).

3. Спектрофотометры

Спектрофотометры являются приборами для количественного определения спектрального поглощения и, как показывает название,

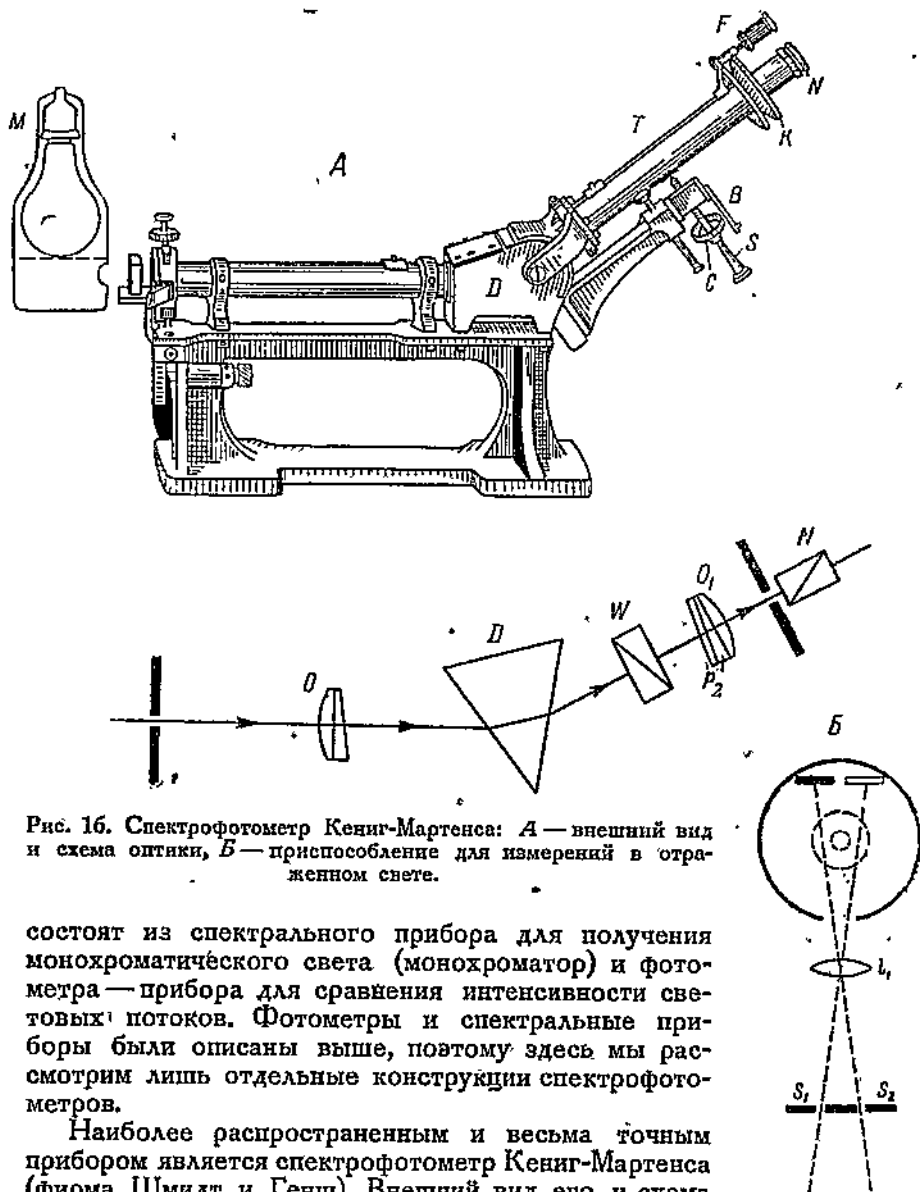


Рис. 16. Спектрофотометр Кениг-Мартенса: А — внешний вид и схема оптики, Б — приспособление для измерений в отраженном свете.

состоят из спектрального прибора для получения монохроматического света (монохроматор) и фотометра — прибора для сравнения интенсивности световых потоков. Фотометры и спектральные приборы были описаны выше, поэтому здесь мы рассмотрим лишь отдельные конструкции спектрофотометров.

Наиболее распространенным и весьма точным прибором является спектрофотометр Кениг-Мартенса (фирма Шмидт и Генш). Внешний вид его и схема показаны на рис. 16. Спектрофотометр отличается от поляризационного фотометра Мартенса (стр. 38) лишь тем, что на пути лучей между линзой О и призмой Воластона W постав-

лена дисперсионная призма D из тяжелого флинта. Призмочки ρ_1 и ρ_2 предназначены для отклонения в сторону с пути центрального пучка рассеянного постороннего света. Установка на требуемую длину волны производится изменением наклона окулярной трубы T относительно призмы D при помощи микрометрического винта S , на острие которого труба опирается. На барабане с делениями C отсчитываются сотые доли оборотов винта S , а целые отсчитываются с помощью линейки B , укрепленной около барабана.

Если смотреть через окулярную щель спектрофотометра, то поле зрения, ограниченное круглой диафрагмой, представляет разделение на две равные части преломляющим ребром бипризмы. Свет обоих полей поляризован, как и в фотометре Мартенса, во взаимно перпендикулярных направлениях. На верхнюю часть объективной трубы насажена трубка с призмой Николя N . При вращении призмы Николя происходит изменение яркости обоих полей. При некотором положении призмы Николя возможно получить равенство яркости обоих полей, что сопровождается исчезновением границы между ними. Угол поворота призмы Николя отсчитывается при помощи круга с делениями K и неподвижного указателя F . Равенство яркости полей наблюдается при четырех положениях призмы Николя, по одному в каждом квадранте.

Если α_I — отсчет, соответствующий равенству в первом квадранте, то во втором — отсчет $\alpha_{II} = 180 - \alpha_I$, в третьем — $\alpha_{III} = 180 + \alpha_I$ и в четвертом $\alpha_{IV} = 360 - \alpha_I$. Обычно наблюдается некоторое отклонение от этих значений вследствие неточностей прибора. Правильное значение угла поворота может быть получено, если взять среднее арифметическое из двух отсчетов в двух противоположных квадрантах (I и III или II и IV).

При работе со спектрофотометром необходимо применение специального осветителя. Наиболее целесообразным (в частности для измерения стекол) является диффузный осветитель Демкиной и Раутиана (ГОИ), схематически изображенный на рис. 16 (Б). Этот осветитель представляет собой полый алюминиевый или фарфоровый разъемный посередине сосуд, в котором помещается газонаполненная лампа 300 W. В нижней части сосуда, на высоте около 4 см имеется отверстие диаметром в 2—3 см, которое и является излучателем. Внутренняя поверхность сосуда коптится магнием путем сжигания ленты или стружек металлического магния (30—40 г). Коэффициент отражения окиси магния составляет около 98% и, благодаря многократным отражениям света внутри осветителя, выходящий из отверстия свет является совершенно диффузным и однородным. При применении диффузного осветителя меньше сказываются недостатки измеряемого образца (царапины, свили), а также смещения и сотрясения прибора во время работы. Диффузный осветитель приставляется к спектрофотометру на расстоянии 2—3 см от щелей.

При измерениях на спектрофотометре следует обращать внимание на ширину щелей. Чем больше ширина щелей, тем ярче фотометрические поля, но тем меньше их степень монохроматичности.

Для большинства измерений достаточно, чтобы щель вырезала из спектра область $\Delta\lambda = 5-10$ мμ, что достигается при очень узких входных щелях (коллиматорная щель) и при следующей ширине выходной (окулярной) щели:

Для λ	400 мμ	0,9 мм
" "	440 "	~0,6 "
" "	520 "	~0,3 "
" "	600 "	~0,2 "
" "	700 "	~0,1 "

Если ширина входной щели равна ширине окулярной, то $\Delta\lambda$ увеличивается почти вдвое. При измерениях обычно изменяют лишь ширину окулярной щели. В участках спектра, где наблюдается крутой подъем кривой поглощения измеряемого образца, щель берется уже; при пологом ходе кривой можно применять более широкие щели.

На спектрофотометре измеряется для данной длины волны λ (вернее—для узкой области спектра $\Delta\lambda = 5-10$ мμ) отношение яркости двух пучков света, входящих в прибор. Измерение производится путем уравнивания яркости полей до и после введения на пути одного из двух пучков света испытуемого образца.

Здесь описывается более простой и более точный способ, при котором не требуется определять нульпункт, а испытуемый образец устанавливается сначала перед одной щелью, а затем перед второй.

Для поляризационного фотометра, как было показано выше (стр. 39, уравнение 4), пропускание образца равно:

$$T = \frac{\operatorname{tg}^2 \alpha_1}{\operatorname{tg}^2 \alpha_0}$$

При перемещении образца, т. е. при установке его перед второй щелью, уравнивание полей наступит при некотором угле α_2 . Тогда

$$T = \frac{\operatorname{tg}^2 \alpha_0}{\operatorname{tg}^2 \alpha_2}$$

Перемножая оба выражения, получим

$$T^2 = \frac{\operatorname{tg}^2 \alpha_1}{\operatorname{tg}^2 \alpha_2},$$

а после извлечения квадратного корня:

$$T = \frac{\operatorname{tg} \alpha_1}{\operatorname{tg} \alpha_2},$$

где α_1 и α_2 — углы поворота призмы Николя, соответствующие равенству яркости полей при положении образца перед одной и перед другой щелью прибора.

При установке перед щелями только одного исследуемого образца стекла получают пропускание его вместе с потерями, вызываемыми отражением света у поверхностей. Эти потери можно учесть, рассчитывая пропускание света веществом по формуле:

$$T = \frac{T_0}{(1-r)^2}$$

где T — пропускание стекла, T_0 — измеренное пропускание образца, а r — коэффициент отражения одной поверхности, вычисляемый по формуле Френеля (стр. 11).

Для обычных стекол с показателем преломления $\sim 1,5$ — $r = 0,04$ и

$$T \approx \frac{T_0}{92}$$

Обычно потери света на отражение поверхностями измеряемого образца не рассчитывают, а перед второй щелью спектрофотометра устанавливают тонкую пластинку бесцветного стекла, близкого по составу с исследуемым. В этом случае исключаются потери света на отражение поверхностями цветного образца, и результат измерения представляет пропускание вещества как такового (без поверхностей), что оказывается удобным при пересчетах пропускания на другие толщины.

Если требуется определить поглощение, вызываемое лишь растворенным в стекле красителем, то для учета поглощения света самим стеклом перед второй щелью прибора устанавливают образец неокрашенного стекла того же состава и той же толщины, как и исследуемый окрашенный.

Самые лучшие субъективные фотометрические измерения позволяют сравнивать яркость полей с точностью до 1%. Так как показатель поглощения, концентрация красителя и другие величины определяются с помощью плотности D , которая является логарифмическим отношением яркостей, то погрешность в определении этих величин зависит от абсолютной величины D . Плотность $D=1$ определяется поэтому с точностью до 0,4% ($\lg 1,01 = 0,004$), а плотность $D=0,1$ определится с точностью до 4%.

Увеличение плотности измеряемого образца с целью повышения точности измерений возможно лишь до определенных пределов, так как при плотности $D > 1,5$ точность спектрофотометрических измерений резко падает вследствие малой яркости полей, влияния рассеянного света и пр. Практически наибольшая точность ($\pm 1-2\%$) получается в тех случаях, когда измеряемая плотность образца лежит в пределах 0,3—1,2. При измерениях в крайних частях спектра, благодаря малой чувствительности глаза, влиянию рассеянного света и пр., ошибка в определении пропускания составляет 5% и больше. Для получения необходимой точности измерения вдоль по спектру применяется несколько образцов таких толщин, чтобы измеряемая плотность не выходила из указанных выше пределов. Для точных измерений следует производить не менее 10 отсчетов угла поворота призмы Николя при установке образца перед каждой из щелей. При технических измерениях обычно достаточно брать среднее из трех отсчетов, особенно в средней части спектра. При измерениях в крайних частях спектра, а также при очень крутом ходе кривой поглощения измеряемого образца количество отсчетов следует увеличивать.

Для построения кривой поглощения или пропускания обычно достаточно произвести измерения через 10 мμ. Если известен ход

кривой поглощения данного красителя, то для построения кривой или для определения концентрации красителя можно ограничиться измерением поглощения лишь для нескольких длин волн, выбирая для этого точки, соответствующие максимумам и минимумам кривой поглощения. В областях резкого изменения поглощения, а также в максимумах и минимумах точки следует брать чаще, при пологом течении кривой — реже.

При измерениях в крайних частях спектра, начиная с 620 мμ и выше, а также ниже 460—470 мμ, для устранения сильно мешающего здесь рассеянного света, необходимо применять соответственные красные и синие фильтры, которые с подходящей оправкой надеваются на окуляр.

На спектрофотометре Кениг-Мартенса можно измерять также спектральный коэффициент отражения непрозрачных окрашенных образцов, например, заглушенных цветных стекол.

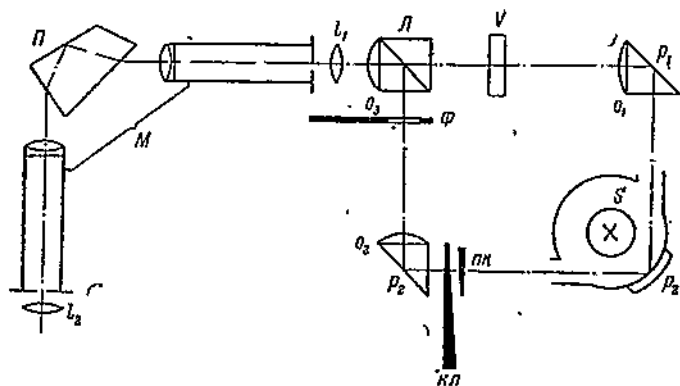


Рис. 17. Схема спектрофотометра Раутмана (ГОИ).

При измерениях отражения на входные щели прибора S_1 и S_2 (рис. 16, Б) линзой l_1 проектируются изображения исследуемой поверхности и стандартной белой поверхности, густо покрытой окисью магния, расположенные рядом внутри диффузного осветителя.

При работе со спектрофотометром необходимо следить за тем, чтобы он был хорошо проградирован и отъюстирован, так как с течением времени юстировка нарушается. Признаки разъюстировки следующие: 1) при измерении фильтров с крутым ходом кривой поглощения поля прибора имеют неравномерную освещенность; 2) освещенность полей изменяется при перемещениях глаза перед окуляром; 3) между фотометрическими полуполями наблюдается черная или белая полоска; 4) при установке барабана на желтую часть спектра ($\lambda \cong 570$ мμ) заметна разница в цвета обоих фотометрических полуполей; 5) нульпункт прибора смещен с нормального положения. Нормальное положение нульпункта 39° или 51° (в зависимости от положения призмы в данном приборе) и при вращении барабана с обозначениями длин волн нульпункт может изменяться в пределах $0,4-0,6^\circ$. При наличии

уже одного из указанных недостатков требуется юстировка и обязательная последующая градуировка спектрофотометра.

Другие типы спектрофотометров иностранных фирм редко встречаются в наших лабораториях, поэтому мы опишем лишь два спектрофотометра отечественного производства. На рис. 17 изображена схема спектрофотометра Раутиана (ГОИ).

Наблюдение здесь производится через монохроматор M . Линза l_1 , помещенная около входной щели, и линза l_2 — у выходной щели дают изображение кубика Люмера L , которое и рассматривает глаз наблюдателя. Источник света представляет собой диффузный осветитель с двумя отверстиями. Пучки света выходят из одного небольшого участка внутренней стенки диффузного осветителя и с помощью одинаковых призм ρ_1 и ρ_2 направляются на кубик Люмера. Благодаря линзам O_1 , O_2 и O_3 , наклеенным на призмы и на кубик Люмера, пучки света на протяжении от призм ρ_1 и ρ_2 до кубика — параллельны, а, выходя из кубика, сходятся на входной щели монохроматора, заполняя ее апертуру. Измеряемый образец V помещается в одном из пучков света.

Установка монохроматора на нужную длину волны производится вращением связанного с дисперсионной призмой P барабана со специальными нарезками (на схеме не показан). Уравнивание яркости в поле зрения производится с помощью нейтрального клина kl (с подклином lk), помещаемого в другой пучке и перемещаемого от руки посредством кремальеры. Дополнительно к клину, в том же пучке могут помещаться приводимые электромотором во вращение сменные секторные диски ϕ с постоянными отверстиями, уменьшающие интенсивность света в 10 и 100 раз. Так как клин не является совершенно нейтральным по всему спектру, а имеет селективность, то константа клина (см. стр. 38) определяется градуировкой для разных длин волн, что может быть произведено на том же приборе с помощью вращающихся секторных дисков.

Оптическая плотность образца определяется из формулы:

$$D_\lambda = (m_1 - m_0) \cdot k_\lambda,$$

где k_λ — константа клина, для данной длины волны, выраженная в плотности на 1 мм изменения длины клина, а m_1 и m_0 — отсчеты положения клина, выраженные также в миллиметрах.

При измерении путем перемещения клина уравнивают яркость полей прибора в отсутствии измеряемого образца и отмечают положение клина m_0 , затем производят уравнивание полей со включенным образцом и отмечают новое положение клина m_1 .

Если измеряется коэффициент отражения, то в осветитель ставятся две плоскости (специальная откидная дверца ρ_2 осветителя), на одной из которых находится стандартная белая поверхность, а на другой — измеряемая.

Для более грубых технических измерений поглощения вдоль по спектру, в частности для контроля производства, браковки и приемки цветного стекла, можно применять спектрофотометры упрощенного типа, в частности упрощенный спектрофотометр Дем-

жиной (ГОИ). Схема этого прибора приведена на рис. 18. Осветителем служит лампа L в 50—75 W, заключенная в металлический кожух K , покрытый изнутри белой матовой краской (диффузный излучатель). Зеркала Z_1 и Z_2 отражают свет одного и того же ярко освещенного участка стенки кожуха соответственно в направлении $Z_1 \rightarrow z$ и $Z_2 \rightarrow z$. Зеркальце z с острым горизонтальным краем отражает первый пучок в направлении, совпадающем с осью второго пучка $Z_2 \rightarrow z$, который проходит над зеркальцем z . Таким образом глаз, помещаемый у отверстия A , видит через окуляр круглое поле, разделенное по горизонтали на две равные части: верхнюю, освещенную потоком, отраженным от зеркала Z_2 , и нижнюю — освещенную потоком, отраженным от зеркала Z_1 и z .

У окулярной раковины находится диск D с 12 цветными фильтрами. При повороте диска можно вводить в поле зрения различные светофильтры, вырезающие тот или иной участок спектра. В особое отделение ящика прибора на пути пучка $Z_1 \rightarrow z$ вставляются испытываемые образцы стекла V , а на пути пучка $Z_2 \rightarrow z$ — серый нейтральный клин K , позволяющий производить уравнивание яркости обоих полей. Кроме того для уменьшения яркости второго поля можно вводить еще дополнительный нейтральный фильтр ϕ_1 или ϕ_2 .

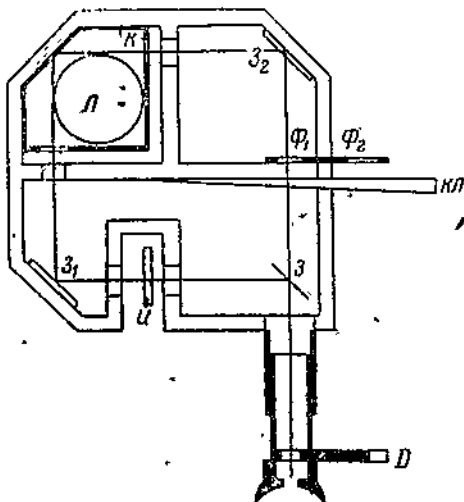


Рис. 18. Схема упрощенного спектрофотометра Демкиной (ГОИ).

Измерение поглощения (пропускания) испытываемых образцов производится следующим образом. Сначала определяются нулевые точки прибора. Для этого вводятся последовательно один за другим окулярные светофильтры и производятся отсчеты по шкале клина, когда наступает фотометрическое равенство, без введения испытываемых образцов. Далее, установив испытываемый образец стекла, находят новые положения клина, при которых опять наблюдается равенство яркости полей.

Если через $a_1, a_2, \dots, a_{12}$ обозначить отсчеты по шкале клина при введении темнокрасного, красного, оранжевого и т. д. фильтров в отсутствии испытываемого образца, а через $b_1, b_2, \dots, b_{12}$ — соответственные отсчеты с образцом, то разности $(b_1 - a_1)$, $(b_2 - a_2)$, и т. д., умноженные на константу клина, должны дать определяемые плотности.

Светофильтры прибора пропускают более или менее широкие области спектра, поэтому измеренные плотности необходимо относить к „эффективным“ длинам волн фильтров. Эти значения, а также константы клина для каждого из фильтров даются в инструк-

ции для данного прибора. Точность определения плотности на упрощенном спектрофотометре составляет $\pm 10\%$ от определяемой величины. В крайних частях спектра, а также в местах резкого изменения кривой плотности точность значительно ниже.

Весьма удобным визуальным прибором для быстрого промера спектрального поглощения является спектроденсограф Гольберга (фирма Цейсс-Икон, Берлин). Спектроденсограф состоит из монохроматора и спектрофотометра, связанных между собой так, что установка их производится одновременно. Благодаря такой системе (тип двойного монохроматора), те большие неточности, которые получаются в обычных спектрофотометрах при измерениях в крайних частях спектра (рассеянный свет), здесь отпадают. Источником света служит небольшая лампочка накаливания (6 В). Разделение луча производится при помощи двойной линзы (билинза), а совмещение обоих спектров (полуполя) — бипризмой. Уравнивание яркости полуполей производится с помощью нейтрального серого клина.

Существенной особенностью спектроденсографа является автоматическое вычерчивание кривой поглощения. Для этого у прибора имеется каретка со столиком, которая может передвигаться в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Движение каретки в одном направлении механически связано с движением фотометрического серого клина, а в другом направлении — с дисперсионными призмами. При измерении на столике укрепляется разграфленный лист бумаги с обозначенными длинами волн и плотностями. Вращая одной рукой головку винта, связанного с призмами, устанавливают различные длины волн, а вращая другой рукой головку винта, связанного с клином, уравнивают яркости полей. Уравняв поля, нажимают на рычажок, связанный с иглой, делающей прокол на бумаге, и переходят к следующей длине волны. В результате получается готовая кривая плотностей, состоящая из проколов. Прибор чрезвычайно прост в работе, и полная кривая получается за 2—3 минуты. Измерения производятся в темноте, и чувствительность глаза не нарушается необходимостью производить отсчеты и запись результатов. Благодаря большой светосиле прибора можно промерять плотности до 3. Точность измерения 3—5%. На спектроденсографе можно также получать кривую коэффициента отражения для непрозрачных тел.

Кроме визуальных — субъективных методов спектрофотометрии применяются также объективные методы, имеющие в ряде случаев существенные преимущества. Фотографическая спектрофотометрия применяется обычно лишь для ультрафиолетовой области и будет описана ниже. Для видимой части спектра особенно удобной оказывается фотоэлектрическая спектрофотометрия. Схема простой фотоэлектрической установки приведена на рис. 19. На входную щель монохроматора M линзой O проектируется изображение нити мощной лампы накаливания L (кинопроекционная лампа 500 W). В данном случае не требуется особо равномерного освещения щели. Измеряемый образец V помещается в светонепроницаемой коробке за выходной щелью монохроматора и непосредственно за ним в той же коробке помещается селеновый фотоэлемент Φ , соединенный

с зеркальным гальванометром T . Измерения чрезвычайно просты: измеряется фототок i_1 при включенном образце и i_0 — без образца. Отношение $\frac{i_1}{i_0}$ дает коэффициент пропускания T_λ — для данной длины волны. Перемещая призму монохроматора и отмечая всякий раз отклонения гальванометра, получают полную кривую пропускания образца.

Наибольшую неприятность представляют колебания интенсивности источника света (колебание напряжения в сети), поэтому необходимо делать отсчеты для каждой длины волны по 2—3 раза без образца и с образцом. Измерения производятся быстро и в светлом помещении. Точность измерения примерно равна точности измерений на спектрофотометре Кениг-Мартенса, а в красной части спектра (большая чувствительность фотоэлемента) — она выше. При измерениях в крайних частях спектра, особенно в фиолетовой, необходимо включать светофильтры. Для устранения колебаний интенсивности источника света применяют мало-вольтные лампочки, питаемые от батареи аккумуляторов с последующим усилением фототока усилительными лампами.

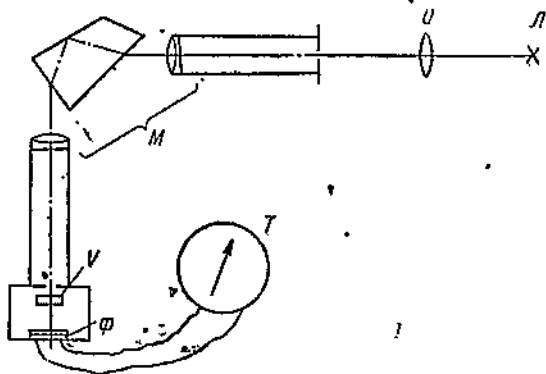


Рис. 19. Схема объективного фотоэлектрического спектрофотометра.

Наиболее точным из всех описанных выше является нулевой компенсационный фотоэлектрический метод измерения. Свет от источника, пропущенный через монохроматор, подводится к селеновому фотоэлементу попеременно по двум путям. В один пучок помещается исследуемый образец, а в другой — нейтральный серый клин или какое-либо другое ослабляющее свет устройство. Вместо гальванометра фотоэлемент соединяют со струнным электрометром, который при равенстве световых потоков не показывает колебаний. Точность определения плотности при подобных устройствах может быть доведена до 0,02% от измеряемой величины.

В последнее время появились фотоэлектрические саморегистрирующие установки, как например, спектрофотометр Харди (фирма Хильгер, Лондон), полная спектрофотометрическая кривая на котором вычерчивается с весьма большой точностью за две минуты. Прибор этот достаточно дорог и требует квалифицированного обслуживания.

В заводской или исследовательской лаборатории целесообразно иметь два спектрофотометра — один точный для более ответственных измерений (Кениг-Мартенса, Раутиана или фотоэлектрический)

и другой, позволяющий производить быстрые массовые измерения, хотя бы и с пониженной точностью (упрощенный спектрофотометр Демкиной, спектроденсограф Гольдберга).

4. Установки для измерения поглощения в ультрафиолетовой части спектра

Для измерения поглощения в ультрафиолетовой части спектра возможно применение лишь объективных методов. В настоящее время применяются почти исключительно фотографические методы, при которых количество упавшей на фотопластинку лучистой энергии оценивается по почернению, т. е. по количеству выделившегося после проявления металлического серебра. В качестве прибора

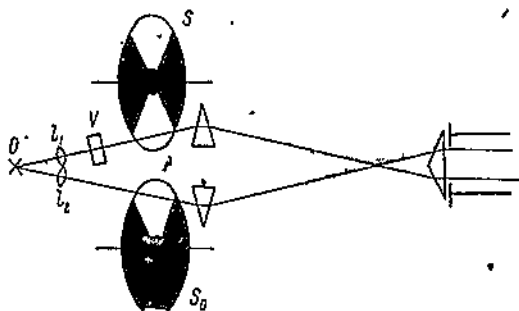


Рис. 20. Схема спектрофотометрической установки (ф. Хильгер) для ультрафиолетовой области.

применяется кварцевый спектрограф с соответствующими приспособлениями. Источником света служит обычно искра, получаемая между угольными электродами, пропитанными солями урана и молибдена. Спектр такой искры весьма богат линиями в ультрафиолетовой части спектра.

На рис. 20 показана схема спектрофотометрической установки фирмы Хильгера для ультрафиолетовой области.

Свет от искры O подводится двумя одинаковыми кварцевыми линзами l_1 и l_2 к кварцевой бипризме, образующей в плоскости входной щели кварцевого спектрографа два изображения источника света, расположенные рядом. На фотографической пластинке регистрируются два спектра одинаковой интенсивности, непосредственно соприкасающиеся друг с другом. На пути одного светового пучка перед линзой l_1 помещают исследуемую пластинку V . Каждый из световых потоков может быть ослаблен посредством вращаемых от мотора секторных дисков S и S_0 с изменяемыми углами раскрытия.

На фотографической пластинке, которую можно посредством кремальеры перемещать в вертикальном направлении, производится ряд (10—15) снимков с равной выдержкой, но при разных углах раскрытия сектора S_0 . Съемку спектров начинают и заканчивают фотографированием шкалы с длинами волн. На проявленной фотопластинке отмечают точками те места двойных спектров, где наблюдается равенство почернений. Углы раскрытия секторов отсчитываются по их шкалам. Если s_0 — угол (меньший) сектора S_0 и s — угол раскрытия сектора S , то для длины волны, при которой в спектрограмме находится равенство почернения, имеем

$$D = \lg \frac{J_0}{J} = \lg \frac{s}{s_0}$$

Найденные таким расчетом плотности проставляют на фотопластинке против каждого спектра. В результате получается кривая оптической плотности исследуемого образца. Если требуется учесть потери на отражение у поверхностей пластинки, то при съемке во второй пучок лучей, перед линзой l_2 ставится тонкая пластинка из кварца. Следует обращать особое внимание на плоскопараллельность испытываемой пластинки и на качество полировки поверхностей.

Точность определения плотности фотографическими методами вообще невысока. На описанном приборе точность достигает 10%. Одним из источников неточности является то обстоятельство, что ослабление света достигается не путем уменьшения интенсивности света, а изменением времени экспозиции (вращающийся сектор). Между тем, почернение фотопластинки пропорционально it^p , где i — интенсивность освещения, t — время освещения, а p — константа Шварцшильда, колеблющаяся, в зависимости от сорта пластинок, от 0,8 до 1. В последней модели Хильгера вращающиеся секторы заменены неподвижными сложного устройства секторными диафрагмами, равномерно ослабляющими свет во всей спектральной области. Этот прибор является наиболее совершенным для спектрофотометрирования в ультрафиолетовой области.

Кроме описанных выше приборов Хильгера, для измерений в ультрафиолетовой области применяют более простые установки, могущие быть собранными, при наличии кварцевого спектрографа, в любой лаборатории. При упрощении установок точность определений, однако, сильно страдает. Например, при замене двух вращающихся секторов в приборе Хильгера одним, устанавливаемым лишь перед линзой l_1 (рис. 20), погрешности увеличиваются, так как закон фотографического почернения не вполне одинаков для прерывистого и непрерывного освещения. Применяемые иногда методы, при которых сравниваемые спектры не лежат друг подле друга, дают, вследствие неравномерности фотографического слоя, погрешности в 50% и более.

5. Установки для измерения поглощения в инфракрасной части спектра

Для измерения поглощения в инфракрасной части спектра применяют спектрометры. Основной частью установки является монохроматор с дисперсионной призмой из каменной соли или сильвина. Вместо линз, для изменения направления хода лучей применяют зеркала из нержавеющей стали, хорошо отражающей инфракрасные лучи. Источником излучения служит обычно лампа Нериста, штифт которой, состоящий из окиси циркония и соединений иттрия, накаливается электрическим током, лучше всего от аккумуляторной батареи. Достаточным источником излучения являются также низковольтные лампочки накаливания (6—12 В, 5—10 А) с прямой спиральной нитью, питаемые также от аккумуляторов.

Энергия излучения измеряется по ее тепловому действию на термоэлектрический столбик, соединенный с гальванометром. Наиболее употребителен термостолбик Молля, представляющий собой

ряд последовательно соединенных термопар из тончайших пластинок (1—2 μ) марганца и константана. Для повышения чувствительности (уменьшение внешнего излучения) термостолбик заключается в вакуированный стеклянный сосуд с очень тонкой пленкой стекла против освещаемого спая. Подобные термостолбики изготавливаются у нас Физико-агрономическим институтом (Ленинград). В качестве гальванометра наиболее пригодным является чувствительный зеркальный гальванометр с возможно меньшим сопротивлением.

На рис. 21 показана схема спектрометра Хильгера для инфракрасной части спектра. Вогнутое зеркало M_1 проектирует изображение источника S на входную щель F_1 монохроматора, против

которой помещают исследуемую пластинку V . Пучок параллельных лучей, отраженный от зеркала M_2 , проходит через призму из каменной соли P и после отражения от зеркал M_3 и M_4 дает в плоскости выходной щели F_2 спектр источника. Выходная щель, в зависимости от ее ширины, вырезает из спектра более или менее монохроматический участок.

Непосредственно перед щелью устанавливается термостолбик B , соединенный с гальванометром G .

Отклонения гальванометра отмечают с установленной перед щелью F_1 испытуемой пластинкой и без нее. При малых углах отклонения гальванометра они практически пропорциональны количе-

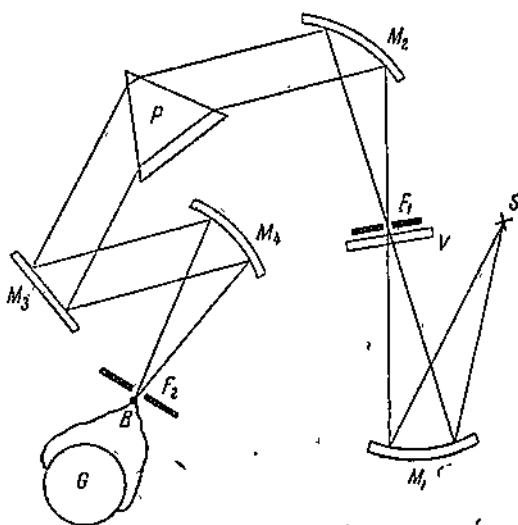


Рис. 21. Схема спектрометра (ф. Хильгер) для инфракрасной части спектра.

ствам энергии, и отношение отклонений, наблюдаемых с образцом и без образца, дает непосредственно коэффициент пропускания для длины волны, отмеченной на барабане монохроматора. Введение в сходящийся пучок лучей испытуемой пластинки нарушает фокусировку прибора, что сказывается на точности измерений. Для устранения этой погрешности, а также для исключения потерь на отражение у поверхностей образца целесообразно при нулевом отсчете устанавливать перед щелью пластинку непоглощающего образца стекла той же толщины и того же состава. Следует заметить, что сильное поглощение в инфракрасной части спектра вызывает закись железа (см. стр. 116), всегда присутствующая в стекле как загрязнение. Поэтому при измерении поглощения

в инфракрасной области, вызываемого в стекле каким-либо красителем, приходится учитывать содержание закиси железа.

В производстве цветного стекла сравнительно редко приходится иметь дело с измерением кривых спектрального поглощения в инфракрасной области. Такие измерения требуются обычно лишь при изготовлении и исследовании специальных фильтров для инфракрасной части спектра. Чаще требуется знать общее, суммарное поглощение стеклом инфракрасных лучей, как например, при изготовлении защитных от тепловых лучей стекол, или же требуется определять поглощение инфракрасных лучей большой области, например, поглощение в области Фогта ($0,75-1,5 \mu$) при изготовлении защитных для глаз стекол. Для подобных исследований можно обойтись без импортного спектрометра и собрать простую установку с фильтрами.

Такая установка состоит из источника излучения, термостолбика, помещенного в изолированную от тепла коробку с отверстием против освещаемого спая, и соединенного с термостолбиком гальванометра. На пути лучей устанавливается один или два фильтра, вырезающие требуемую область спектра, а непосредственно перед отверстием коробки с термостолбиком устанавливается испытуемый образец. Показания гальванометра, который в данном случае может быть значительно менее чувствителен, чем при работе с монохроматическими излучениями, отсчитываются также с установленным образцом и без него. В качестве фильтра, срезающего всю видимую часть и пропускающего всю инфракрасную, можно взять стекло Изос КС—9, имеющее резкую границу поглощения около $700-720 \text{ м}\mu$. При таком стеклянном фильтре срезаются также и все длинноволновые лучи, не пропускаемые стеклом (практически, лучи с $\lambda > 3-4 \mu$).

Для выделения области лучей Фогта берут в качестве фильтра стеклянную кювету со спиртовым раствором йода такой крепости, чтобы через толщину кюветы, наполненной раствором, почти не просвечивала нить лампы накаливания. Применением соответствующих жидкостных и стеклянных фильтров можно выделять и другие более узкие области спектра.

При оценке результатов подобных суммарных измерений следует считаться с кривой распределения энергии в применяемом источнике излучения и в том источнике, с которым будет применяться исследуемое стекло, так как распределение энергии в инфракрасной части спектра у различных источников различное, и общий коэффициент пропускания вещества, найденный по отношению к одному источнику, может оказаться иным по отношению к другому.

6. Исследование глухих и опаловых стекол

Из заглушенных молочных и опаловых стекол исследуются главным образом те, которые предназначаются для светотехнических целей, где они служат в качестве средства для смягчения яркости современных источников света и для изменения характера светового потока.

Обычно определяют коэффициенты общего пропускания τ , общего отражения ρ и коэффициент поглощения α , причем последний часто определяется по разности $\alpha = 1 - (\tau + \rho)$. Указанные коэффициенты определяются для суммарного света лампы накаливания и обычно лишь для нормального падения лучей. Кроме того необходимо определение кривой распределения светового потока (относительная яркость) в зависимости от угла наблюдения. Вместо последнего иногда определяется лишь коэффициент направленного пропускания τ_n , что не дает, однако, полной характеристики светорассеивающих свойств стекла. Для измерения указанных коэффициентов при нормальном падении света применяется интегрирующий шар или шар Ульбрихта, представляющий собой выбеленный внутри полый шар диаметром 30—50 см в сочетании с фотометром. Обычно применяется фотометр расстояния типа Вебера или селеновый фотоэлемент с фильтром, приближающий его чувствительность к чувствительности глаза.

На рис. 22 показаны схемы установок для определения различных коэффициентов.

Для измерения коэффициента общего пропускания направляют параллельный пучок лучей от источника света S с линзой L через круглое отверстие в стенке шара (рис. 22, А). Свет, попадая в шар, благодаря многократным отражениям от его стенок, создает равномерную освещенность внутренней поверхности шара. Освещенность некоторой части поверхности определяется фотометром ϕ , входное отверстие которого защищено белым экраном Ξ от света, идущего непосредственно из отверстия. Отсчет на фотометре производится дважды — с включением испытуемого стекла V перед отверстием для входа света и без него. Отношение обоих отсчетов и дает значение коэффициента τ .

Для определения коэффициента диффузного пропускания открывают отверстие O , приходящееся непосредственно против направленно пропущенного пучка света, благодаря чему свет, направленно пропущенный испытуемым стеклом, выходит наружу, не участвуя в освещенности шара. Отношение двух отсчетов на фотометре — одного со включенным стеклом и открытым отверстием O_1 и другого без стекла и с закрытым отверстием O_1 — дает значение коэффициента τ_d .

Коэффициенты отражения ρ и ρ_d определяют при несколько ином расположении установки (рис. 22, Б) путем сравнения отражения данной поверхности с поверхностью, покрытой слоем окиси магния, коэффициент отражения которой известен (около 98%).

Измерения коэффициента ρ производят, беря дважды отсчеты на фотометре: в одном случае закрывая отверстие O испытуемым стеклом и в другом — закрывая это отверстие пластинкой, покрытой окисью магния. Отверстие O_1 в обоих случаях закрыто.

Коэффициент ρ_d определяют таким же образом, но открывая при измерении отверстие O_1 для выхода зеркально отраженного светового потока.

Коэффициент поглощения α определяется при положении уста-

новки, изображенной на рис. 22, В. Один отсчет берется при поставленном на пути параллельного пучка света образце V , а другой—после перемещения его в положение V_1 .

Для определения распределения светового потока молочным стеклом измеряют относительную яркость стекла в различных направлениях при освещении его сзади пучком параллельных лучей. Сравнительное измерение яркости производят при помощи фотометра, обычно фотометра расстояний, устанавливая его под различными углами к испытуемой пластинке стекла. Кривые рассеивания строят, откладывая на оси абсцисс углы, под которыми производилось наблюдение, а на оси ординат—соответствующие значения относительной яркости.

На рис. 23, А показаны кривые рассеивания четырех заглушенных стекол (по Пирани и Шенборну), направленное пропускание которых 1, 2, 3 и 4 равно соответственно 47%, 14%, 1% и 0%. Прямая О принадлежит идеальному рассеивающему стеклу, которое не поглощает и не отражает света и яркость которого не зависит от направления, т. е. сила света пропорциональна косинусу угла наблюдения ($J_\alpha = J_0 \cdot \cos \alpha$).

На рис. 23, Б показаны кривые рассеивания четырех немлущеных стекол, поверхность которых матирована кислотой (кривые 1, 2 и 4) и песком (кривая 4). Кривые рассеивания, в зависимости от угла наблюдения, строят также в полярных координатах, как показано на рис. 23, В.

Все измерения, характеризующие светотехнические свойства стекол, следует произво-

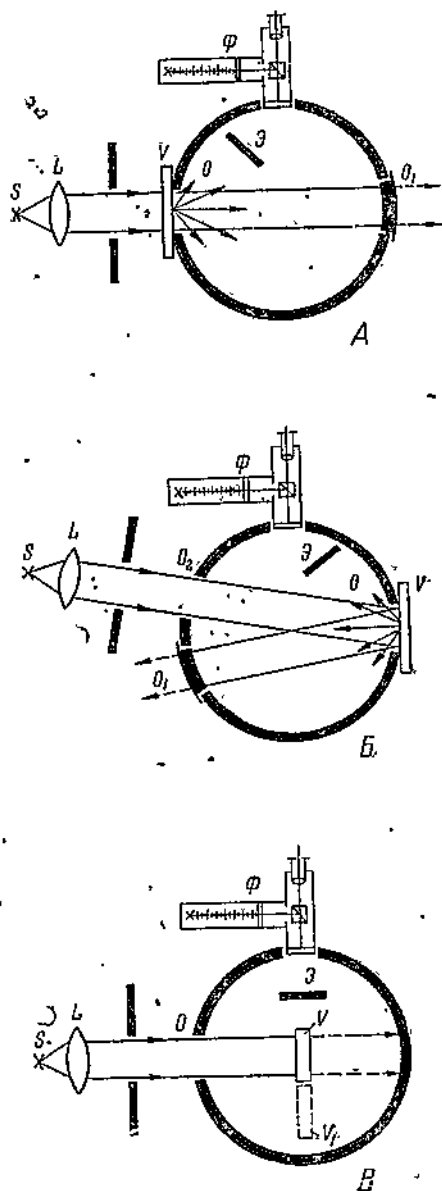


Рис. 22. Схема фотометрических установок (шар Ульбрихта) для определения коэффициента общего пропускания (А), коэффициента отражения (Б) и коэффициента поглощения (В) рассеивающих стекол.

дять над образцами такой толщины, какую будут иметь готовые изделия, так как зависимость этих свойств от толщины недостаточно выяснена и пересчеты затруднительны.

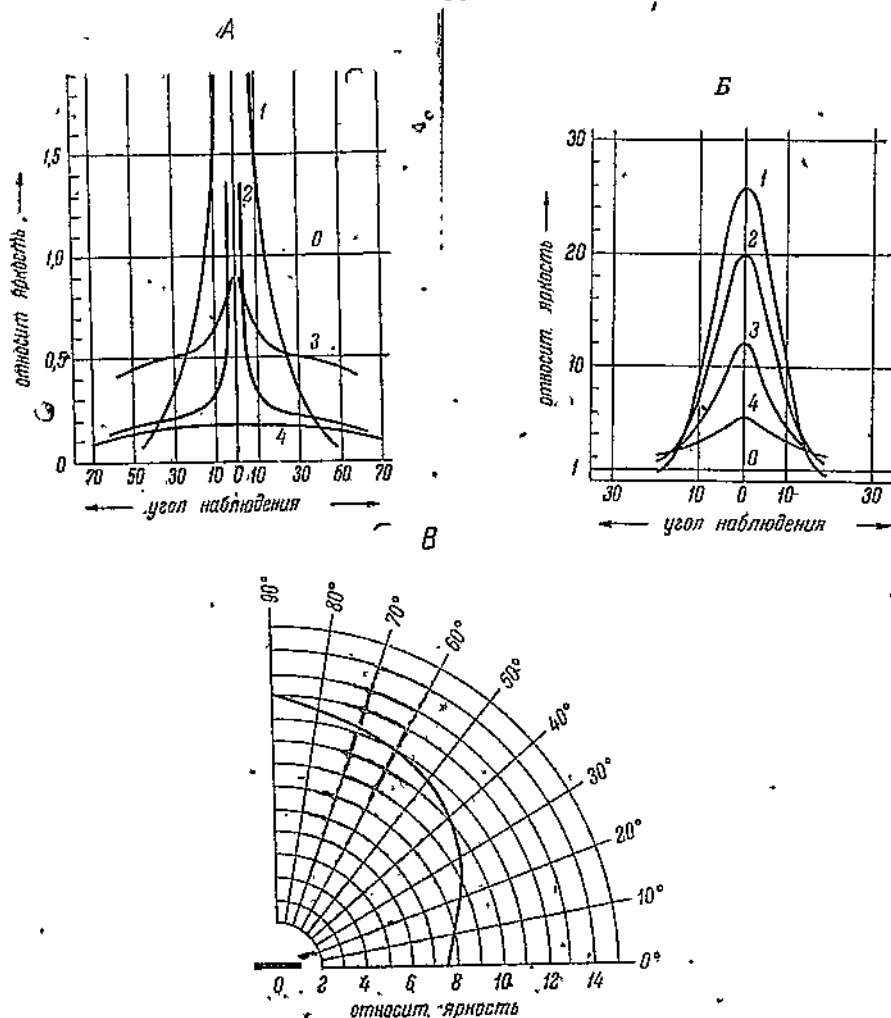


Рис. 23. Кривые рассеивания заглущенных (А) и матированных (Б) стекол (по Пирани и Шенборну) в прямоугольных координатах и кривая рассеивания опалового стекла в полярных координатах (В).

7. Приборы для измерения цвета (колориметры)

Измерение цвета сводится к осуществлению цвета, неотличимого во всех отношениях от измеряемого. Количественные данные, характеризующие условия получения этого цвета сравнения, служат для определения измеряемого цвета.

Из приборов для измерения цвета наиболее употребительными и наиболее точными являются аддитивные трехцветные колори-

метры. Из приборов этого типа в СССР более известен колориметр Демкиной (ГОИ), схема которого изображена на рис. 24, А.

Источником света служит покрытый внутри окисью магния сосуд S_1 с лампой накаливания 500 W (диффузный осветитель). Свет из отверстия в стенке осветителя идет через диск D с тремя стеклянными светофильтрами, через линзу L и падает на белую диффузно отражающую пластинку P_1 , которая освещает одно из

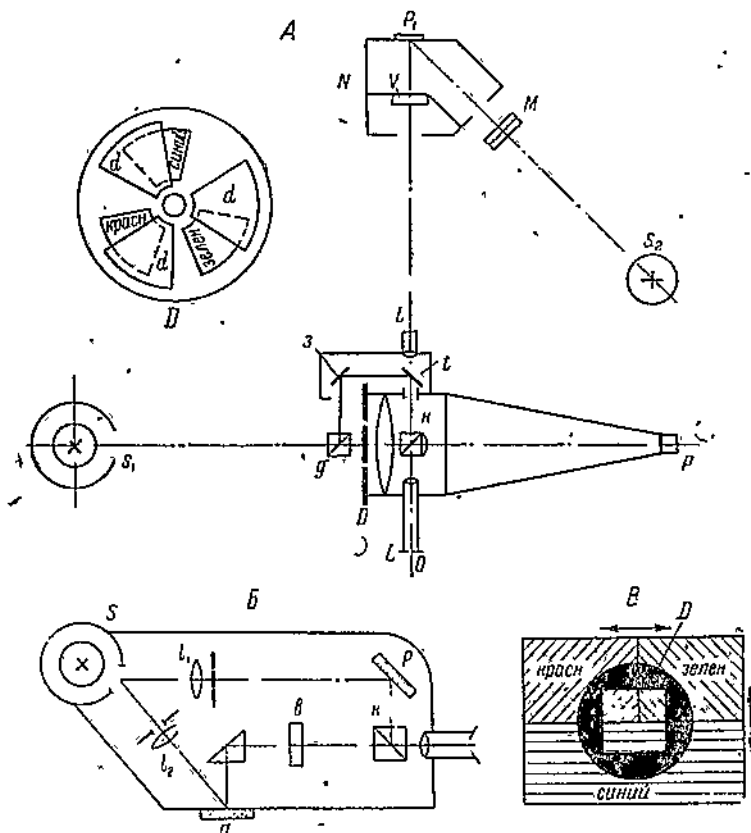


Рис. 24. Схема трехцветного стационарного (А) и переносного (Б) колориметра Демкиной (ГОИ), В — сложный светофильтр переносного колориметра.

полуполей кубика Люммера k , рассматриваемого глазом через окуляр O . Диск D содержит стеклянные светофильтры основных цветов, помещенные в три выреза секторальной формы. Эти вырезы могут прикрываться заслонками d также секторальной формы, снабженными шкалами для отсчетов угла раскрытия вырезов.

Смешение основных цветов происходит благодаря линзе L , которая дает на пластинке P три взаимно налагающиеся цветные изображения. Регулировка соотношения трех цветных потоков производится с помощью трех ручек, изменяющих угол раскрытия вырезов с фильтрами. Исследуемый образец V помещается в коробке N .

Для освещения его служит другая лампа S_2 , перемещаемая вдоль рельса. Свет от нее проходит через двойную кювету M , содержащую стандартные растворы, которые придают излучению источника нормальное спектральное распределение (источник B или C)¹. Свет после кюветы попадает на белую диффузно отражающую пластинку P_1 , и дальше через испытуемый образец V , кубик Люммера k и окуляр O — в глаз наблюдателя.

Если измеряется цвет непрозрачного образца (глухое стекло), то образец помещается вместо белой отражающей пластинки P_1 .

Измерение сводится к уравниванию по цвету и яркости полу-полей кубика Люммера, что достигается изменением угла раскрытия секторов с цветными фильтрами, производимым соответствующими рукоятками. Для каждого прибора известно, как его рабочие цвета выражаются через стандартные цвета X, Y, Z , и результаты измерений вычисляются непосредственно в координатах стандартной трехцветной системы по формулам, прилагаемым к каждому колориметру.

При измерениях на колориметре измеряемый цвет иногда оказывается более насыщенным, чем смеси, которые могут быть получены с помощью основных цветов прибора. В этих случаях применяется прием разбавления измеряемого цвета, позволяющий получить полное уравнивание обоих полу-полей зрения. Вместо обычного цветового уравнивания

$$M = xX + yY + zZ$$

в этом случае получают

$$M + v(X, Y, Z) = xX + yY + zZ$$

и измеряемый цвет определяется из уравнения:

$$M = xX + yY + zZ - v(X, Y, Z).$$

Для разбавления цвета в колориметре Демкиной служит передвижной диск с отверстиями g , прикрытыми различными свето-фильтрами. Свет от источника S_1 , пройдя через установленный светофильтр, направляется помещенной за ним призмочкой, затем

¹ В качестве источника A применяется газополная лампа с цветовой температурой 2848° К. Вольтаж, необходимый для получения данной цветовой температуры, должен быть установлен для каждой лампы в светотехнической лаборатории. При измерениях требуемый вольтаж поддерживается регулировкой реостата.

Источники B и C получают, устанавливая перед той же лампой A двойную кювету с двумя следующими растворами (B_1 и B_2 или C_1 и C_2), с толщиной слоя каждого по 1 см:

	Раствор B_1	Раствор C_1
Медный купорос ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	2,452 г	3,412 г
Маннит ($\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{OH})_8$)	2,452 г	3,412 г
Пиридин ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)	30,0 г	30,0 г
Дистил. вода до объема	1000 см ³	1000 см ³
	Раствор B_2	Раствор C_2
Сульфат кобальт аммония [$\text{CoSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]	21,71 г	30,58 г
Медный купорос ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	16,11 г	22,52 г
Серная кислота (уд. вес 1,835)	10,0 см ³	10,0 см ³
Дистил. вода до объема	1000 см ³	1000 см ³

зеркальцем z и плоскопараллельной пластинкой t на кубик Люммера так, что он накладывается на измеряемый цвет.

Кроме описанного стационарного колориметра для технических измерений, Демкиной (ГОИ) сконструирован трехцветный колориметр переносного типа, схема которого показана на рис. 24, Б. Молочная лампа S служит источником света для получения цвета сравнения и одновременно для освещения испытуемого образца, помещаемого в a для наблюдения в отраженном свете (непрозрачный образец) или в b — для наблюдения в проходящем свете (прозрачный образец). Около лампы помещается стеклянный светофильтр „дневного света“, исправляющий спектральный состав излучения лампы и приближающий его к источнику B . Линза l_1 проектирует отверстие осветителя на белую пластинку P . Другая линза l_2 проектирует то же отверстие осветителя на пластинку a . Перед линзой l_1 помещается сложный светофильтр, позволяющий получать требуемый цвет, а около линзы l_2 находится диафрагма переменного отверстия („кошачий глаз“, см. рис. 13, Б), позволяющая изменять силу света. Оба световых пучка попадают на кубик Люммера k , позволяющий сопоставлять цвет пятна на пластинке P с цветом исследуемого образца.

На рис. 24, В показано устройство сложного светофильтра, располагаемого перед линзой l_1 . Это устройство состоит из постоянной диафрагмы D , перед которой может перемещаться в горизонтальном и вертикальном направлениях сложный светофильтр. Путем перемещений светофильтра можно получить любое соотношение красного, зеленого и синего цветов в проходящем через диафрагму световом пучке.

Из трехцветных аддитивных колориметров, изготавливаемых иностранными фирмами, наиболее широкую известность получил колориметр Гилда (фирма Шмидт и Генш). В этом приборе световой поток проходит через три светофильтра, а смешение полученных таким образом цветных потоков производится при помощи вращаемой мотором стеклянной призмы, которая освещает белую поверхность поочередно всеми тремя потоками. В остальном устройство его подобно описанному выше колориметру Демкиной. Сопоставление полей производится с помощью кубика Люммера, изменение соотношения трех смешиваемых потоков достигается передвижением заслонок, прикрывающих светофильтры. Имеется также приспособление для разбавления измеряемого цвета.

Кроме колориметров, основанных на аддитивном смешении цветов, в некоторых случаях находят применение субтрактивные колориметры. При исследовании цветных стекол они часто оказываются полезными, так как окрашивание стекла одновременно несколькими красителями основано также на субтрактивном смешении цветов.

Схема субтрактивного колориметра дана на рис. 25, А. Свет от лампы S отражается зеркальцем z и призмой P и после прохождения исследуемого образца V попадает на кубик Люммера k . Другое поле кубика освещается пучком лучей от того же источника, но прошедшим последовательно через четыре светофильтра,

сделанных в виде подвижных клиньев с подклиньями (подклинья на схеме не показаны). Уравнивания цвета производятся перемещением клиньев, у каждого из которых имеется шкала с делениями. Для субтрактивных колориметров цвета клиньев выбираются промежуточными между основными цветами для аддитивного смешения, а именно: пурпурный (минус зеленый), сине-зеленый (минус

красный) и оранжевый (минус фиолетовый).

На рис. 25, Б показаны кривые пропускания светофильтров субтрактивного колориметра ГОИ, с обычным ходом по спектру, что позволяет получать наибольшее разнообразие цветов при наибольшей прозрачности.

Результат измерения может быть выражен кривой пропускания, которая определяется произведением трех пропусканий клиньев:

$$T(\lambda) = T_1(\lambda) \cdot T_2(\lambda) \cdot T_3(\lambda)$$

Цвет измеряемого образца определяется путем расчета координат x, y, z для данной кривой пропускания.

Четвертый клин — нейтральный серый — служит для уравнивания яркости полей.

При каждом определении работают лишь два цветных клина, позволяющие воспроизвести промежуточные между ними цвета.

При исследовании цветных стекол целесообразно изготовить набор стеклянных цветных клиньев, из которых каждый окрашен одним каким-либо красителем в подходящей концентрации. Комбинации клиньев покажут все цвета, которые возможно получить с данными красителями. Зная какими красителями окрашено исследуемое стекло, можно на таком приборе быстро определить концентрации этих красителей.

ЛИТЕРАТУРА

Основы фотометрии и цветоведения, а также описание приборов и методов, применяемых при исследовании цветных и глухих стекол, по понятным соображениям не могли быть достаточно полно изложены в данной книге. Поэтому ниже приводится список рекомендуемой литературы, из имеющейся на русском языке.

1. Шарль Фабри. „Общее введение в фотометрию“. ОНТИ, 1934 г., 200 стр. Книга рассчитана на неподготовленного читателя. В ней даны основные понятия, определения и единицы, с которыми приходится иметь дело при измерениях излучений. (Монохроматические излучения. Лучистый поток. Визуальные измерения. Фотометрические единицы. Поляризация света. Фотометрические свойства тел. Законы излучения. Колориметрические понятия).

2. Проф. С. О. Майзель. „Свет и зрение“. Гос. техн.-теорет. из-во, 1932 г., 123 стр. В небольшой книжке изложено все наиболее существенное в области света и зрения в применении к вопросам фотометрии и освещения.

3. Н. Нюберг. „Курс цветоведения“. Гизлегпром, 1932 г., 188 стр. В популярной форме изложены теоретические основы цветоведения и вопросы восприятия цвета. Книга предназначена главным образом для работников художественной промышленности, но является ценной для всех сталкивающихся с вопросами цвета.

4. А. Хюбля. „Учение о свете и цвете в применении к фотографии“. Глава (145 стр.) из книги А. Хюбля, А. Гребе и Э. Уолла „Цветная фотография“, Гизлегпром, 1933 г. В общедоступной форме изложено учение о свете и цвете с точки зрения образования цветности предметов; разобраны физиологические особенности зрения, вопросы синтеза, анализа и измерения цвета и вопросы о светофильтрах.

5. Ф. Вейгерст. „Оптические методы химии“. Госхимтехиздат, 1934 г., 422 стр. Книга содержит большой материал по применению оптических методов исследований и их технике. Главное внимание обращается на изложение основных принципов устройства приборов (фотометры, спектрофотометры, спектрографы и др.) и на оценку результатов измерений. По каждому вопросу оптических измерений приводятся многочисленные ссылки на соответствующую литературу. Измерение цвета изложено неудовлетворительно.

6. Проф. Н. Т. Федоров. „Современное состояние колориметрии“. Гос. техн.-теорет. из-во, 1933 г., 192 стр. Книга рассчитана на подготовленного читателя, работающего в области колориметрии, и дает обзор важнейших исследований и достижений колориметрии за последние годы.

7. Н. Нюберг. „Измерение цвета и цветовые стандарты“. Из-во „Стандартизация и рационализация“, 1933 г., 104 стр. В книге кратко изложены основы колориметрии и техники цветовых измерений.

8. „Спектрофотометрия и ее применение в промышленности“. Сборник статей. Госхимтехиздат, 1934 г., 100 стр. Интерес представляют статьи К. Гибсона „Спектрофотометрия в Бюро стандартов“ и Н. Федорова „Спектрофотометрия и спектрофотометры“, посвященные спектрофотометрическим измерениям.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

ОКРАСКА СТЕКЛА

Окраска стекла рассматривается ниже в двух разделах: 1) окраска молекулярными красителями и 2) окраска коллоидными красителями. Строго провести такое разграничение для всех случаев не удастся, поэтому необходимо указать общие основания для принятого нами деления.

При окраске молекулярными красителями избирательное поглощение цвета обусловлено резонансными колебаниями электронов красителя. Связь между поглощением и концентрацией таких красителей выражается законом Бэра. К молекулярным красителям относятся главным образом окислы тяжелых металлов, находящиеся в стекле в виде истинного раствора и сольватированные в той или иной степени с молекулами стекла как растворителя. Стекла, окрашенные молекулярными красителями, являются „оптически пустыми“ и не дают явления Тиндалля. При вторичной тер-

мической обработке окраска таких стекол не изменяется или изменяется весьма мало, причем эти небольшие изменения обусловлены чисто химическими процессами, как-то: изменением степени сольватации или изменением валентности красящего окисла.

При окраске коллоидными красителями поглощение света обусловлено главным образом степенью дисперсности красителя, т. е. величиной частиц и основано на избирательном рассеянии света частицами (законы Релея, Ми). Коллоидными красителями стекла являются главным образом металлы — золото, серебро, медь. Рентгенографические и ультрамикроскопические исследования показывают наличие в стеклах кристаллов названных металлов, находящихся в тончайшем раздроблении. Окраска стекол, содержащих коллоидные красители, изменяется при термической обработке в весьма широких пределах и, как правило, при закалке стекла получают бесцветными, а окраску они приобретают лишь при вторичном подогревании („наводка“). К окраске этих стекол, вообще говоря, закон Бэра неприменим.

Недостаточно определенной является окраска стекол сульфидами и селенидами, а также элементарным селеном (розалин). Многие исследователи считают, что сульфиды и селениды находятся в стекле в виде коллоида. Однако, как известно, сульфиды могут весьма хорошо растворяться в основных силикатах типа шлаков, а в некоторых случаях наблюдается даже неограниченная растворимость. В кислых силикатах типа технических стекол сульфиды значительно менее растворимы, но при тех концентрациях сульфидов, в частности FeS , какие применяются для окраски стекла, предел растворимости далеко не достигается. Стекла, окрашенные сульфидами, не дают эффекта Тиндаля и почти не изменяют цвета при вторичном нагревании. Небольшие изменения окраски, происходящие, например, при отжиге, как показывают наши исследования, обусловлены изменением равновесия между сульфидом и силикатом и, таким образом, подобны аналогичным изменениям окраски при отжиге стекол, окрашенных бесспорными молекулярными красителями (хром, никель). Лишь при чрезмерно высоком содержании сульфидов и пересыщении ими стекла они выделяются в виде хлопьев, обычно уже во время варки (пирозоли). Следует заметить, что многие молекулярные красители при высоких концентрациях также выделяются при охлаждении расплава в виде более или менее дисперсных агрегатов (борат никеля, окись хрома — хромовый авентурин и др.).

Особое положение занимают стекла, окрашенные сульфидом и сульфо-селенидом кадмия (селеновый рубин), а также сульфидом сурьмы (сурьмяный рубин). Эти стекла показывают характерное для коллоидных окрасок резкое изменение цвета при вторичном нагревании („наводка“), и ультрамикроскопические исследования образцов технических стекол подтверждают наличие в них коллоидных кристаллических частиц. Выделение $\text{CdS} \cdot \text{CdSe}$ или Sb_2S_3 в виде коллоида обусловлено весьма малой растворимостью их в стекле, а также тем обстоятельством, что само образование этих соединений происходит лишь в процессе „наводки“. Подробно

вопрос о природе красителя в этих стеклах будет рассмотрен ниже.

Элементарный селен следовало бы рассматривать как типичный коллоидный краситель, однако благодаря низкой температуре плавления (222°C) и кипения (688°C), лежащей ниже температуры размягчения стекла, поведение селена отлично от поведения других коллоидных красителей. При затвердевании стекла селен находится еще в парообразном состоянии, что обуславливает чрезвычайно высокую степень его дисперсности в охлажденном стекле и невозможность роста частиц при „наводке“. В стеклах, окрашенных элементарным селеном, не обнаруживается эффект Тиндаля, и окраска их не изменяется при вторичном нагревании.

Изложенное выше, а также то обстоятельство, что стекла, сильно изменяющие окраску при термической обработке, требуют в производстве особых методов, послужило основанием для рассмотрения в разделе коллоидных красителей лишь окраски сульфидом, сульфо-селенидом кадмия и сернистой сурьмой, окраска же другими сульфидами и селенидами (FeS , FeSe) и элементарным селеном рассматривается в разделе молекулярных красителей.

1. ОКРАСКА СТЕКЛА МОЛЕКУЛЯРНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

1. Поглощение и испускание света

По современным представлениям всякое вещество является построенным из мельчайших частиц — молекул, которые в свою очередь состоят из атомов. В некоторых веществах в газообразном состоянии молекула может состоять из одного атома, что имеет место в случае паров металлов.

Атом представляет собой сложную систему электрических отрицательных зарядов, называемых электронами ($e = 4,77 \cdot 10^{-10}$ абс. элек. ст. ед.), и положительного заряда — ядра, находящегося в центре атома. В ядре сосредоточена почти вся масса атома. Вокруг него движутся по замкнутым орбитам электроны, взаимодействующие с ядром по закону Кулона.

Положительный заряд ядра по абсолютной величине равен сумме зарядов всех электронов и, таким образом, общий заряд атома равен нулю. Число электронов, вращающихся на орбитах, равно порядковому номеру соответствующего элемента в таблице Менделеева, т. е. атом с одним электроном есть атом водорода, с двумя — атом гелия, с тремя — атом лития и т. д. Эта модель атома, предложенная Резерфордом, в дальнейшем была развита Бором. С точки зрения классической электродинамики атом, построенный подобным образом, не мог бы существовать сколь-нибудь продолжительное время и для объяснения устойчивости атома Бору пришлось сделать некоторые дополнительные гипотезы, противоречащие законам классической электродинамики. В самом деле, мы знаем, что при движении точки по замкнутому

пути всегда имеет место ускорение, так как происходит изменение скорости хотя бы по направлению. Если электрон или любая другая заряженная частица движется с ускорением, то она по теории должна излучать электромагнитную волну, т. е. терять энергию.

Таким образом, электрон, двигаясь по замкнутой орбите, должен бы был излучать и в конце концов, потеряв энергию, опустился бы на ядро. Исходя из этого Бору пришлось сделать предположение, что существуют некоторые орбиты, двигаясь по которым электрон не излучает энергии. Такие орбиты называются квантовыми. Эти орбиты определяются соотношением:

$$\oint p dq = nh,$$

где p — импульс электрона,

q — его циклическая координата,

n — целое положительное число, называемое квантовым числом,

h — постоянная Планка, имеющая размерность действия.

Здесь, следовательно, интеграл берется вдоль всей орбиты электрона. Орбит, подчиняющихся указанному условию, существует бесконечное множество, так как n может быть любым целым положительным числом. Большему n соответствует и большая энергия электрона, а следовательно и атома.

Всякая система стремится иметь минимальное значение энергии, поэтому, казалось бы, что все электроны в атоме должны быть на самом низком энергетическом уровне. Однако существует правило, называемое принципом Паули, которое гласит, что на одном энергетическом уровне не может находиться одновременно более двух электронов. В применении к атому это будет означать, что на самой глубокой, т. е. энергетически наиболее низкой орбите могут находиться два электрона, на второй — восемь, на третьей — восемнадцать и т. д. Не обосновывая вывода этого правила, скажем, что число электронов на каждой из орбит будет определяться формулой: $2n^2$, где $n = 1, 2, 3, \dots$ — квантовое число.

Таким образом, атом с семью электронами будет обладать наименьшей энергией в том случае, если два электрона будут находиться на самой глубокой орбите и пять — на следующей. Величина энергетического уровня в атоме будет зависеть целиком от квантового числа n только в том случае, если мы предположим, что на электрон действует лишь Кулоново поле от ядра. В действительности этого нет, так как рассматриваемый нами электрон, кроме того, находится в поле других электронов, окружающих ядро. Вследствие этого энергия электрона зависит от того, будет ли его орбита сильно вытянутый эллипс или она будет круговая. В первом случае электрон будет близко подходить к другим электронным орбитам и сильнее подвергаться влиянию поля остальных электронов и ядра. Исходя из этого, можно предположить, что сильно вытянутая эллиптическая орбита с большим квантовым числом может оказаться энергетически более глубокой, чем круговая орбита с меньшим квантовым числом.

Строгий расчет, какой именно энергетический уровень окажется более глубоким, представляет собой чрезвычайно сложную математическую задачу. Опыт, однако, показывает, что в действительности это имеет место, и таким образом, при заполнении орбит существует отступление от правила Паули. Если мы пойдем в порядке возрастания порядковых номеров элементов (как сказано выше, порядковый номер в периодической системе Менделеева соответствует числу электронов на орбитах), то первая орбита будет закончена на гелии с порядковым номером 2. Вторая орбита будет закончена на 10-м номере ($2+8$), т. е. на неоне. Третья группа электронов должна была бы охватить по порядку атомы с 11-го номера (Na) по 28-й (Ni).

Однако здесь уже начинаются отклонения: 19 номер — калий и 20 — кальций обладают квантовым числом 4, в то время как до никеля электроны должны иметь квантовое число не больше 3. Начиная с элемента скандий, снова заполняется орбита электронами с квантовым числом 3. В атоме меди растущий с порядковым номером элемента заряд ядра уже настолько велик, что происходит перегруппировка внешней электронной орбиты, выражающаяся в окончательном заполнении третьей группы. В меди мы снова имеем один электрон с квантовым числом 4, что и должно быть согласно нашему правилу, так как порядковый номер меди 29 ($2+8+18+1$). Далее отклонение снова имеет место, начиная с рубидия, когда при незаполненной орбите с $n=4$ неожиданно начинает заполняться орбита с $n=5$. Эти отклонения от указанного правила имеют место до последних элементов периодической системы. В уране имеются электроны с $n=7$, а при полном заполнении шести орбит порядковый номер элемента был бы равен уже 182 ($2+8+18+32+50+72$). Порядковый номер урана = 92. Таким образом, большая часть элементов не имеет целиком заполненных электронных орбит. Незаполненные орбиты электронов имеют, например, все редкие земли. Атомы элементов с незаполненными орбитами, как будет указано в дальнейшем, ведут себя отлочно при поглощении света.

Незначительное время электрон в атоме может находиться не на самом низком уровне, на котором он мог бы быть, и в этом случае атом называется возбужденным. Возбужденный каким-либо образом атом, переходя в нормальное состояние, может терять энергию в виде порции электромагнитной волны, иначе говоря — в виде светового кванта. Бор предположил, что между частотой излученной электромагнитной волны и разностью энергии атома в возбужденном и нормальном состоянии существует соотношение

$$\nu = \frac{W_2 - W_1}{h},$$

где ν — частота излучаемой волны,

$W_2 - W_1$ — разность энергии в возбужденном и нормальном состоянии у атома и

h — постоянная Планка.

Энергия светового кванта, следовательно, будет $h\nu$.

Обратно, при поглощении электромагнитной волны атом переходит в возбужденное состояние, причем разность энергий в обоих состояниях определится тем же самым соотношением. При поглощении света возбужденный атом может перейти из возбужденного состояния в нормальное, не испустив обратно кванта света. Это может произойти в том случае, если приобретенная атомом энергия будет реализована в виде кинетической энергии, переданной другому атому. Эта передача энергии должна произойти чрезвычайно быстро, так как атом может находиться в возбужденном состоянии в течение порядка 10^{-8} секунды. Такие процессы, в результате которых атом передает свою энергию возбуждения путем столкновения с другими атомами в виде кинетической энергии, носит название ударов второго рода. Это явление обладает большой вероятностью только в том случае, если столкновения между атомами (или молекулами) часты, т. е. оно ярко выражено лишь в газе большой плотности, а также в жидкости или в твердом теле.

Так как энергетические уровни в атоме дискретны и вполне определены по своей величине, то спектр испускания и поглощения у атомов должен состоять из ряда линий вполне определенной частоты, соответствующей тому или иному энергетическому переходу. Линии спектра какого-нибудь атома могут быть объединены в серии. Серия будет соответствовать всем переходам электрона из любого энергетически более высокого состояния на определенный уровень. Так как разность энергии между уровнями уменьшается с возрастанием последних, то каждая серия стремится к пределу.

Предел серии, соответствующей переходу наименее связанного электрона атома из нормального состояния в состояние, когда он уже не связан с атомом, определяет энергию, необходимую для отрыва электрона от атома, т. е. ионизацию атома. Атом, уже лишенный одного или нескольких электронов, будет значительно отличаться по спектру от нормального атома, так как изменится его внешний энергетический уровень. Особенно резко будет отличаться спектр в видимой области, определяемый внешними электронами. Уровни более глубокие изменяются при ионизации гораздо меньше. Эти энергетически более глубокие уровни, состоящие в основном из законченных электронных групп, меняются незначительно не только при ионизации атома, но и при переходе электрона к соседним элементам. Спектр, соответствующий переходу электрона на глубокие уровни, называется рентгеновским спектром. Энергия рентгеновских квантов колеблется в значительных пределах, однако она всегда больше энергии световых квантов, т. е. рентгеновские спектральные линии лежат в сторону коротких волн.

Благодаря тому, что число энергетических уровней в атоме бесконечно велико, спектр атома даже с одним электроном имеет бесконечное число линий. В спектре поглощения, однако, не будут присутствовать все линии, а в основном только те, которые могут осуществиться переходом из нормального состояния. Если освеще-

щать сплошным спектром какой-нибудь атомный газ, то интенсивность поглощения линий серии, соответствующей переходу из нормального состояния, будет падать довольно быстро с возрастанием частоты линии, т. е. с порядковым номером члена серии.

При переходе из состояния W' в состояние W'' атом меняет свою энергию на $W' - W''$ и такому переходу должна, вообще говоря, согласно правилу Бора, соответствовать строго монохроматическая линия испускания или поглощения с частотой $\nu = \frac{W' - W''}{h}$.

В действительности этого не бывает, и линия всегда обладает какой-либо конечной шириной, т. е. частота спектральной линии находится в интервале от ν до $\nu + \Delta\nu$.

В том случае, если излучение линии происходит в идеальных условиях, т. е. на атом не действует ни электрическое ни магнитное поле и он находится в состоянии покоя, — ширина, получающаяся в спектральной линии, называется естественной шириной спектральной линии. Естественная ширина спектральной линии определяется затуханием колебания.

В случае движения атома мы имеем дальнейшее расширение спектральной линии, благодаря эффекту Допплера.¹ Кроме того спектральную линию размывает электрическое поле от движущихся по соседству атомов и молекул. Действие этих полей заключается в том, что любой из энергетических уровней в атоме несколько изменит свою величину под действием поля. Так как поля, действующие на атомы газа, различны по своей величине, то и смещение энергетических уровней будет различно, что и вызовет плавное расширение спектральной линии с максимумом посередине. Ясно, что с увеличением давления и температуры ширина спектральных линий будет возрастать.

Молекула, связанная из нескольких атомов электродинамически, представляет собой более сложную систему. Помимо этого молекула, даже имеющая твердые связи между атомами, обладает лишними степенями свободы по сравнению с атомом. В самом деле, атом, масса которого почти вся сосредоточена в ядре, может рассматриваться как точка; моментом инерции его можно, следовательно, пренебречь. Электрический момент атома, вследствие симметрии распределения электронов, также близок к нулю. В частности электрические моменты атомов у благородных газов равны нулю, чем и определяется их химическая инертность. В молекуле же моментом инерции, а следовательно и вращением, уже пренебречь нельзя. Кроме того связь не является твердой, и молекула должна иметь также колебательные движения.

Разберем для простоты двухатомную молекулу. В отличие от атома эта молекула имеет ось симметрии, вдоль которой и проходит результирующая взаимодействия между ядрами и электронными оболочками атомов.

¹ Эффект Допплера заключается в том, что частота линии от атома, движущегося навстречу наблюдателю, несколько больше, а частота атома, удаляющегося от наблюдателя, несколько меньше частоты покоящегося атома.

По характеру связи между атомами, молекулы делятся на гетерополярные и гомеополярные молекулы.

Гетерополярные молекулы образуются, например, из атома щелочного или щелочно-земельного металла и атома галоида или кислорода (например NaCl и MgO). Атом металла в этом случае легко отдает один или два своих электрона атому галоида или кислороду. Далее положительный ион металла и отрицательный ион металлоида связываются друг с другом посредством притяжения. Расчет сил взаимодействия между этими ионами, вследствие сложности задачи, возможен лишь приближенный.

Гомеополярная молекула состоит из одинаковых атомов или из атомов близких по своим электрическим свойствам. К ним в первую очередь относятся молекулы двухатомных газов (H_2 , N_2 , O_2 и т. д.) и молекулы типа NO . Гомеополярная связь объяснима лишь с помощью современной квантовой механики, строго трактующей вопросы строения атомов и молекул. В этом случае электроны на самых внешних орбитах принадлежат одновременно обоим ядрам; происходящая вследствие этого энергия называется энергией обмена. Целый ряд молекул имеет переменную полярность, зависящую от того, в каком состоянии находится вещество, построенное из этих молекул.

Совершенно естественно, что гетерополярные молекулы представляют собой маленькие диполи, т. е. частицы с электрическим моментом. Гомеополярные же молекулы вообще не являются диполями, однако под влиянием электрического поля они могут также превращаться в диполи.

Атомы в молекуле, выведенные из равновесия, могут, как сказано выше, колебаться около своих положений равновесия, причем колебания двух ядер около своих положений равновесия в направлении оси эквивалентны колебаниям частицы около некоторого положения равновесия. Заметим, что частица, колеблющаяся около своего равновесного положения, называется вибратором. Как и в случае электронов в атоме, для которых не все орбиты движения являются устойчивыми, колебание в молекуле без излучения энергии может быть осуществлено лишь на определенных колебательных уровнях. В случае малых колебаний (идеальный вибратор) все эти уровни отличаются один от другого на постоянную разность энергии $\Delta W = h\omega$, где ω частота излучаемой в этом случае спектральной линии.

Кроме того энергия колебания в идеальном вибраторе может меняться только на одну ступеньку, т. е. на ΔW ; таким образом вибратор может иметь всего одну спектральную линию. Переходы $-2\Delta W$, $3\Delta W$ и т. д. являются запрещенными.

При рассмотрении реальной молекулы величина ΔW с увеличением энергии колебания становится все меньше, уровни идут все теснее и, наконец, сходятся к пределу. Тогда энергия колебания делается равной энергии диссоциации, т. е. распада молекулы на атомы. В случае реальной молекулы, кроме того, правило запрета, существующее для идеального вибратора, пропадает.

Чистый колебательный спектр возможен только для гетеропо-

лярных молекул. В гомеоплярных молекулах чистого вибрационного спектра наблюдать нельзя, так как дипольный момент для них равен нулю, а спектральные линии могут излучаться лишь при наличии изменения электрического момента. Колебательный спектр должен, следовательно, состоять из ряда линий, сходящихся к линии с частотой $\omega = \frac{D}{h}$, где D — энергия диссоциации молекулы.

Помимо вибрационного спектра, молекула может иметь еще ротационный спектр (вращательный). Происхождение его таково. Молекула, вращающаяся вокруг прямой, перпендикулярной оси и проходящей через ее центр тяжести, будет по сравнению с молекулой неподвижной обладать некоторым излишком энергии $W_r = \frac{1}{2} I \alpha^2$, где I момент инерции молекулы и α угловая скорость. Ротационное движение молекулы также квантовано, т. е. изменяется прерывисто и может быть пропорционально лишь квадрату целого числа.

При переходе из состояния с одной энергией в другое, как и в случае идеального вибратора, имеется правило, запрещающее перескакивать через уровни, т. е. молекула может перейти лишь на соседнее энергетическое состояние. Таким образом,

$$\Delta W_r = K [(n+1)^2 - n^2] = K (2n+1).$$

При решении этой задачи в квантовой механике имеем

$$\Delta W_r = K \cdot 2n,$$

где K — постоянная молекулы. Разность энергии при переходах будет увеличиваться, следовательно, пропорционально квантовому числу.

Общий спектр молекулы будет состоять из комбинации переходов электрона с одного уровня на другой одновременно с переходами вибрационного и ротационного характера.

Так как разность энергии между электронными уровнями по сравнению с другими велика ($\Delta W_e : \Delta W_v : \Delta W_r \cong 1000 : 10 : 1$), то электронный переход определяет собой в основном энергию кванта, т. е. частоту линии.

Благодаря наличию колебательного движения каждый электронный уровень распадается на ряд уровней, отличающихся от энергии основного электронного уровня максимально на величину диссоциации молекулы. В свою очередь каждый из полученных уровней энергии в молекуле, благодаря вращательному движению, разбивается еще на ряд энергетических ступеней.

Спектр молекулы, таким образом, состоит из ряда систем полос, полоса в свою очередь состоит из линий. Каждая система полос определяется изменением электронного уровня энергии в комбинации со всеми переходами между различными состояниями колебательной энергии, а линии каждой полосы соответствуют уже вполне определенному переходу электрона и вполне определенному

изменению колебательной энергии молекулы в комбинации со всеми возможными переходами между состояниями вращательной энергии.

Таким образом, уже спектр двухатомной молекулы явится спектром с большой густотой линий, разобраться в котором можно лишь при наличии хорошей теории. Спектр поглощения у одноатомной молекулы, несколько проще, ибо так же, как и у атома, он определяется лишь переходом с нормального электронного уровня на другие. О чистом вибрационно-ротационном спектре здесь говорить неинтересно, так как его область, благодаря незначительной энергии, лежит в инфракрасной части спектра для квант колебательной энергии и в далекой инфракрасной части — для квант вращательной энергии.

Молекула, состоящая из трех и большего числа атомов, имеет принципиально такую же структуру спектра. Задача изучения спектра, однако, в этом случае гораздо более сложна и теоретически еще не решена.

Если рассматривать молекулярный спектр поглощения какого-либо химического соединения в растворе, стекле или в виде жидкости, то мы не наблюдаем линий поглощения, а поглощение обычно распространено непрерывно вдоль широкого участка, причем имеются места спектра с большим поглощением и с плавным максимумом. Чтобы понять это явление, нужно рассмотреть влияние электрических полей на поглощающую свет молекулу.

Мы указывали ранее, что даже в газе, где плотность частиц невелика, все же можно наблюдать влияние полей соседних молекул на сдвиг энергетических уровней в атоме, что вызывает увеличение ширины спектральной линии. В среде, особенно состоящей из молекул с большим дипольным моментом, молекулы поглощающего вещества находятся непрерывно под действием чрезвычайно сильного поля, вызывающего существенную деформацию электронных оболочек молекул, поглощающих свет.

Вследствие беспорядочного теплового движения молекул величина этого поля и, следовательно, величина сдвига энергетических уровней непостоянна. Так как величина этого сдвига уровней энергии больше, чем разность энергии между отдельными линиями, т. е. больше, чем величина ротационного кванта, то происходит размывание линий в сплошной спектр, максимум которого лежит, примерно, на той частоте, которая должна соответствовать электронному переходу, если речь идет о поглощении в видимой и ультрафиолетовой области, и частоте колебательного перехода, если речь идет о поглощении в инфракрасной части спектра.

Ввиду того, что дипольные молекулы поглощающих свет веществ часто присутствуют в конденсированной системе в виде ионов, спектр поглощения соответствует уже размазанному ионному спектру; при меняющейся валентности у поглощающего свет вещества спектр поглощения также меняется, что, например, имеет место с различными соединениями кобальта.

Поглощение в твердом теле кристалла зависит в сильной степени от строения кристаллической решетки. Кристалл может быть рассматриваем как огромная молекула, состоящая из практически бесконечно большого числа частиц, расположенных в узлах пра-

вильной пространственной решетки. Кристаллическая решетка может быть как атомная, так и ионная. В том случае, когда связь между отдельными узлами решетки гомеополярная, внешний электрон, как в молекуле, как бы перестает принадлежать одному атому. Электрон может в связи с этим передвигаться без затраты энергии от одного атома к другому, и внутри кристалла он является в этом смысле "свободным".

Из этого обстоятельства отнюдь не следует, что электрон вообще свободен: связь его в кристалле не уменьшилась, только он уже связан не с одним атомом, а со всеми сразу. Такими „свободными“ электронами обладают металлы. При тепловом движении электроны странствуют от атома к атому, в случае наличия поля движутся в обратном полю направлении (электрон имеет отрицательный заряд). Электромагнитная волна, представляющая собой быстро меняющееся электромагнитное поле, взаимодействуя со свободным электроном, заставляет его колебаться с частотой, равной частоте волны. При этом энергия волны переходит в кинетическую энергию электрона, т. е. в тепловую.

Так как свободный электрон в металле не связан энергетически с одним определенным атомом, то он может находиться в любом энергетическом состоянии и, следовательно, поглощать электромагнитную волну любой частоты. Вследствие этого металлы имеют непрерывный спектр поглощения, а так как количество свободных электронов в металлах, вообще говоря, велико, то даже тонкие слои обладают способностью нацело поглощать световую энергию.

* Кристаллы, не имеющие свободных электронов, с точки зрения классической электродинамики, света поглощать не должны. Однако это справедливо лишь для волн с малой частотой, нормальные же световые волны поглощаются непроводящими кристаллами благодаря наличию диполей, колеблющихся под действием этой волны. Из-за сильного влияния электрических полей соседних молекул или атомов спектр поглощения, как и в случае конденсированных систем, состоит не из линий, а из сплошных участков поглощения. Поглощение в кристаллах, однако, не является темой этой книги и поэтому более подробно мы его не затрагиваем.

Поглощение веществом видимых, ультрафиолетовых и ближайших инфракрасных лучей обусловлено, как было показано выше, переходами внешних электронов. Для окраски вещества, т. е. для поглощения световой энергии, оказывается существенным устойчивость электронных орбит атома. По характеру заполнения электронных орбит атомы можно разделить на следующие четыре группы:

I группа. Атомы, в которых все орбиты электронов находятся в устойчивом состоянии. Эти атомы не образуют сложных химических соединений и не вызывают поглощения света. К ним относятся благородные газы, как неон и гелий.

II группа. Атомы имеют в неустойчивом состоянии электроны лишь на одной орбите. Эти атомы образуют сложные химические, но неокрашенные соединения; примером их являются олово, барий и др.

III группа. Атомы имеют в неустойчивом состоянии электроны на двух орбитах. К этой группе принадлежат элементы с переменной валентностью, как например, кобальт, никель, железо, хром. Эти атомы образуют окрашенные ионы и обладают сильным поглощением в видимой части спектра.

IV группа. Атомы имеют в неустойчивом состоянии электроны на трех орбитах. Сюда относятся редкие земли, как неодим, празеодим. Эти атомы в видимой области обладают поглощением в виде резких линий.

Переход электронов под влиянием света может осуществляться лишь в атомах III или IV группы, так как лишь они имеют более, чем одну неустойчивую электронную орбиту. В таблице 6 показан характер электронных орбит у атомов различных элементов.¹ В ней заполненные электронами орбиты показаны на левой стороне, а незаполненные — наверху. Никель, например, имеет распределение электронов по орбитам 2, 8, 16, 2, а церий — 2, 8, 18, 19, 9, 2.

Вертикальными линиями элементы разделены на четыре группы атомов, из которых третья группа, заключающая элементы с переменной валентностью, и четвертая группа — редкие земли, являются особенно интересными с точки зрения окраски стекла. Избирательное поглощение в видимой части спектра элементов третьей группы, по представлениям Нортон, ¹ обусловлено переходом электронов на внешних орбитах, а в четвертой группе — переход электронов происходит в более глубоких орбитах атомов.

Величина поглощения веществом отдельных световых лучей зависит от числа активных атомов или ионов, находящихся на пути светового луча, т. е. от концентрации c , толщины слоя l и кроме того от вероятности β (постоянная), с которой происходит такой процесс. Объединяя эти величины в уравнение, получим математическое выражение закона Ламберта-Бэра (см. стр. 15), который показывает, до какой величины ослабляется первоначальная сила света монохроматического луча при прохождении через данное вещество:

$$I = I_0 \cdot e^{-\beta c l}$$

2. Поглощение в конденсированных системах, влияние растворителя

В конденсированных системах, какими являются сжатые газы, жидкости и стекла, наблюдается расширение и расплывание спектральных линий поглощения. В таких веществах отсутствуют резкие линии, и спектр представляется в виде более или менее размытых полос поглощения. Такое расширение спектральных линий поглощения объясняется поляризующим действием электрических полей, окружающих молекул. Благодаря действию внешних электрических полей на внутримолекулярные осцилляторы происходит затухание колебаний последних, что сопровождается расширением резо-

¹ Здесь и в дальнейшем, в тех случаях, когда нет сноски, цифра указывает на порядковый номер перечня литературы, помещенной в конце книги.

75

нансной линии поглощения — до полосы. Редкие земли (элементы IV группы, см. табл. 6) дают в видимой части спектра резкие полосы поглощения как в различных растворах, так и в стекле. Нортон¹ объясняет это тем обстоятельством, что под влиянием света переход электронов у редких земель происходит во внутренних орбитах атома, и энергия поглощается здесь не с внешних, а с внутренних орбит, защищенных от влияния электрических полей соседних молекул. В противоположность элементам с переменной валентностью (III группа), образование различных химических соединений у редких земель оказывает лишь незначительное влияние на окраску, хотя и здесь при исследовании спектров поглощения можно обнаружить вполне определенное влияние растворителя на расширение полос поглощения.

Поляризующее влияние окружающих атомов и ионов зависит, как известно, от величины заряда и радиуса иона. При одинаковом заряде электрическое поле или, соответственно, поляризующие свойства будут тем больше, чем меньше радиус иона. У щелочных ионов заряды одинаковы, а радиусы уменьшаются от цезия и рубидия к натрию и литию. Поляризующие свойства их имеют следующие относительные значения:

Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
1,7	1,0	0,6	0,5	0,4

Влияние поляризующих свойств щелочных ионов на изменение структуры спектров поглощения стекол, окрашенных окислами неодима, было показано Вейдертом и Розенгауером². Калиевое силикатное стекло при введении окислов неодима дает спектр, богатый полосами поглощения (тонкая структура спектра). Эти полосы поглощения оказываются тем более размытыми, чем больше окружающие молекулы своим электрическим полем воздействуют на атом неодима.

На рис. 26 показано постепенное исчезновение тонкой структуры спектра неодима при переходе от рубидиевого а к литиевому г силикату. Калиевые б и натриевые в стекла занимают соответствующее среднее положение. Определенное влияние природы растворителя или составных частей основного стекла на спектральное поглощение растворенного в нем вещества можно показать и на ряде других красителей.

Вейль³ на основании исследования большого количества кри-вых спектрального поглощения красителей, растворенных в различных растворителях, а также в стекле, считает, что все изменения окраски могут быть подразделены на три категории: 1) исчезновение тонкой структуры спектра, 2) перемещение линии или полосы поглощения и 3) возникновение новой линии или полосы поглощения.

Исчезновение тонкой структуры спектра Вейль объясняет возмущающим влиянием электрических полей молекул растворителя и приводит в качестве примера изменение спектрального поглощения органического красителя квинizarина в зависимости от характера растворителя. Этот краситель, при растворении в электри-

чески нейтральном растворителе — бензоле, показывает характерный спектр поглощения с двумя узкими полосами поглощения, лежащими около $\lambda = 500$ м μ . Если к такому раствору прибавлять полярные растворители — алкоголь или нитробензол, то спектр поглощения становится все более и более расплывчатым и, наконец, обе спектральные линии совершенно сглаживаются и исчезают. Для глаза такое изменение спектра мало заметно, так как глаз воспринимает только общее цветовое впечатление, а не тонкую структуру спектра. Такой же иллюстрацией является приведенный выше пример изменения спектрального поглощения стекла с окислами неодима в зависимости от характера щелочи стекла.

Перемещение полосы поглощения при переходе от электрически нейтрального растворителя к полярному Вейль иллюстрирует примером иода, растворенного в различных веществах. Благодаря плавной кривой поглощения иода, обладающей одним максимумом ($\lambda = 525$ м μ), расплывание полосы поглощения при переходе от гексана, как растворителя, к бензолу мало заметно, а изменение пурпуровой окраски на красную объясняется перемещением на 25 м μ максимума кривой поглощения к фиолетовому концу спектра ($\lambda = 500$ м μ).

Возникновение новой линии или полосы поглощения обусловлено образованием химического соединения между растворенным веществом и растворителем. В качестве примера Вейль приводит образование молекулярного соединения между иодом и эфиром, сопровождаемое возникновением новой полосы поглощения.

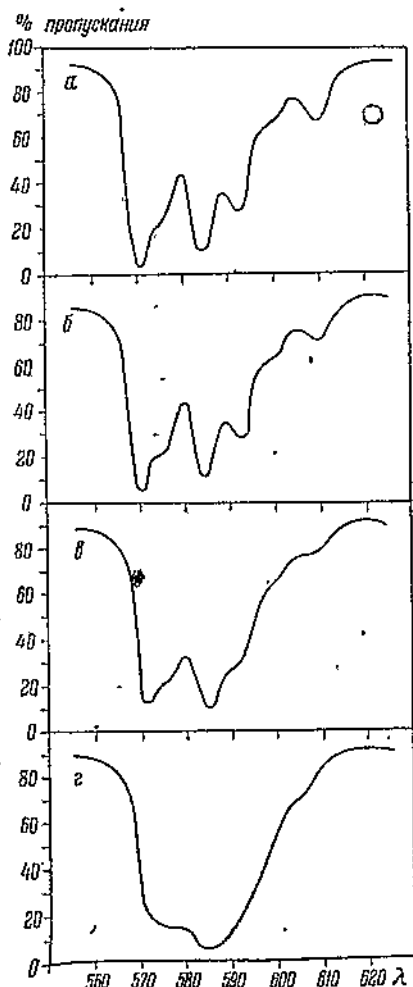


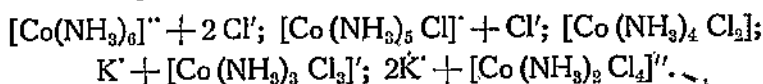
Рис. 26. Изменение структуры спектра окрашенного окисью неодима стекла, в зависимости от его состава: а) $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$; б) $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$; в) $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$; г) $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$.

3. Поглощение и комплексообразование

Рассматривая влияние растворителя на растворенное вещество, следует остановиться на современных химических воззрениях, в частности на координационной теории Вернера,⁴ придерживаясь которой большинство исследователей и объясняет наблюдаемые

изменения окраски окрашенных соединений. Считая, что рамки классического учения о валентности оказываются слишком узкими, чтобы вместить ряд наблюдаемых фактов, Вернер ввел, кроме понятия о главной валентности, понятие о побочной валентности. Главная валентность — это проявление химического сродства, насыщение которого может быть выражено в водородных единицах. Побочная валентность — это проявление химического сродства, которое обуславливает взаимное сочетание отдельных способных к самостоятельному существованию молекул. С помощью единиц главной валентности могут связываться отдельные атомы и такие радикалы, как NO_2 ; OH ; CH_3 . С помощью побочной валентности могут присоединяться электронейтральные молекулы, как например, H_2O ; NH_3 , органические амины и пр.

Вернер говорит о центральном атоме, которому присуще определенное координационное число, показывающее сколько нейтральных молекул или ионов может быть связано с атомом посредством главной или побочной валентности. Координационное число чаще всего бывает равно 6, реже 4 или 2 и очень редко встречается координационное число 3 и 8. Координационное число, как и главная валентность, может быть числом постоянным или переменным. Координационно насыщенный комплекс может нести положительные или отрицательные заряды, а также представлять собой электрически нейтральную молекулу (псевдо-соль), что зависит от того, входят ли в него только нейтральные молекулы или также и ионы и в каком количестве. Заряд координационно насыщенного комплекса равен алгебраической сумме зарядов его компонентов. В качестве примера перехода от положительно к отрицательно заряженному комплексу приведем следующий ряд комплексных соединений двухвалентного кобальта:



Изменение заряда, стоящего в квадратных скобках комплекса, обусловлено, таким образом, замещением в комплексе нейтральной группы (NH_3) ионом (Cl^-) .

Комплексное соединение, согласно Вернеру, определение очень широкое. В рамки комплексных соединений попадают, например, H_2CO_3 ; $\text{Mg}(\text{OH})_2$; кристаллогидраты и пр. Согласно Вернеру нет ни одной соли, неспособной к комплексообразованию. Считают, что при растворении вещества образуется комплексное соединение его с растворителем. Синий цвет растворов медной соли объясняется не цветом иона Cu^{2+} , а цветом комплекса гидратированного $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ или сольватированного $(\text{NH}_3)_4^{2+}$ иона.

Кристаллические вещества, согласно Вернеру, также следует рассматривать, как комплексные соединения. Рентгенографические исследования структуры кристаллов показывают, что в кристаллах простых веществ, как например хлористого натрия, каждый атом в кристаллической решетке соединен с соседним иным образом, чем в изолированной простой молекуле. В кристалле поваренной

соли каждый положительный атом натрия является координационно-насыщенным и окружен шестью отрицательными атомами хлора, причем одинаково связан с каждым из них.

Связь между окраской и строением соединений интересовала целый ряд исследователей, причем особенно большое количество работ посвящено вопросу об окраске растворов солей кобальта. Как известно, растворы солей кобальта, при переходе от одного растворителя к другому, а также при прибавлении кислот или нейтральных солей и при нагревании, легко изменяют красно-пурпурную окраску на синюю.

Не останавливаясь здесь на исследованиях отдельных авторов, приведем лишь результаты весьма обстоятельной работы Диркинга, исследовавшего различные растворы хлористого и бромистого кобальта методами определения молекулярного веса комплексов, чисел переноса и спектрального поглощения. Диркинг установил, что розовая или красно-пурпурная окраска разбавленных водных растворов CoCl_2 обусловлена образующимся в этих условиях комплексом $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. В видимой части спектра раствор имеет широкую полосу поглощения с максимумом около 500—510 мμ (рис. 27, а). При увеличении концентрации раствора, а также при его нагревании окраска изменяется на синюю. Раствор становится менее прозрачным, благодаря появлению новой полосы поглощения в красной части спектра. Такое же, но еще более резкое изменение окраски показывают водные растворы CoCl_2 при прибавлении нейтральных солей с тем же анионом (CaCl_2) или крепкой соляной кислоты. На рис. 28 (рисунок взят из работы Вейля³) показано изменение кривой спектрального поглощения водного раствора CoCl_2 по мере повышения добавки к нему CaCl_2 и HCl .

Такое изменение красной окраски на синюю Диркинг объясняет образованием отрицательно заряженного аутокомплекса с координационным числом, равным 4: $[\text{CoCl}_4]^{-}$, а для бромида — соответственно $[\text{CoBr}_4]^{-}$. Промежуточные окраски обусловлены наличием обоих комплексов $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{CoCl}_4]^{-}$.

Различие в окраске растворов солей кобальта в чисто органических растворителях основано на изменении равновесия между следующими окрашивающими комплексами: $[\text{Co} \cdot \text{Hal}_2 \cdot \text{R}_2]$ (псевдосоли или комплекс с нулевой валентностью); $[\text{CoHal}_4]^{-}$; $[\text{CoR}_4]^{-}$, где

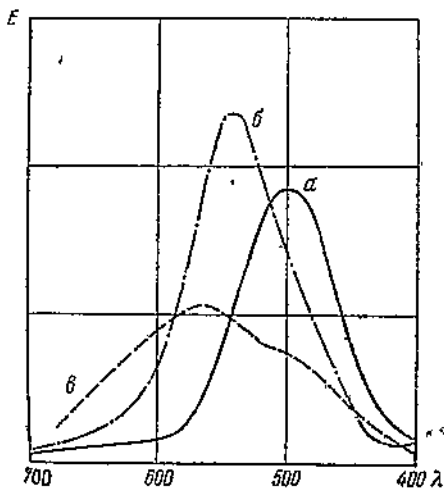


Рис. 27. Спектральные кривые показателя поглощения кобальта: а) водный раствор CoCl_2 ; б) метафосфатное стекло с CoO_2 ; в) борное стекло с CoO .

R обозначает растворитель. В некоторых растворителях найден также одновалентный комплекс типа $[\text{CoCl}_2\text{R}]^+$.

Исследования ряда авторов, как и исследования Диркинга, показывают, что наиболее резкое изменение окраски, т. е. появление новых полос поглощения обусловлено изменением координационного числа кобальта с 6 (красно-пурпурная окраска) на 4 (синяя окраска). Характер атомных групп, входящих в комплекс, играет меньшую роль, обуславливая лишь ширину и некоторое смещение полос поглощения.

Связь между числом атомов, окружающих центральный красящий атом, и окраской наблюдается не только для растворов. Гилль и Гоуэлл⁶, исследовавшие кристаллические кобальтовые пигменты, указывают на то, что синие пигменты возникают тогда, когда

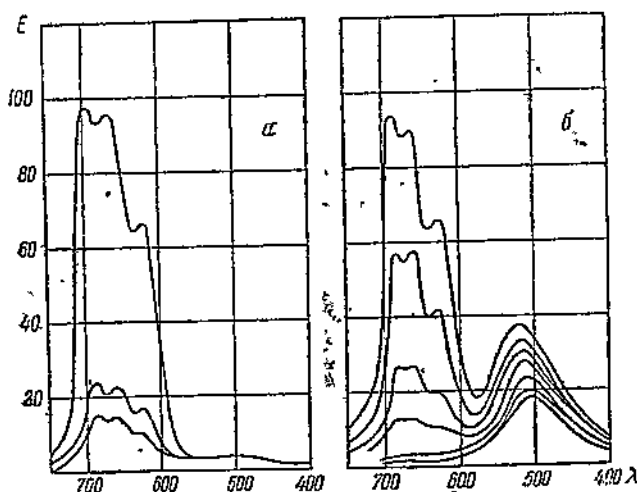


Рис. 28. Изменение спектральной кривой показателя поглощения водного раствора CoCl_2 при прибавлении CaCl_2 (а) и HCl (б), по Вейлю³.

кобальт замещает в кристалле металлический атом, окруженный четырьмя атомами кислорода. Такую окраску имеют кобальтовые шпинели, в которых, как показывают рентгенограммы, двухвалентный металл окружен четырьмя атомами кислорода. Красные кобальтовые пигменты возникают тогда, когда атом кобальта окружен шестью атомами кислорода. Пигмент „магнезиальный красный“ представляет собой периклаз, в котором часть магния замещена кобальтом. Структура переклаза относится к типу каменной соли, т. е. каждый атом магния окружен шестью атомами кислорода.

4. Природа красителя в стекле

При окраске стекол имеет, повидимому, место, как и в растворах образование комплексов с различной степенью координационного насыщения и различными зарядами, что сказывается в появлении

соответствующих полос поглощения. Таким же образом сказывается и поляризующее влияние состава стекла как растворителя, проявляющееся в смещении и расщеплении этих полос. К сожалению, методы, которые возможно применять для исследования характера соединений, образующихся в растворах (электропроводность, числа переноса, определение молекулярного веса), неприменимы для исследования красителя в стеклах и о природе красителя здесь можно судить главным образом путем сопоставления кривых спектрального поглощения стекол и соответствующих растворов.

На связь между окраской синих кобальтовых стекол и синим цветом солянокислого раствора CoCl_2 указывает Дрейш⁷. Из рис. 29 видно, что кривые спектрального поглощения имеют большое сходство как в видимой, так и в инфракрасной частях спектра.

Кроме общеизвестного синего цвета, кобальт окрашивает некоторые стекла в розовый или пурпурный цвет. Сюда относятся

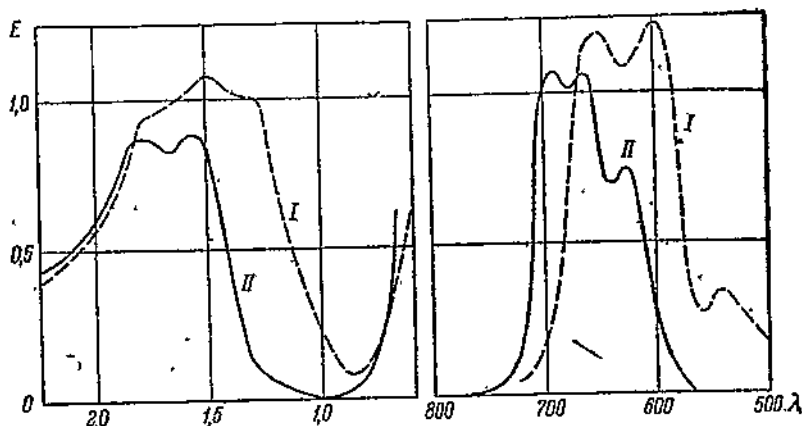


Рис. 29. Спектральные кривые показателя поглощения окрашенного кобальтом стекла (I) и солянокислого раствора CoCl_2 (II).

стекла из метафосфорной кислоты, а также стекла с высоким содержанием борного ангидрида ($>40\%$), кривые спектрального поглощения которых показаны на рис. 27 б и в. По аналогии со спектральным поглощением водного раствора CoCl_2 можно заключить, что в этих стеклах кобальт находится в виде положительно заряженного координационно насыщенного комплекса, в то время как в обычных силикатных стеклах имеются, повидимому, комплексы с координационным числом 4 и 6. Смещение максимумов поглощения в стеклах относительно максимумов растворов солей кобальта и различная ширина полос поглощения должны быть обусловлены различием атомных групп, входящих в комплекс, и иным поляризующим действием стекла как растворителя.

Весьма интересное влияние на окраску боросиликатных стекол оказывает введение в шихту возрастающих количеств галоидных солей. На основании наших исследований выяснено, что если к стеклу состава $\text{SiO}_2 - 52\%$, $\text{B}_2\text{O}_3 - 40\%$, $\text{K}_2\text{O} - 8\%$, окрашен-

ному кобальтом в розовый цвет, добавлять в возрастающих количествах NaCl , то окраска переходит постепенно в интенсивно-синюю (рис. 30). Изменение в спектральном поглощении аналогично изменению поглощения водного раствора CoCl_2 , происходящему при добавке соляной кислоты или соли с тем же анионом, и должно быть объяснено, согласно Диркингу, образованием отрицательно заряженного комплекса типа $(\text{CoCl}_4)^{-}$ (см. рис. 28).

Как указывает Вейль⁸, боросиликатные и метафосфатные розовые стекла при нагревании изменяют окраску на темносинюю, т. е. здесь наблюдается то же, что и при нагревании водных растворов CoCl_2 .

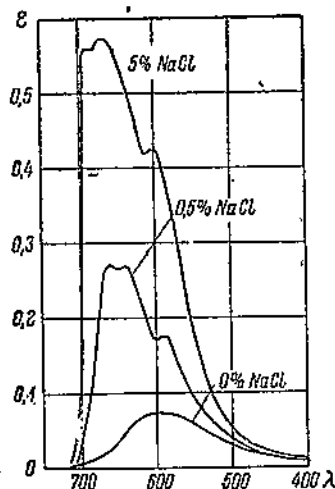


Рис. 30. Изменение спектральной кривой показателя удельного поглощения окрашенного кобальтом стекла состава: SiO_2 —52%, B_2O_3 —40%, K_2O —8%, при добавке NaCl .

Окраска силикатных стекол окислами других металлов, так же как для кобальта, в большинстве случаев аналогична окраске солянокислых растворов солей тех же металлов. Отдельные стеклообразующие окислы, во всяком случае в тех пределах, какие обычно встречаются в промышленных стеклах, не оказывают резкого влияния на окраску. Здесь наблюдается обычно лишь небольшое смещение полос поглощения.

Федотьев и Лебедев⁹ установили некоторые общие закономерности. Так, при замене в стекле одной щелочи другой с большим атомным весом, следовательно с переходом от Li к Na и K , цвет меняется в направлении от красного к фиолетовому концу спектра, как показано в таблице 7. Спектрограммы стекол, в частности кобальтовых, показывают, что при такой замене щелочей область пропускания перемещается от длинных к более коротким волнам спектра. Закономерности, наблюдаемые при взаимной замене щелоче-земельных окислов при постоянном щелочном окисле, не так ясны, хотя авторы полагают, что и здесь имеет место подобное же влияние атомного веса на спектральное поглощение.

По современным представлениям такое смещение полос поглощения, наблюдаемое при замене одних окислов другими, основано на изменении поляризующей способности стекла как растворителя. Чем сильнее поляризующее действие растворителя, тем сильнее деформируются внешние электронные орбиты растворенных окрашивающих ионов, положением которых обусловлен элементарный процесс поглощения света.

Из щелочных ионов наиболее сильно по поляризующей способности отличаются ионы лития и калия, и, как следует из экспериментов Федотьева и Лебедева, литиевые и калиевые стекла наиболее отличаются по окраске.

Из щелочных ионов наиболее сильно по поляризующей способности отличаются ионы лития и калия, и, как следует из экспериментов Федотьева и Лебедева, литиевые и калиевые стекла наиболее отличаются по окраске.

Т а б л и ц а 7'

Изменение окраски стекол с изменением состава основного стекла ⁹

Крася- щий окислитель \ Состав стекала	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	зеленова- то-синий	желтый	желтый	синева- то-зеленый
Na ₂ O·PbO·5SiO ₂	желто-зеле- ный	голубой	красно- фиолето- вый	красно- фиолето- вый	зеленова- то-небесно- голубой
K ₂ O·PbO·5SiO ₂	чисто зеле- ный	темноси- ний	сине-фио- летовый	фиолето- вый	зеленова- то-синий

5. Изменение валентности красителя, равновесия окисления-восстановления красящих окислов в стекле

Кроме показанного выше на примере кобальта влияния на окраску состава основного стекла, обусловленного изменением координационного числа и заряда красящего центра, а также влияния полярности стекла как растворителя, сильное влияние на поглощение света оказывает отщепление и присоединение электронов к окрашенному иону, т. е. изменение его валентности.

Хорошо известными примерами изменения окраски с изменением валентности окрашивающего окисла являются водные растворы солей хрома и марганца. Растворы солей трехвалентного хрома имеют зеленую или фиолетовую окраску, двухвалентного — синюю, а соединения шестивалентного хрома (хроматы) — желтую или оранжевую. Двухвалентный марганец дает бледножелтые или розовые растворы, трехвалентный — красные, а шести- и семивалентный марганец образует темнозеленые или пурпурно-окрашенные растворы манганата и перманганата. Аналогичные изменения окраски наблюдаются и в случае стекол. Стекла, содержащие трехвалентный хром, — зеленые; содержащие шестивалентный хром, — желтые или оранжевые. Стекла с закисью марганца окрашены в весьма слабый желтый цвет, а стекла с окисью марганца — фиолетовые. Большинство красителей, как хром, марганец, железо, уран и др., обладая переменной валентностью, находятся в технических стеклах в двух степенях окисления, причем между обоими окислами устанавливается равновесие, на положение которого, а следовательно и на окраску, оказывает влияние ряд факторов. При продолжительной варке стекла, т. е. при установившемся равновесии, положение последнего должно зависеть от состава стекла, от температуры варки и от атмосферы печи. В условиях нормальной производственной варки, благодаря большой вязкости стекла (реакции между стекломассой и атмосферой печи протекают весьма медленно) положение равновесия между окра-

пывающими окислами далеко не достигается. Поэтому на соотношение образовавшихся окислов существенное влияние оказывает время, т. е. продолжительность варки и факторы, изменяющие внутреннее кислородное давление в сплаве. К таким факторам относятся: содержание в шихте окислителей и восстановителей, концентрация окрашивающего окисла, а также наличие других окислов переменной валентности как окрашивающих (Fe_2O_3 ; CrO_3 и др.), так и не окрашивающих стекло (As_2O_3 ; Sb_2O_3). Следует отметить общие закономерности, наблюдаемые во влиянии отдельных факторов, независимо от характера красящего окисла.

Влияние состава стекла на равновесие окрашенных окислов обусловлено главным образом соотношением в сплаве кислотных и основных окислов. С увеличением кислотности стекла, при прочих равных условиях, равновесие смещается в сторону образования окислов низшей валентности, имеющих более основной характер (MnO ; Cr_2O_3 ; Fe_2O_3 и др.). В кислых стеклах окрашивающий окисел играет роль основания, образуя соли кремневой кислоты. В более основных стеклах, напротив, устойчивыми оказываются окислы высшей валентности, имеющие, как правило, кислотный характер (Mn_2O_3 ; CrO_3 ; Fe_2O_3). В таких стеклах окрашивающий окисел играет роль кислоты, образуя с основаниями соединения типа хроматов ($\text{R}_2\text{O} \cdot \text{CrO}_3$), ферритов ($\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) и т. п.

При суждении о кислотности стекла приходится считаться не только с количеством молекул кремнезема, приходящихся на молекулу основных окислов, но также и с характером основных окислов. Наибольшее влияние в этом отношении оказывают щелочи. Вейль и Тюмен¹⁰ указывают на то, что, при равном молекулярном составе простых силикатных стекол, калиевые стекла ведут себя в отношении окраски хромом как более основные, а натриевые — как более кислые. В калиевых стеклах равновесие сдвигается в сторону образования хромового ангидрида по сравнению с натриевыми стеклами того же молекулярного состава. Такое же смещение равновесия в сторону преобладания в калиевых стеклах окислов высшей валентности мы наблюдали для марганца, меди и железа. Вейль и Тюмен объясняют это тем, что калий способен образовывать более кислые силикаты ($\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$), чем натрий ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$) и, следовательно, связывает в стекле большее количество кремнекислоты. Таким образом, при одинаковом молекулярном составе калиевые стекла содержат меньше свободной кремнекислоты, т. е. оказываются более основными, чем натриевые стекла.

Магний, кальций и барий оказывают меньшее влияние на равновесие окрашивающих окислов.

Температура варки также оказывает вполне определенное влияние на равновесие окрашивающих окислов в стекле. При повышении температуры варки окислы высшей валентности оказываются неустойчивыми и, выделяя кислород, переходят в низшие окислы.

Атмосфера печи, а также окислители и восстановители, добавляемые в шихту, являются часто значительно более

1

сильно действующими факторами, чем состав стекла и температура варки. При введении таких сильных восстановителей, как металлические магний и алюминий, равновесие между окислами удается полностью сместить в сторону окисла -низшей валентности.

Сильно действующим фактором оказывается также концентрация красителя. Так как красители обычно вводятся в шихту в виде окислов высшей валентности, то выделяемый ими на протяжении варки кислород, повышая внутреннее кислородное давление в стекле, препятствует дальнейшей диссоциации окрашивающего окисла. Чем больше концентрация введенного красителя, тем больше остается его в виде высшего окисла. Стекла, окрашиваемые небольшими количествами окиси марганца, часто получаются бесцветными, что обуславливается переходом окрашенной окиси марганца в бесцветную закись. При больших концентрациях марганца получается весьма интенсивная окраска, и обесцвечиваются такие стекла не столь легко. Хромовый ангидрид, вводимый в небольших количествах, также полностью переходит в окись хрома, в то время, как при большей его концентрации, в тех же условиях варки в стекле остается до 60% хрома в виде CrO_3 .

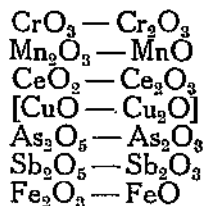
Содержание в стекле элементов переменной валентности оказывает существенное влияние на равновесие окрашивающих окислов, причем действие их основано на прямом окислении или восстановлении окрашивающего окисла другим окислом переменной валентности, т. е. обусловлено переходом электронов с одного атома на другой. Направление реакции окисления-восстановления и влияние на нее различных факторов, как и для реакций в растворах, зависит от окислительно-восстановительного потенциала реакции:



В производстве цветного стекла реакции окисления-восстановления имеют чрезвычайно большое значение при варке стекол, содержащих одновременно несколько красителей, а также при введении в окрашенные стекла соединений мышьяка и сурьмы. Характерным является то обстоятельство, что окисел переменной валентности может являться окислителем в отношении одного красителя и восстановителем — в отношении другого. Примером может служить мышьяк, который, независимо от того, вводится ли он в стекло в виде трехокси или пятиокси, окисляет закись железа до окиси и восстанавливает окись марганца до закиси, а хромовый ангидрид — до окиси хрома.

Количественное изучение влияния отдельных факторов на положение равновесия окрашивающих окислов оказывается весьма затруднительным, так как устойчивость того или другого окисла в условиях варки стекла зависит от большего числа факторов.

Кюль, Рудов и Вейль¹² на основании качественного исследования кривых спектрального поглощения ряда стекол, содержащих по два окисла переменной валентности, установили следующий ряд относительной устойчивости окислов:



В этом ряду окислы расположены в таком порядке, что каждый окисел в состоянии более высокой валентности может окислить любой из расположенных под ним окислов, находящихся в состоянии более низкой валентности. Так, например, CrO_3 , будучи расположен в самом верху ряда окислов, обладает наибольшей способностью к отщеплению кислорода и к переходу в низший окисел (Cr_2O_3). Поэтому хромовокислые соли являются наиболее сильными окислителями и способны окислять MnO до Mn_2O_3 , FeO до Fe_2O_3 и As_2O_3 до As_2O_5 . По отношению к FeO все остальные вышерасположенные окислы этого ряда являются окислителями. Вследствие промежуточного положения пары $\text{As}_2\text{O}_5 - \text{As}_2\text{O}_3$ неудивительно, что по отношению к некоторым окислам (FeO) — As_2O_5 является окислителем, а по отношению к другим (Mn_2O_3 ; CrO_3) — восстановителем.

Окись меди в ряду Вейля отсутствует и ее положение определено нами на основании оптического исследования ряда стекол с окисью меди, содержащих также и другие красители переменной валентности.

Действительность приведенного выше ряда является, однако, ограниченной. Значительные изменения состава стекла, концентрации окрашивающих окислов и температуры могут привести к перемене относительного положения двух пар окислов. Вейль показал, что в марганцово-цериевых стеклах Ce_2O_3 восстанавливает Mn_2O_3 в тех случаях, когда концентрации каждого из красителей изменялись в пределах 1—5%. При более низкой концентрации марганца (0,2%) имеет место противоположное действие и добавление двуокиси церия к марганцовому стеклу благоприятствует образованию Mn_2O_3 .

6. Спектральное поглощение красителей в стекле и влияние на него различных факторов

Ниже рассматриваются отдельные красители, применяемые для окраски стекла, причем для каждого красителя приводятся данные о характере его соединений в стекле, кривые спектрального поглощения и влияние на поглощение состава стекла, условий варки и других факторов.

Спектральное поглощение окрашенных стекол в видимой области спектра, в зависимости от состава стекла, систематически изучалось рядом исследователей: Жигмонди¹²; Федотьевым и Лебедевым⁹; Шмидтом, Гельгофом и Томасом¹³, Китайгородским с сотрудниками¹⁴, Суродейкиным¹⁵ и др. Отдельные исследования раз-

личаются между собой по составу изучаемых стекол, большей или меньшей точности измерений, а также по способу изображения результатов (плотность, прозрачность).

При обсуждении влияния состава стекла на окраску его окислами Co, Ni, Cu, Mn, Cr, Fe и U мы приводим в основном данные из работы Суродейкина¹⁵, охватывающей влияние следующих стеклообразователей: Na₂O; K₂O; CaO, BaO, ZnO, и PbO. Влияние борного ангидрида приведено на основании наших исследований. Эти стекла близко соответствуют составам, применяемым на практике, и приведенные данные могут быть непосредственно использованы в производстве для расчета требуемых кривых поглощения и подбора концентраций красителей.

В таблице 8 приведены составы стекол в окислах, их удельные веса и концентрации введенных красителей.

Таблица 8

№№ по пор.	Состав стекол в %									Удельный вес
	SiO ₂	B ₂ O ₃	PbO	BaO	ZnO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	As ₂ O ₃	
1	71,20	—	—	—	—	12,50	—	16,00	0,30	2,52
2	58,55	—	—	28,08	—	—	—	13,13	0,24	2,94
3	67,40	—	—	—	17,12	—	—	15,20	0,28	2,66
4	51,95	—	36,18	—	—	—	—	11,65	0,22	3,49
5	69,24	16,15	—	—	—	—	—	14,32	0,29	2,41
6	71,20	—	—	—	—	12,50	16,00	—	0,30	2,47
7	58,55	—	—	28,08	—	—	13,13	—	0,24	2,64
8	67,40	—	—	—	17,12	—	15,20	—	0,28	2,60
9	51,95	—	36,18	—	—	—	11,65	—	0,22	3,19
10	64,03	15,05	—	—	—	—	20,63	—	0,29	2,44

* Концентрации введенных красителей: CoO—0,0720%; CuO—3,00%; Cr₂O₃—0,750%; Fe₂O₃—4,00%; MnO₂—3,00%; NiO—0,200%; UO₃—2,00%.

В зависимости от „красящей силы“, красители вводились в стекла в различных концентрациях (от 0,072 до 4%). Однако ради удобства пользования спектральное поглощение дано ниже на диаграммах в виде кривых плотностей, рассчитанных на 1% содержания красящего окисла в стекле и для различной толщины, которая указана в миллиметрах подле каждой кривой. Ввиду того, что для подавляющего большинства цветных стекол, предназначенных как для изготовления светофильтров, так и для декоративных целей применяются известково-натриевые составы, спектральное поглощение для этого основного стекла приводится в дальнейшем в виде кривых показателя удельного поглощения (1% красящего окисла, 1 мм толщины), притом в более крупном масштабе¹. Поглощение в ультрафиолетовой и инфракрасной области приводится также только для известково-натриевого стекла. Следует заметить, что по характеру поглощения в ультрафиолетовой части спектра интерес представляют лишь немногие красители (уран и хром), как имеющие минимум поглощения в длинноволновой ультрафиолетовой области. Стекла, окрашенные прочими красителями, имеют прологие кривые в ультрафиолетовой области и на границу поглощения их больше сказывается загрязнение основного стекла окислами железа, чем вводимый краситель. Поэтому мы приводим в дополнение для каждого красителя данные Шмидта, Гельгофа и Томаса¹⁸ о влиянии концентрации красящего окисла на границу поглощения в ультрафиолетовой части. Эти данные получены авторами для натриево-силикатного стекла состава—80% ($\text{SiO}_2 + \text{K}$), 20% Na_2O , где K—исследуемый красящий окисел. Все стекла варились из чистейших материалов в платиновом тигле, а потому влияние окислов железа исключается.

При пользовании кривыми поглощения в инфракрасной области, следует иметь в виду, что показатель удельного поглощения относится только к красителю, растворенному в стекле, и что основное неокрашенное стекло, начиная с 2,5 μ обладает собственным сильным поглощением (рис. 104 на стр. 258).

Для редко применяемых красителей, какими являются окислы V, Mo, W, Ti и редких земель, систематического материала не имеется, и мы приводим в дальнейшем лишь отдельные данные с указанием источников.

Для окислов меди, марганца, хрома и железа приводятся кривые окислительно-восстановительных равновесий в случае одновременного введения в стекло двух из данных красителей. Эти данные относятся к известково-натриевому стеклу и рассчитаны на основании результатов работ ряда авторов (Букаринова, Вейнберг^{16, 17}, Кутателадзе¹⁸), проводившихся под нашим руководством.

¹ На всех диаграммах показатель удельного поглощения (E), для удобства расчетов, отнесен к 1% красителя, находящегося в высшей степени окисления. Например, показатель удельного поглощения FeO соответствует показателю поглощения 1% Fe_2O_3 , находящегося в виде FeO , т. е. фактически 0,9% FeO . Показатель удельного поглощения Cr_2O_3 соответствует показателю поглощения 1% CrO_3 , находящегося в виде Cr_2O_3 , т. е. фактически 0,76% Cr_2O_3 и т. д.

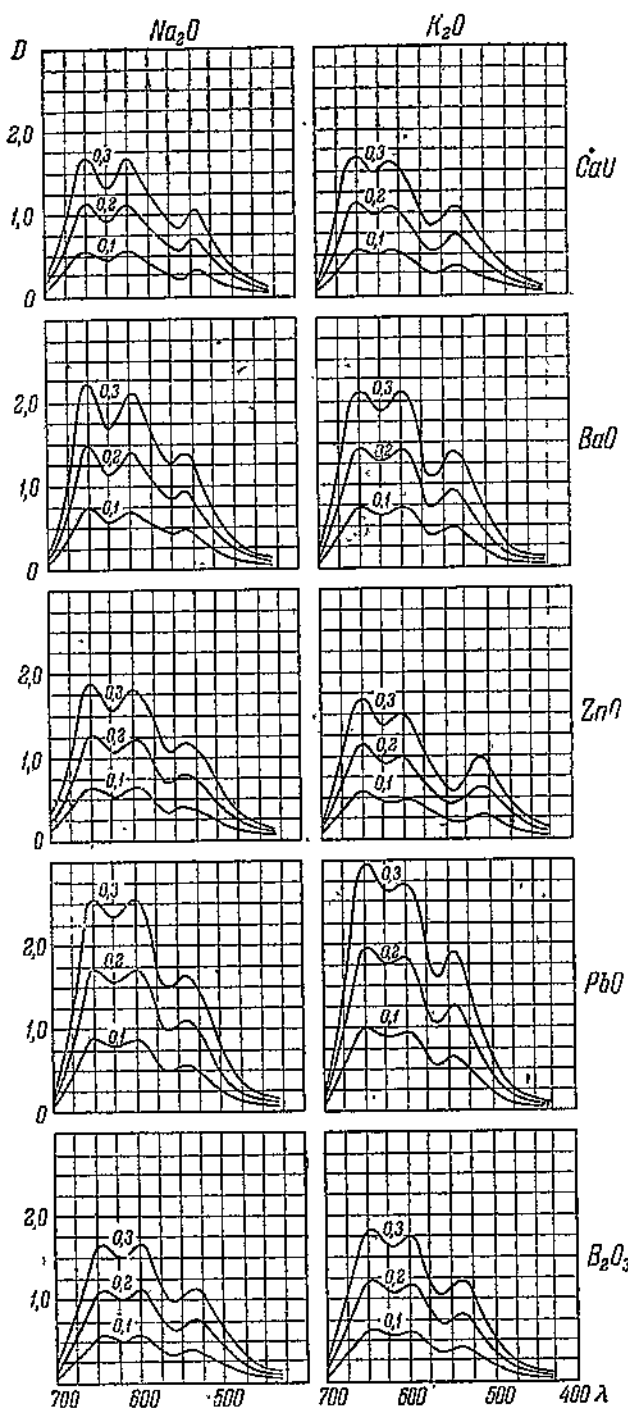


Рис. 31. Спектральные кривые оптической плотности стекол различного состава, рассчитанные для 1% содержания CoO и различной толщины стекла¹⁵. Состав стекол см. табл. 8.

Ввиду большого количества факторов, влияющих на равновесие окисления-восстановления красящих окислов, на приводимые дан-

ные следует смотреть как на приближенные, которые могут служить лишь для ориентировочных расчетов кривых поглощения стекол, окрашиваемых одновременно несколькими красителями.

а) Окраска соединениями кобальта. Кобальт образует три окисла: закись (CoO), закись-окись (Co_3O_4) и окись (Co_2O_3). При растворении этих окислов в кислотах всегда образуются соли закиси, простые же соли окиси кобальта неизвестны. Поэтому в стекле, независимо от условий варки, кобальт всегда находится в виде закиси. Кривые оптической плотности, рассчитанные для содержания 1% CoO для стекол различного состава, приведены на рис. 31 и 32. Как видно из кривых, стекла, окрашенные кобальтом, хорошо пропускают фиолетовые и синие, а также крайние красные лучи и имеют поэтому синий или фиолетовый цвет. В оранжевой, желтой и зеленой частях спектра поглощение сильное. На всех кривых имеются три ясно выраженные максимума, из которых максимумы $\lambda=600 \text{ м}\mu$ и $\lambda=650 \text{ м}\mu$ являются устойчивыми, и положение их не изменяется при изменении состава основного стекла. Третий максимум, в зависимости от состава стекла, перемещается от $\lambda=545 \text{ м}\mu$ (свинцовые стекла) до $\lambda=505 \text{ м}\mu$ (цинк-калиевое стекло).

В зависимости от состава стекла изменяется также и высота кривых поглощения, что обусловлено главным образом различием в удельном весе стекол. Наличие трех максимумов поглощения

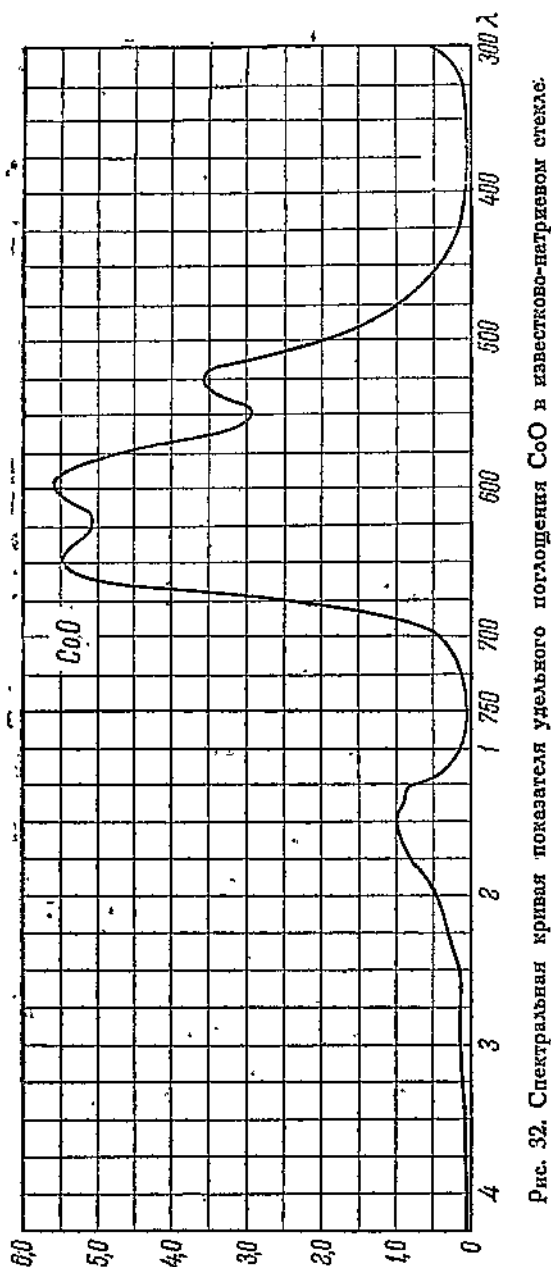


Рис. 32. Спектральная кривая показателя удельного поглощения CoO в известково-натриевом стекле.

показывает, что кобальт в стеклах, как центральный атом, находится в различных степенях координационного насыщения (6 и 4). Смещение равновесия между отдельными комплексами и обуславливает различный вид кривых поглощения. Так как максимум поглощения в зеленой части спектра у водных растворов солей кобальта приписывают координационно насыщенному иону, то изменение состава стекла, т. е. изменение природы атомных групп, связанных с кобальтом, должно наиболее резко сказаться на положении и ширине именно этого максимума (λ — 505—545 м μ).

Калиевые стекла при равном поглощении красных лучей, несколько больше пропускают синие лучи, чем натриевые стекла. Благодаря этому цвет калиевых стекол более синий. Относительно большей прозрачностью в синей части спектра обладают свинцово-бариево-калиевые стекла.

В инфракрасной части спектра закись кобальта даёт широкую полосу поглощения в области 1—2,5 μ с максимумом около 1,5 μ (рис. 32). Этот максимум, согласно нашим исследованиям, принадлежит ненасыщенному кобальтовому комплексу, а координационно насыщенный красно-пурпурный комплекс (боратные стекла) даёт в инфракрасной части спектра весьма слабую полосу поглощения с максимумом около 0,8 μ . Ультрафиолетовые лучи кобальтовые стекла поглощают слабо по сравнению с другими красящими окислами. Перемещение границы пропускания, в зависимости от содержания закиси кобальта, показано на рис. 33.

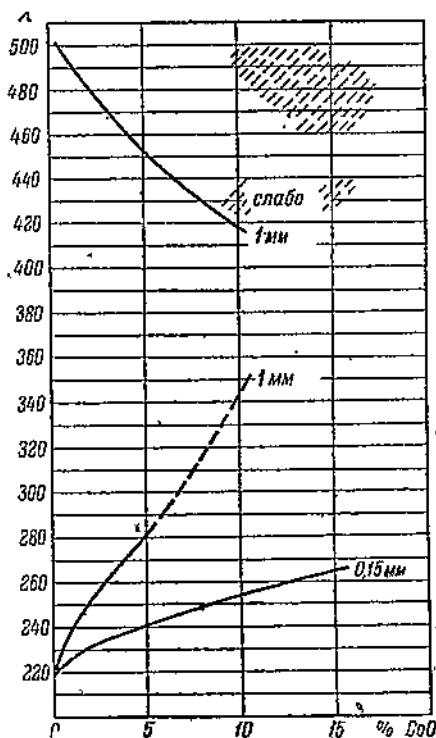


Рис. 33. Граница пропускания в ультрафиолетовой области стекол, состава: 82% SiO_2 + CoO , 18% Na_2O .

Как уже отмечалось выше (стр. 81), стекла с высоким содержанием борного ангидрида, а также стекла из метафосфорной кислоты окрашиваются закисью кобальта в красно-пурпурный цвет.

Кривые поглощения таких стекол (см. рис. 27 б и в) имеют один максимум, соответствующий координационно насыщенному иону кобальта в водных растворах его солей. Резкое изменение окраски этих стекол получается при введении в них галоидов. Фирмой Корнинг (патент Тейлора¹⁹) такое влияние галоидов на окраску кобальтовых стекол используется для изготовления светофильтров. В таблице 9 приведены данные из патента об изменении окраски борных стекол при введении в них хлористого калия. Толщина образца

Таблица 9
Влияние хлоридов на окраску стекол, содержащих CoO и NiO 19

№ по пор.	Состав стекол в %							Окраска стекол	
	SiO_2	B_2O_3	K_2O	Al_2O_3	CoO	NiO	Na_2O	с прибавлением KCl (3 ч)	без прибавления KCl
1	15	80	—	—	0,1	—	5	Зеленая	Красная
2	47	39	11	3	0,1	—	—	Индиго	Лимонно-желтая
3	47	39	11	3	—	0,1	—	Сине-зеленая	Красная
4	47	39	11	3	0,2	—	—	Синия	Красная с пурпурным оттенком
5	66	32	2	—	0,2	—	—	—	Красно-пурпурная
6	55	31	14	—	0,1	—	—	—	Желтая
7	55	31	14	—	—	0,1	—	Фиолетовая	Красно-пурпурная
8	68	24	8	—	0,2	—	—	Синия	
9	76	19	5	—	0,2	—	—	Сине-пурпурная	
10	70	12	18	—	0,1	—	—	Синия	Красно-пурпурная
11	65	23	7	—	0,3	—	—	—	—
12	65	23	7	—	—	0,1	—	Янтарная	Янтарная

была 6 мм, и цвет определялся при рассматривании нити электрической лампы накаливания.

Благодаря высокому содержанию борного ангидрида, плохим выработочным свойствам и малой химической стойкости, эти стекла вряд ли могут быть использованы для декоративных целей. Для изготовления светофильтров они представляют определенный интерес по своим кривым поглощения (см. рис. 30), тем более, что химическая стойкость некоторых из них (например, №№ 3—5 по таблице 9) не хуже ряда оптических стекол.

Окрашивание кобальтом применяется весьма часто как для декоративных и посудных стекол, так и для стекол для светофильтров. Кобальт окрашивает в красивый цвет и, кроме того, весьма удобен в производстве, так как окраска совершенно не зависит от условий варки и мало изменяется с изменением состава основного стекла. Благодаря большой красящей силе, кобальтовые стекла особенно пригодны для изготовления накладных изделий, что важно в производстве сортовых и художественных стекол. Для накладных декоративных стекол темносинего цвета достаточно 1% CoO при толщине наклада ~ 0,20 мм; для изделий окрашенных в массу — около 0,1% CoO .

При изготовлении стекла для синих светофильтров вводят кроме кобальта обычно еще и другие красители (CuO , FeO), поглощающие крайние красные лучи, которые пропускает кобальтовое стекло. Кобальт применяется также для изготовления темных фильтров типа Вуда, пропускающих только ультрафиолетовые лучи.

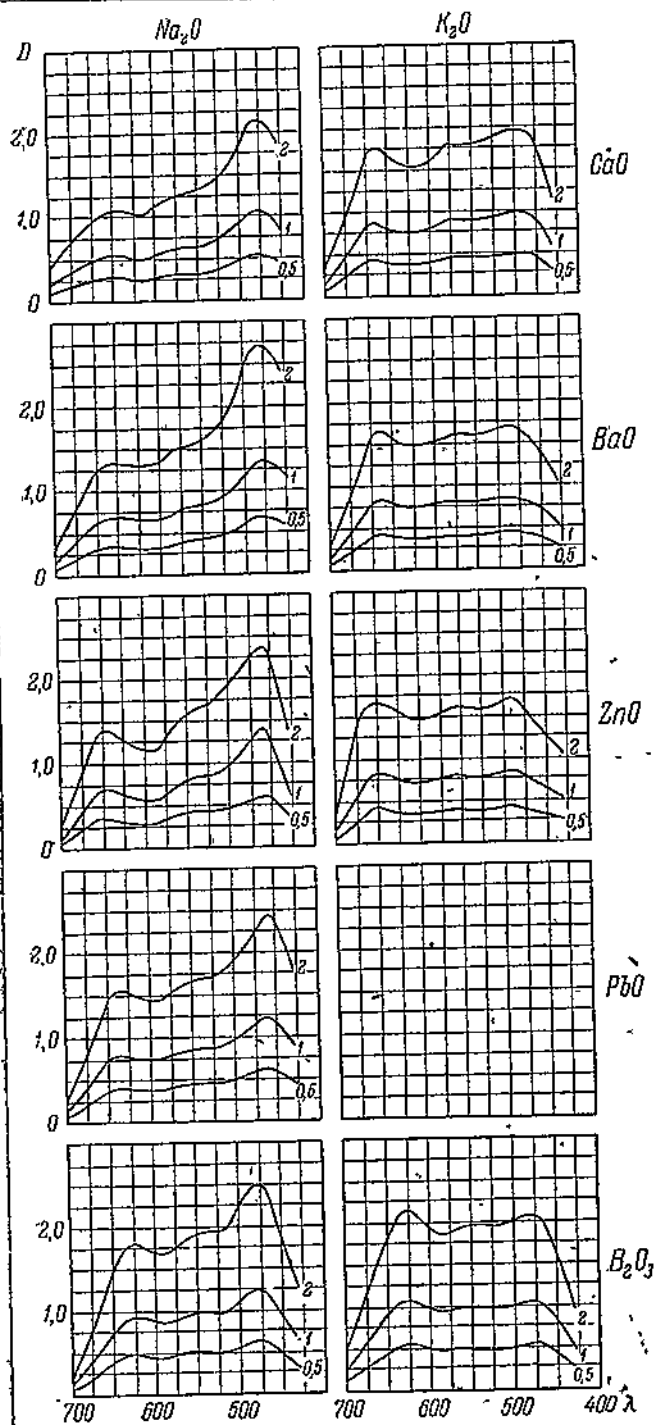


Рис. 34. Спектральные кривые оптической плотности стекол различного состава, рассчитанные для 10% содержания NiO и различной толщины стекла¹⁵. Состав стекол см. табл. 8.

Кривая показателя удельного поглощения CoO мало изменяется при изменении концентрации и поэтому пользование законом Бэра возможно с достаточной точностью в широких пределах концентраций CoO .

б) Окраска соединениями никеля. Никель дает два окисла — закись (NiO) и окись (Ni_2O_3), причем соли образует только закись, обладающую свойствами основного окисла. Окись никеля обладает свойствами перекиси и, следовательно, солей не образует. В стекле поэтому никель всегда находится в виде закиси.

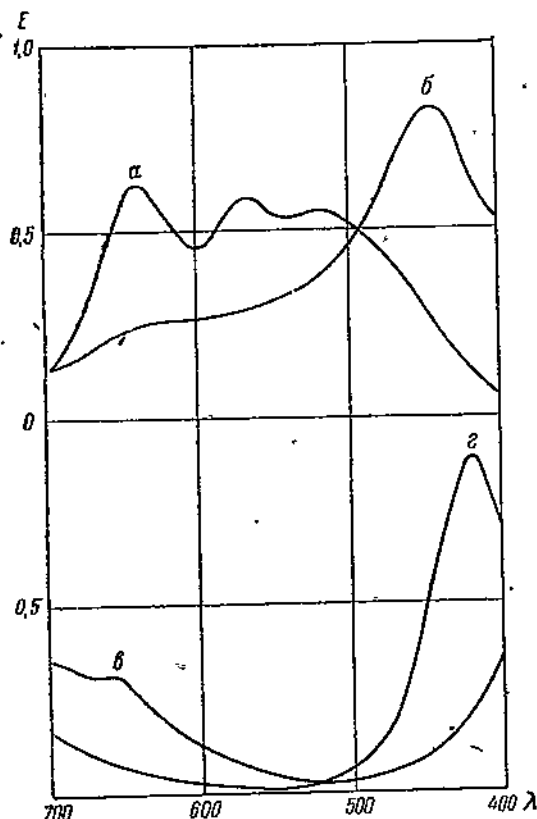


Рис. 35. Кривые спектрального поглощения красящих комплексов никеля в стекле (а, б) и поглощение NiCl_2 в крепкой HCl (в) и водном растворе (г).

Кривые оптической плотности стекол различного состава, рассчитанные для содержания $\text{NiO} = 1\%$, приведены на рис. 34.

Как видно из диаграмм, состав стекла оказывает сильное влияние на характер спектрального поглощения.

Вейль⁸, на основании исследования спектров большого числа никелевых стекол, пришел к заключению, что поглощение их обусловлено наложением двух различного типа кривых, соответствующих двум красящим комплексам никеля — желтому и фиолетовому. В более чистом виде желтый комплекс получен на метафосфатном и боросиликатном, а фиолетовый на калиево-силикатном стекле. На рис. 35 показаны кривые (а и б) спектрального поглощения, соответствующие обоим красящим комплексам.

Натриево-силикатные стекла содержат главным образом желтый красящий комплекс и очень небольшую часть фиолетового. Если натрий заменить литием, то равновесие между обоими красящими комплексами сместится в сторону желтой формы, если же натрий заменить калием или рубидием, то равновесие смещается в сторону фиолетовой формы.

Это хорошо можно видеть при сравнении кривых поглощения натриевых и калиевых стекол (см. рис. 34). Двухвалентные окислы

(Са, Ва, Zn, Pb) и борный ангидрид также оказывают заметное влияние на положение равновесия обоих красящих комплексов. Значительное сходство наблюдается в поглощении никелевых стекол, с одной стороны, и солянокислых и водных растворов NiCl_2 — с другой. На рис. 35 а и б показано поглощение NiCl_2 в крепкой соляной кислоте и водном растворе (Вейль⁸). Зеленый цвет водных растворов обязан минимуму поглощения в зеленой части спектра.

По аналогии с кобальтом следует рассматривать желтый красящий комплекс как координационно насыщенный, а фиолетовый — как ненасыщенный.

В то время как у кобальта красящая способность синих комплексов по сравнению с красными настолько велика, что красная кобальтовая окраска встречается лишь очень редко, у никеля оба комплекса обладают примерно равной красящей силой (рис. 35 а и б), и небольшие изменения в составе стекла вызывают резкое изменение окраски.

При введении хлоридов в никелевое стекло с большим содержанием борного ангидрида желтая окраска его изменяется на фиолетовую (табл. 9). Вероятно, как и при добавке хлоридов в борное стекло с ко-

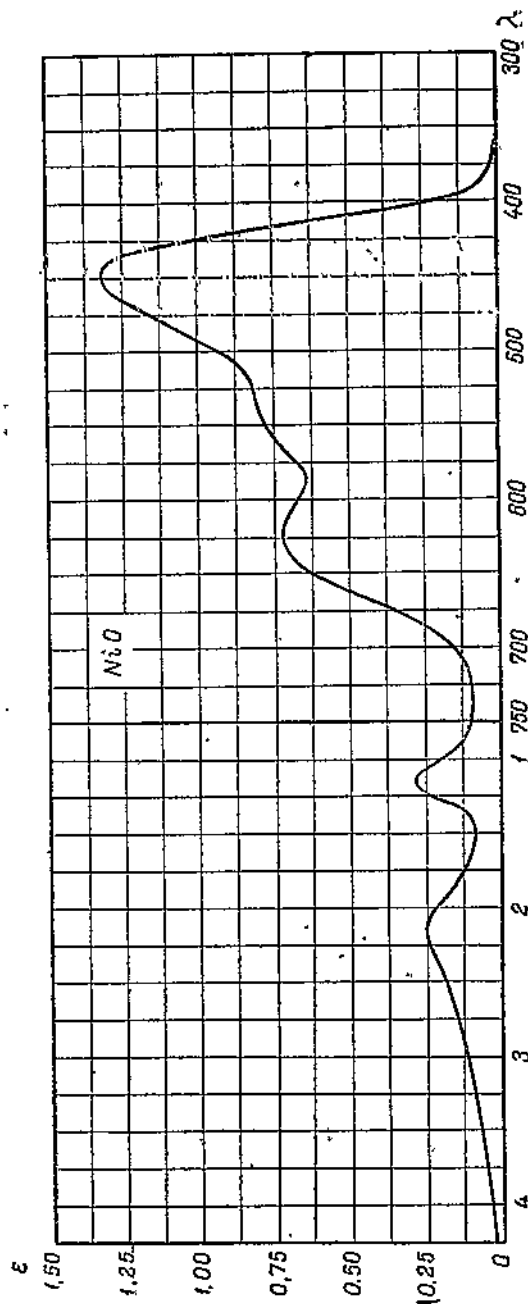


Рис. 36. Спектральная кривая показателя удельного поглощения NiO в известково-фосфорном стекле.

бальтом, здесь образуется отрицательно заряженный комплекс никеля. Спектральное поглощение таких стекол не представляет, однако, практического интереса.

В инфракрасной части спектра никелевые стекла поглощают довольно сильно. На кривой поглощения известково-натриевого стекла (рис. 36) имеются два максимума, лежащие около $1,2 \mu$ и $2,2 \mu$ и два минимума — около $0,8$ и $1,5 \mu$. Такой вид кривой поглощения принадлежит фиолетовому комплексу никеля. В инфракрасной части спектра калиевые стекла имеют большее поглощение и более резко выраженные максимумы, а желтые борно-натриевые стекла с никелем поглощают значительно слабее, и их кривая идет

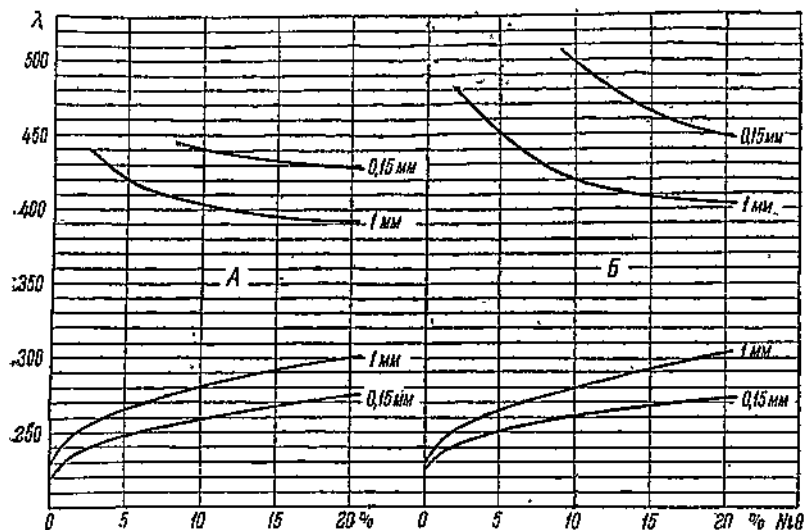


Рис. 37. Граница пропускания в ультрафиолетовой области стекол, состава: 82% $(\text{SiO}_2 + \text{NiO})$, 18% Na_2O (А) и 82% $(\text{SiO}_2 + \text{NiO})$, 18% K_2O (Б)¹².

весьма полого, почти горизонтально, примерно — до $1,3 \mu$, а дальше падает.

Ультрафиолетовые лучи никелевые стекла поглощают слабо. На рис. 37 показано положение границы пропускания в зависимости от содержания NiO для натриевых и калиевых стекол.

По ряду свойств никелевые стекла подобны кобальтовым. Кривая показателя поглощения их мало меняется при изменении концентрации NiO , конечно, при условии постоянства состава основного стекла. К условиям варки никелевые стекла нечувствительны. При большом содержании никеля, благодаря сильному поглощению тепловых лучей, затрудняется выработка стекла путем выдувания.

При очень высоких концентрациях окиси никеля ($> 40\%$) стекла легко кристаллизуются во время формования изделий (многократный набор стекла), а также при отжиге. Особенно легко кристаллизуются натриевые стекла с большим содержанием борного ангидрида. Калиевые стекла менее склонны к кристаллизации.

Закись никеля применяется для изготовления фиолетовых стекол (калиевые стекла), для изготовления темных светофильтров типа Вуда, пропускающих только ультрафиолетовые лучи, для темных стекол защищающих от тепловых лучей (стекла для сварщиков), а чаще всего, совместно с другими красителями, для получения различного рода серых стекол.

в) Окраска соединениями меди. Медь образует два окисла — закись Cu_2O и окись CuO . Соединения закиси меди неустойчивы и легко переходят на воздухе в соединения окиси. Из солей закиси меди известны только галоидные соли: они бесцветны, нерастворимы в воде, но легко растворяются в галоидоводородных кислотах, образуя бесцветный раствор. Соли окиси меди в водном растворе — голубого или зеленого цвета, в безводном состоянии — белого, желтого или черного.

Голубая окраска разбавленных водных растворов солей окиси меди соответствует, по видимому, положительно заряженному комплексу типа $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})]^{+}$. Денам²⁰, изучая числа переноса, показал, что в голубых разбавленных водных растворах CuCl_2 и в более концентрированных зеленых передвижение ионов меди различно, и в концентрированных растворах часть меди движется к аноду. Перемена окраски обусловлена возникновением комплексов $[\text{CuCl}_3]^{-}$; $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ и соответствующих им солей $\text{Cu}(\text{CuCl}_2)_2$ и $\text{Cu}(\text{CuCl}_2)_3$. При нагревании растворы медных солей становятся коричневыми и содержат, по видимому, только отрицательно заряженные комплексы.

Обычно в стеклах медь находится и в виде закисных и в виде окисных соединений. Стекла, содержащие только закись меди, бесцветны, а стекла с окисью меди окрашены в голубой или зеленый цвет, что зависит от состава стекла и концентрации CuO .

В стекле закись меди образуется из окиси благодаря ее диссоциации. Упругость кислорода окиси меди при температуре 1026° достигает упругости кислорода в воздухе (153 мм), а при 1100° равна 557 мм ртутного столба (Робертс и Смит²¹). При более высоких температурах закись меди разлагается, образуя металлическую медь. В виде силиката окись меди является более устойчивой и даже при температуре варки стекла порядка $1450\text{--}1500^\circ$ около 40% меди остается в виде окисных соединений. Металлическая медь образуется в стекле лишь при введении в шихту восстановителей, причем образующийся коллоид окрашивает стекло в красный цвет (медный рубин).

Что касается окраски стекол, содержащих окись меди, то здесь наблюдается полная аналогия с окраской водных и солянокислых растворов CuCl_2 . Стекла, особенно натриевые, с небольшой концентрацией окиси меди имеют чисто голубой цвет. Спектральная кривая показателя удельного поглощения (рассчитана на 1% введенной CuO и 1 мм толщины) известково-натриевого стекла, содержащего 0,8% CuO , показана на рис. 38, а.

С увеличением содержания меди, благодаря подъему кривой поглощения в синей части спектра, окраска стекла переходит в зеленую. На рис. 38, б показана кривая показателя удельного

поглощения для стекла того же состава, но содержащего в 10 раз больше CuO (80%).

Как показали исследования, проведенные нами совместно с Вейнбергом²², стекла, окрашенные окисью меди, ведут себя при нагревании подобно водным растворам CuCl_2 , т. е. зеленеют (рис. 38, в). Резкое изменение окраски наблюдается в боросиликатных стеклах с высоким содержанием борного ангидрида при введении в них хлоридов. Стекло, окрашенное 0,25% окиси меди в зеленый цвет (рис. 38, г), изменяет при этом окраску на желтую (рис. 38, д).

По аналогии с растворами солей меди следует предполагать, что окись меди в стекле может образовывать как положительно, так и отрицательно заряженные комплексы, причем отрицательно заряженный комплекс окрашивает в желтый цвет, и его кривая спектрального поглощения соответствует кривой рис. 38, д. Положительно заряженный голубой комплекс имеет кривую, представленную на рис. 38, а. Промежуточные окраски обусловлены наличием обоих комплексов (рис. 38, б, в и г). Полное сходство кривых спектрального поглощения растворов CuCl_2 и стекол, окрашенных окисью меди, наблюдается в инфракрасной части спектра (Дрейш²³).

Благодаря неустойчивости равновесия $\text{CuO}—\text{Cu}_2\text{O}$ в стекле и способности меди образовывать различные комплексы, окраска стекла зависит от ряда факторов; состава стекла, концентраций CuO и условий варки. Влияние различных факторов на степень окисления меди в стекле изучалось нами методом количественного исследования кривых спектрального поглощения стекол, составленных по формуле $1\text{R}_2\text{O} \cdot 1\text{RO} \cdot 5\text{SiO}_2$ ¹⁶. Оказалось, что все стекла, сваренные с 1% CuO при температуре 1375° в условиях близких к производственным (нефтяная печь с форсунками), содержали от 35% (бариевые стекла) до 45% (натриево-кальциевое стекло) меди в виде окиси. При повышении температуры варки до 1450° относительное содержание окиси меди соответственно уменьшается до 25—40%. С повышением общей концентрации меди в стекле относительное содержание окиси незначительно увеличивается.

Банкрофт и Наджент²³, исследуя путем химического анализа простые бораты натрия и бораты свинца, окрашенные окисью меди, показали, что содержание окиси меди увеличивается с увеличением основности стекол (содержание Na_2O и PbO). Таких же отношений следует ожидать и в силикатных стеклах.

На степень окисления меди в стекле весьма сильное влияние оказывает присутствие и относительная концентрация таких окислов, как As_2O_3 , Sb_2O_3 и красителей Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , CrO_3 и др., которые могут находиться в стекле также в различных степенях окисления. На рис. 39 показано влияние добавок этих красителей на окисление-восстановление меди в стекле. На оси абсцисс отложено количество добавляемого красителя переменной валентности, а на оси ординат — количество окиси меди, оставшейся в стекле и выраженное в процентах по отношению к количеству CuO , введенной в стекло. Кривые относятся к стеклам, содержащим 1% и 3% CuO .

Как видно из диаграмм, хромовый ангидрид оказывает на окись меди сильное окисляющее действие—тем большее, чем выше его относительное содержание. Меньшее окисляющее действие оказывает окись марганца, а окись железа действует восстанавливающе.

При большом относительном меди содержании окиси железа, даже в окислительных условиях варки, можно наблюдать образование

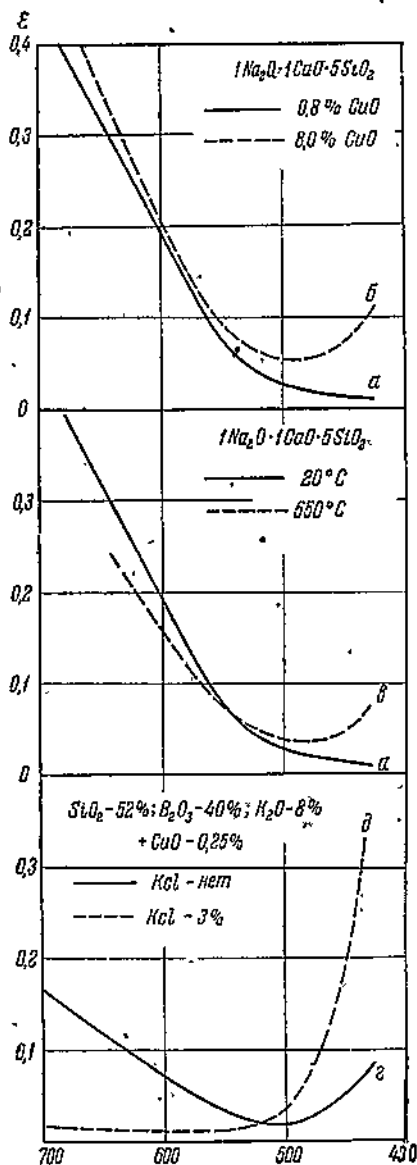


Рис. 38. Изменение спектральной кривой показателя удельного поглощения CuO в стекле в зависимости от концентрации (а, б), температуры стекла (а, в) и добавки хлорида (г, д).

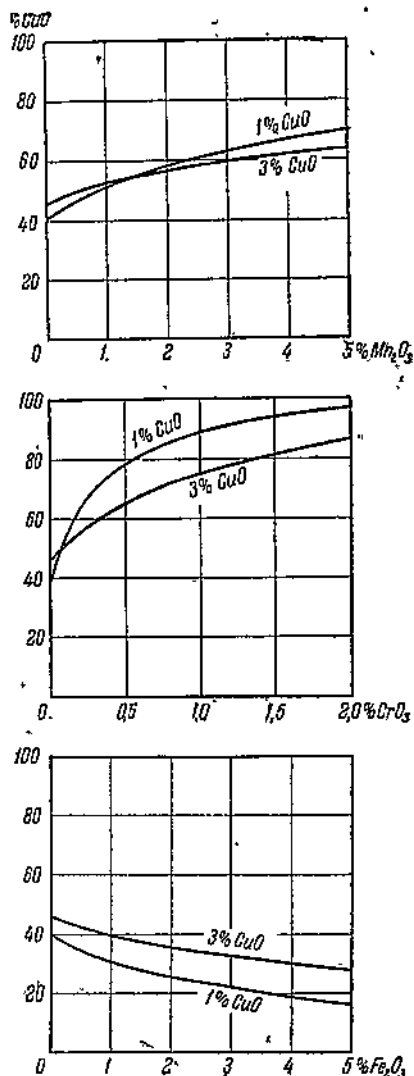


Рис. 39. Влияние добавок Mn₂O₃, Cr₂O₃ и Fe₂O₃ на количество меди, остающейся в стекле в виде CuO.

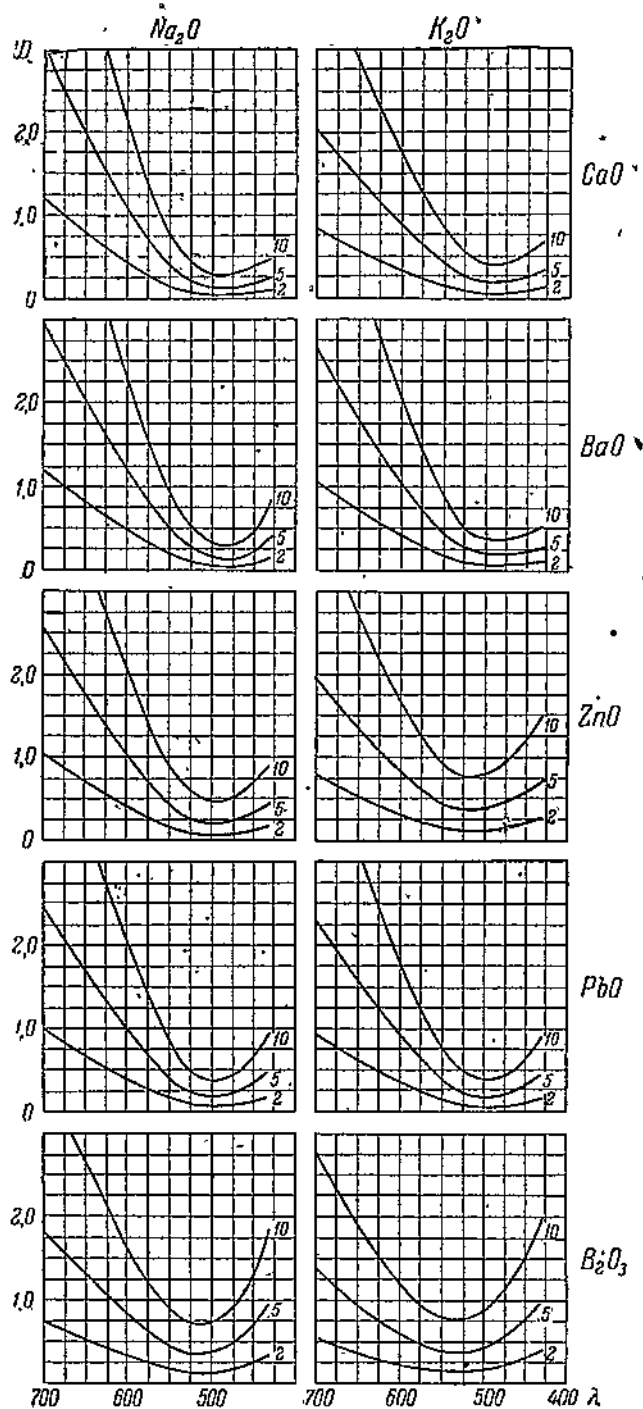


Рис. 40. Спектральные кривые оптической плотности стекол различного состава, рассчитанные для 1% содержания CuO (Cu_2O) и различной толщины стекла¹⁶. Состав стекол см. табл. 8.

коллоидной металлической меди, окрашивающей стекло в красный цвет. Приведенные данные об окислительно-восстановительном действии окислов переменной валентности по отношению к окиси меди вполне согласуются с относительной устойчивостью этих окислов, установленной Вейлем (стр. 86).

Кривые оптической плотности стекол различного состава, рассчитанные для содержания 1% CuO (Cu_2O), показаны на рис. 40 и 41. Кривые рис. 40 относятся к стеклам, полученным в результате варки в нефтяной печи и содержащим кроме окиси также и закись меди. Путем расчета можно показать, что в них фактически содержится лишь от 30 до 40% меди в виде CuO , а остальная медь (70—60%) находится, следовательно, в виде закиси. Кривая рис. 41 относится к показателю удельного поглощения CuO в известково-натриевом стекле и представляет поглощение 1% недиссоциированной окиси меди.

Из рис. 40 видно, что в видимой части спектра на кривых имеется один слабо выраженный минимум поглощения, лежащий около $\lambda = 500$ м μ . Происхождение его, как объяснялось выше, обусловлено наложением двух кривых поглощения, соответствующих отрицательному и положительному комплексам меди (см. рис. 38, кривые а и д).

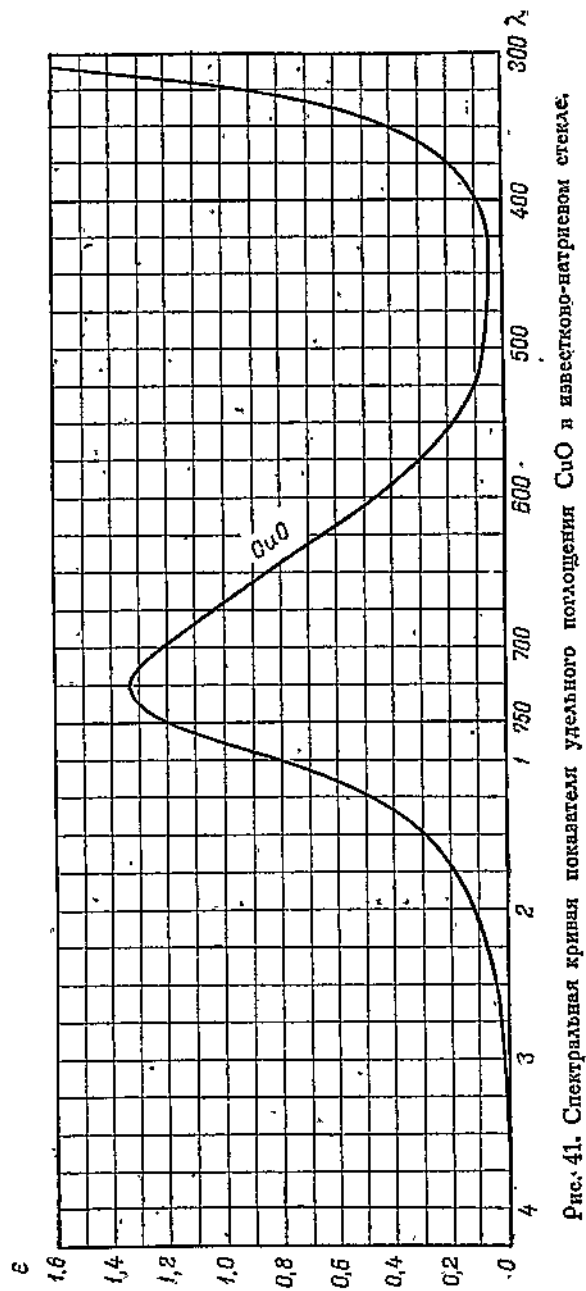


Рис. 41. Спектральная кривая показателя удельного поглощения CuO в известково-натриевом стекле.

Так как желтый комплекс имеет значительное поглощение по всему спектру, то наличие его вызывает уменьшение пропускания в сине-зеленой и зеленой части. Большое пропускание медными стеклами синих и зеленых лучей особенно важно для изготовления светофильтров, в которых, при образовании желтого комплекса, нежелательным образом снижается общий коэффициент пропускания. Как видно из кривых рис. 40, лучшими в этом отношении оказываются известковые стекла, за ними следуют бариевые и свинцовые; кривая поглощения цинковых и борных стекол особенно неблагоприятна. С этой же точки зрения натриевые стекла оказываются лучше калиевых.

Циммер, Гризар и Меес²⁴, имея в виду изготовление высококачественного зеленого сигнального стекла, изучали поглощение

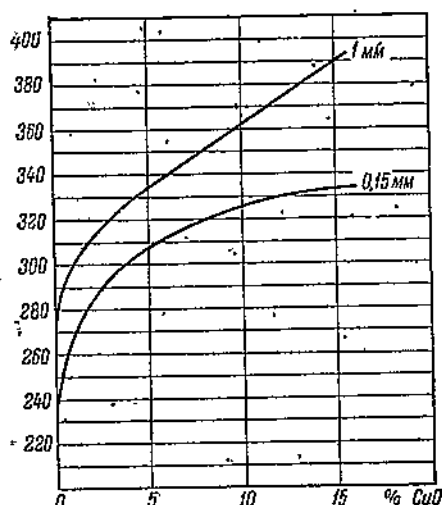


Рис. 42. Граница пропускания в ультрафиолетовой области стекол, состава: 82% $[\text{SiO}_2 + \text{CuO} (\text{Cu}_2\text{O})]$, 18% Na_2O^{13} .

Ультрафиолетовые лучи медные стекла поглощают довольно сильно. Перемещение границы пропускания, в зависимости от содержания CuO , показано на рис. 42.

Стекла, окрашенные окисью меди, изготавливаются довольно часто. Для декоративных и посудных изделий обычно предпочитают слабую чисто голубую окраску, которая получается при введении в известково-натриевое стекло 1—2% окиси меди. Часто окись меди применяется совместно с другими красителями для получения синих и зеленых стекол. Для накладных изделий, особенно для тонкого наклада, стекла, содержащие одну окись меди, оказываются малопригодными, так как при требуемых здесь высоких концентрациях окиси меди получается грязный зеленоватый цвет.

При изготовлении светофильтров окись меди ценится, как хоро-

оxygen меди в стеклах различного состава, содержащих 4,5% CuO . Качество окраски оценивалось ими по величине пропускания синих и зеленых лучей (λ —450 и 530 $\text{m}\mu$) при постоянном пропускании красных (2% для λ —656 $\text{m}\mu$). Лучшими в этом отношении оказались известково-натриевые и магниевонатриевые стекла с высоким содержанием щелочи и низким содержанием $\text{CaO}(\text{MgO})$. Неблагоприятно сказывалось введение окиси калия, окиси цинка и борного ангидрида.

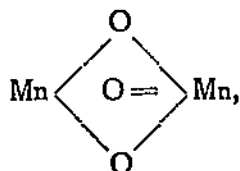
В инфракрасной части спектра медные стекла имеют одну широкую полосу поглощения, начинающуюся в видимой части спектра и кончающуюся около 2,5 μ , с максимумом λ —0,725 μ (рис. 41).

ший поглотитель красных лучей. Она находит применение в производстве голубых и зеленых сигнальных стекол, фильтров „дневного света“, приближающих кривую излучения ламп накаливания к кривой излучения солнца. Вместе с другими красителями окись меди применяется для изготовления зеленых и синих фильтров различного назначения. При варке стекол с окисью меди, во избежание ее восстановления, в шихту вводят 1—3% щелочи в виде седитры и держат по возможности окислительное пламя. Несмотря на это, около 60—70% окиси меди переходит в бесцветную закись.

Благодаря неустойчивости равновесия $\text{CuO} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O}$ в стекле, а также вследствие изменения кривой поглощения с увеличением концентрации меди (образование желтого комплекса), наблюдаются иногда значительные расхождения между расчетными (закон Бэра) и фактическими кривыми поглощения медных стекол. Следует все же заметить, что при соблюдении постоянного режима варки относительное содержание окиси и закиси изменяется от варки к варке не более чем на 3—5%, а значительные изменения показателя удельного поглощения наступают лишь при увеличении концентрации окиси меди выше 4—5%.

Благодаря поглощению тепловых лучей, выработка стекла с большим содержанием CuO путем выдувания затрудняется.

г) Окраска соединениями марганца. Марганец образует целый ряд окислов: MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO_2 , MnO_3 и Mn_2O_7 . Все окислы марганца при прокаливании на воздухе переходят в окись Mn_2O_3 . Этот окисел рассматривают как марганцоватистокислую соль закиси марганца



аналогичную по своему составу углекислой или кремнекислой соли закиси марганца.

Из солей марганца устойчивыми являются лишь соли закиси MnO . Хотя и возможно получить высшие хлористые соединения марганца, однако уже при слабом нагревании они отщепляют хлор и переходят в соли закиси.

Ряд авторов, исследовавших окраску стекла соединениями марганца (Банкрофт и Нэджент²⁵, Фува²⁶, Вейль и Тернер²⁷ и др.) считают, что в стеклах марганец находится как в виде окиси (Mn_2O_3), окрашивающей в фиолетово-пурпурный цвет, так и в виде закиси марганца (MnO), почти не окрашивающей стекла. Стекло, содержащее весь марганец в виде закиси, было получено Вейлем²⁷ при плавке в вакууме. Это стекло окрашено весьма слабо в желто-коричневый цвет, и кривая его поглощения имеет резко выраженный максимум в фиолетовой части спектра (рис. 43). Кривая поглощения обычного стекла, окрашенного окисью марганца, имеет максимум около—500 мμ (см. рис. 46). Подобные кривые погло-

щения, как показали Вейль и Тернер, имеют растворы закиси марганца в соляной кислоте и растворы солей окиси марганца.

Водный раствор перманганата калия окрашен подобно марганцовому стеклу, однако спектр поглощения перманганата показывает тонкую структуру, которая должна бы быть еще более резко выражена в стекле (меньшая полярность стекла как растворителя). Отсутствие тонкой структуры в спектре марганцовых стекол указывает, таким образом, на отсутствие в нем ионов Mn_2O_7 .

При обычных условиях варки марганец в стекле находится главным образом в виде закиси, и лишь небольшая часть его остается в виде окиси. На положение равновесия окись-закись марганца оказывают влияние те же факторы, что и на равновесие окислов меди и других красителей, которые могут находиться

в стекле в разных степенях окисления.

Меттиг и Вейль²⁷, при плавке стекла с 0,1% окиси марганца под давлением кислорода в 250 атм, получили образец, окрашенный во много раз более интенсивно, чем обычные технические марганцовые стекла. Путем сопоставления спектрального поглощения они показали, что в обычных производственных марганцовых стеклах (4% Mn_2O_3) только $\frac{1}{40}$ часть марганца находится в виде окиси, окрашивающей в пурпурный цвет.

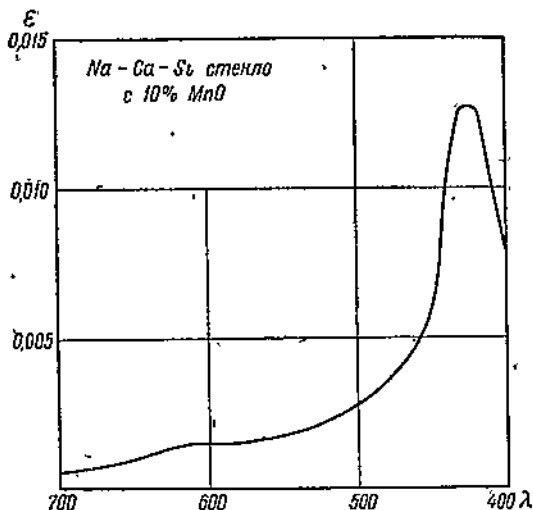


Рис. 43. Спектральная кривая показателя удельного поглощения MnO в известково-натриевом стекле²⁷.

Благодаря тому, что лишь незначительная часть марганца остается в стекле в виде Mn_2O_3 , на окраску стекла чрезвычайно сильно влияют: состав стекла, концентрация введенного красителя, условия варки и наличие окислов переменной валентности.

Влияние состава стекла на равновесие окись-закись марганца изучали Банкфорт и Нэджен²⁵, которые аналитическим путем определяли содержание различных форм марганца в боратных стеклах, сплавленных в окислительных условиях. В стекле из борной кислоты весь марганец находится в виде закиси (MnO). В стеклах из бората натрия или свинца содержание окиси марганца увеличивается с увеличением основности стекла. При молекулярном отношении окиси натрия к борному ангидриду, равном 1:1, равновесие соответствует 89% окиси марганца (Mn_2O_3), а в свинцовом стекле, при тех же молекулярных отношениях компонентов, равновесие соответствует лишь 23% Mn_2O_3 . При 55 молекулярных процентах

окси натрия весь марганец остается в форме окиси. Начиная с отношения $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{B}_2\text{O}_3$, в стекле появляется Mn_2O_7 , количество которого быстро увеличивается при дальнейшем повышении содержания окиси натрия. Появление мanganата указанные авторы связывают с моментом появления в стекле свободной окиси натрия. Влияние содержания окислов переменной валентности на степень окисления марганца в известково-натриевом стекле показано на рис. 44. Как видно из рисунка, уже небольшие добавки CuO , Fe_2O_3 , CrO_3 сильно влияют на равновесие $\text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{MnO}$ в стекле, переводя марганец полностью в закись (Fe_2O_3 , CuO) или окись (CrO_3).

Нами исследовалось большое количество окрашенных марганцем стекол. Кривая спектрального поглощения во всех случаях имеет постоянный характер, и у отдельных стекол наблюдается лишь небольшое смещение максимума поглощения. Главнейшие различия в окраске обусловлены лишь количеством остающейся в стекле окиси марганца. Наиболее интенсивно окрашиваются легкоплавкие, сильно основные стекла, например типа тяжелого флинта ($\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$). Марганцем не удается окрасить тугоплавкие, кислые стекла типа Пирекс.

Кривые спектрального поглощения стекол различного состава, рассчитанные для 1% введенной в стекло Mn_2O_3 , приведены на рис. 45. На рис. 46 приведена кривая показателя удельного поглощения, рассчитанная для 1% недиссоциированной окиси марганца. Как видно из рис. 45, кривые поглощения обнаруживают большое непостоянство, обусловленное влиянием состава стекла и условий варки на степень окисления марганца. Кривые поглощения натриевых стекол лежат выше кривых калиевых (за исключением бариевого стекла). Характер кривых поглощения, напротив, весьма постоянен, и лишь при замене натрия на калий наблюдается небольшое смещение максимума в сторону красного конца спектра. Калиевые стекла, поэтому, оказываются несколько более синими.

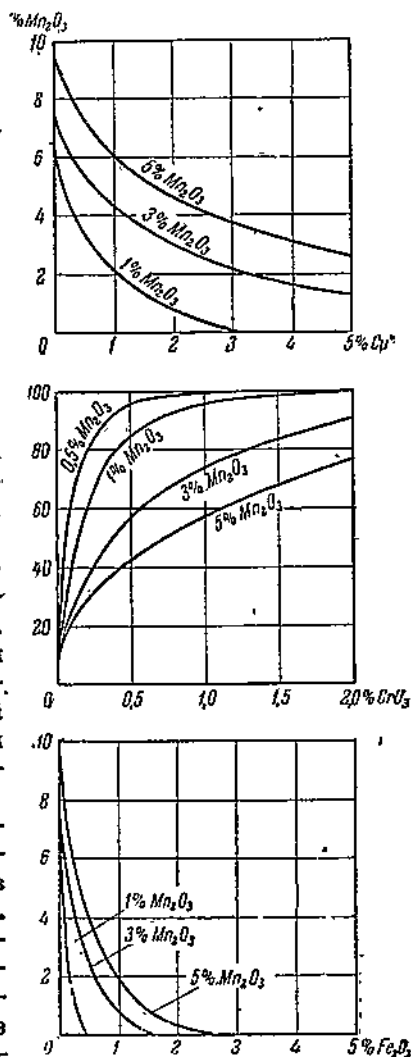


Рис. 44. Влияние добавок CuO , CrO_3 и Fe_2O_3 на количество марганца, остающегося в стекле в виде Mn_2O_3 .

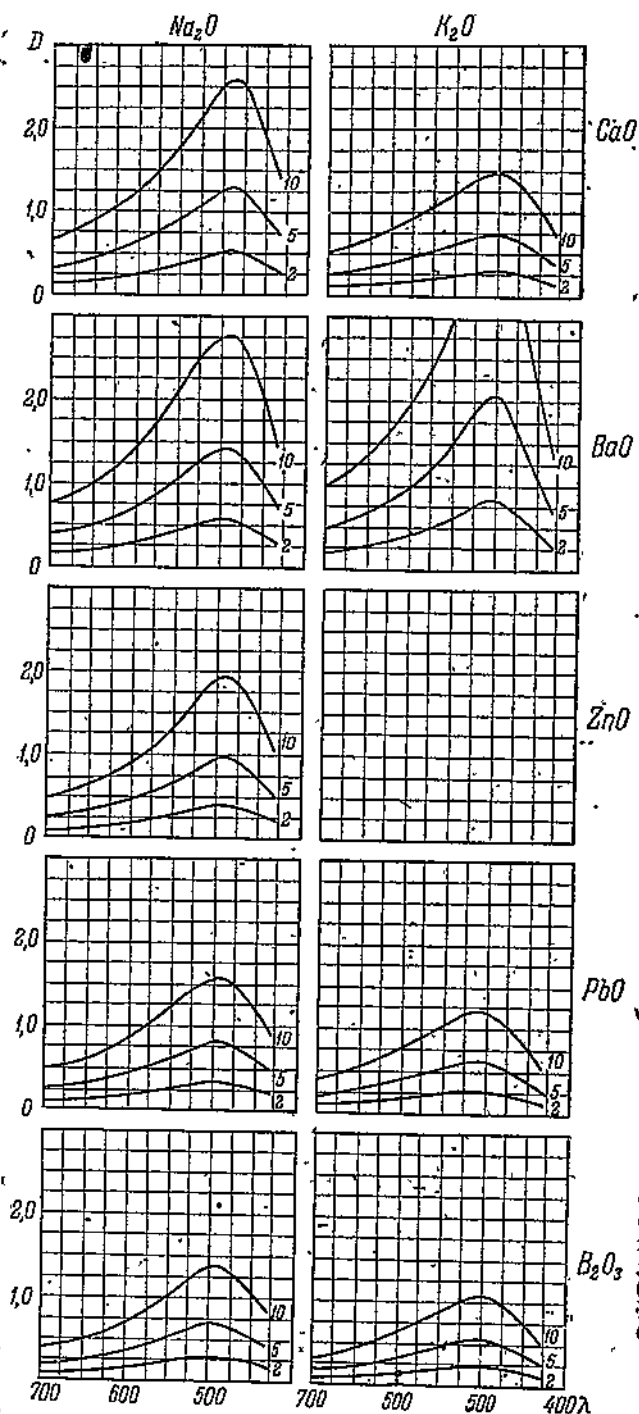


Рис. 45. Спектральные кривые оптической плотности стекол различного состава, рассчитанные для 1% содержания Mn_2O_3 (MnO) и различной толщины стекла¹⁵. Составы стекол см. табл. 8.

Введение марганца практически не сказывается на пропускании стеклами инфракрасных лучей с длиной волны более $1\text{ }\mu$ (рис. 46). Некоторое поглощение в области $0,7\text{--}1\text{ }\mu$ принадлежит лишь Mn_2O_3 . Закись марганца и в этой области не дает поглощения.

Ультрафиолетовые лучи стекла с окисью марганца поглощают довольно сильно (рис. 47), особенно если принять во внимание, что в виде окиси в стекле находится лишь небольшая часть марганца, и что поглощение закиси марганца весьма мало.

На практике при варке марганцовых стекол обычно применяют MnO_2 и главное внимание обращают на предупреждение восстановления марганца до закиси, для чего вводят в шихту селитру, ведут варку при не слишком высокой температуре и возможно более окислительном пламени. Вводить в шихту мышьак не следует, так как он способствует восстановлению окиси марганца, тем более, что марганцовые стекла, благодаря обильному выделению кислорода, освещаются хорошо и без добавок осветителей. Количество добавляемого боя не должно быть слишком высоким.

Существенным фактором, оказывающим влияние на количество образующейся при варке MnO , является концентрация вводимой в шихту перекиси марганца. Перекись марганца, выделяя при разложении кислород, создает повышенное давление его в сплаве и тем задерживает дальнейшую диссоциацию. Окраска стекол, со-

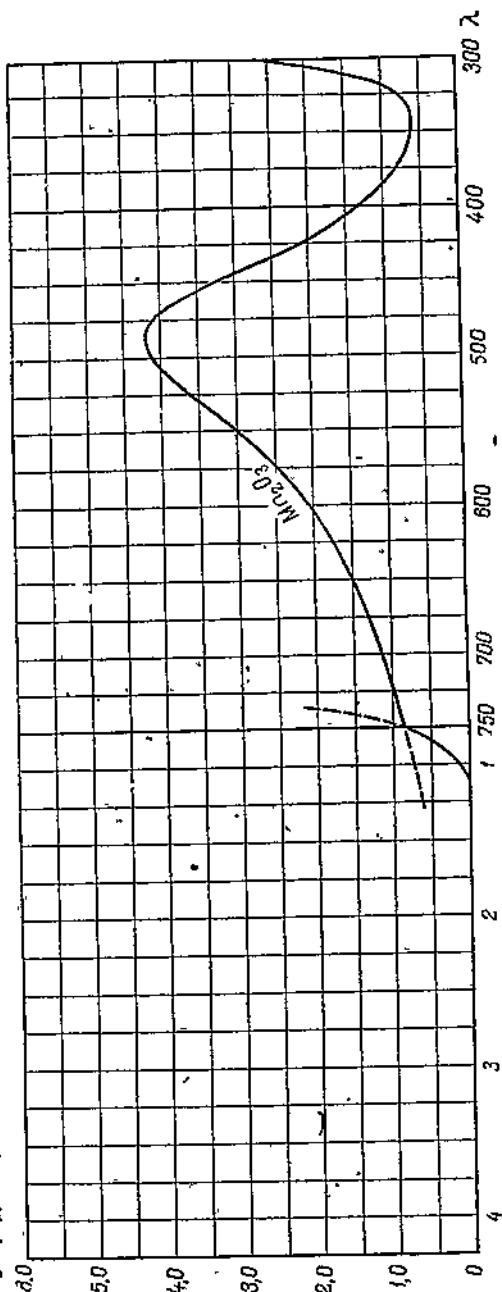


Рис. 46. Спектральная кривая показателя углового поглощения Mn_2O_3 в известково-натриевом стекле.

державших значительные количества марганца, поэтому более устойчива, а слабо окрашенные марганцовые стекла получают лишь с трудом и весьма непостоянны по цвету.

Растворимость марганца в стекле весьма хорошая и при изготовлении черных стёкол (марблит) часто вводят его до 20% и больше. Благодаря обильному выделению кислорода марганцовые стекла сильно пенят при варке. Во избежание переливания стекла через край горшка, а также для ускорения провара, шихты марганцовых стёкол засыпают часто, но небольшими порциями. Температуру во время варки следует держать по возможности ровную. При повышении температуры уже проваренное стекло часто вспенивает вновь и идет через край горшка.

Марганцовые стекла при выработке часто оказываются полосатыми — пестрой окраски, что указывает на то, что при варке не был выдержан ровный режим как в отношении температуры, так и в отношении характера пламени. Обесцвечиваются обычно верхние слои стекла, которые, смешиваясь с нижележащими, и вызывают образование цветных свилей. Часто наблюдается также, что по мере выработки, изделия получают все более и более темными. Выработка марганцовых стёкол не встречает затруднений. Окраска марганцем применяется при изготовлении фиолетовых (пурпурных) и черных стёкол, в последнем случае иногда вводят еще и другие

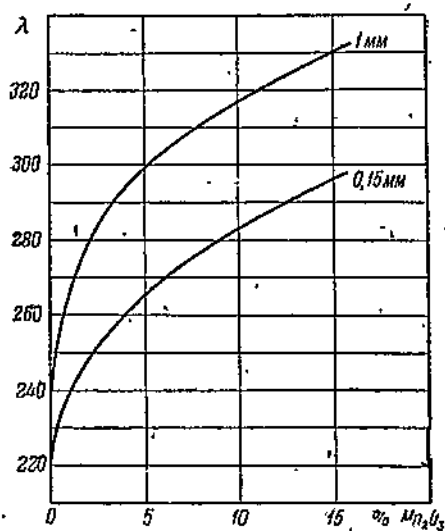


Рис. 47. Граница пропускания в ультрафиолетовой области стёкол состава: 82% $[SiO_2 + Mn_2O_3 (MnO)]$, 18% Na_2O^{12} .

красители. Благодаря большой прозрачности марганцовых стёкол для инфракрасных лучей, стекла с высоким содержанием марганца применяются как фильтры, непрозрачные в видимой части спектра и пропускающие лишь инфракрасные лучи.

Как отмечалось выше, характер кривой поглощения Mn_2O_3 весьма постоянен, но применение закона Бэра для расчета светофильтров встречает затруднения благодаря неустойчивости Mn_2O_3 в стекле. Из-за непостоянства окраски следует по возможности избегать применения марганца при изготовлении светофильтров.

Фиолетовые стекла для декоративных целей изготавливаются как окрашенные в массу, так и для наклада. При толщине стенок изделия порядка 2 мм вводят обычно 3—5% Mn_2O_3 . Слабо окрашенные изделия более целесообразно готовить путём наклада.

д) Окраска соединениями хрома. Хром образует окислы: закись CrO , окись — Cr_2O_3 , хромовый ангидрид — CrO_3 и ряд нестойких высших кислородных соединений.

Соли закиси хрома весьма неустойчивы и на воздухе быстро переходят в соединения окиси. Окись хрома весьма устойчива как в свободном виде, так и в виде солей. Все соединения трехвалентного хрома окрашены в зеленый или фиолетовый цвет. Зеленые растворы солей окиси хрома переходят в фиолетовые при долгом стоянии, а при кипячении снова становятся зелеными. Причина таких изменений окраски недостаточно выяснена. Согласно координационной теории Вернера, фиолетовым соединениям соответствует формула $[\text{Cr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}]^{+++}$, а зеленые представляют ряд изомеров с различным числом кислотных радикалов в комплексе, как например $[\text{Cr} \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}]^{++}$; $[\text{Cr} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}_2]^+$ и т. д. Кривые спектрального поглощения фиолетовых и зеленых растворов тождественны, но кривые смещены несколько относительно друг друга.

Хромовый ангидрид является кислотным окислом и с основаниями образует хроматы, окрашенные в цвета от желтого до оранжево-красного.

В стекле хром может находиться как в виде окиси, так и в виде ангидрида. Вейль и Тюмен¹⁰, изучавшие окраску хромовых стекол, установили характер кривых спектрального поглощения для той и другой степеней окисления хрома в стекле. Стекло, содержащее весь хром в виде окиси, получается сравнительно легко. Кислые стекла, не содержащие основных компонентов, всегда содержат весь хром в виде окиси. Для обычных стекол оказывается достаточным ввести в шихту около 1,5% окиси мышьяка или сурьмы, которые, обладая меньшим окислительным потенциалом, чем хромовый ангидрид, восстанавливают последний до окиси.

Кривая показателя удельного поглощения Cr_2O_3 для известково-натриевого стекла, полученного нами таким путем, приведена на рис. 48. В видимой части спектра кривая имеет два максимума: $\lambda = 450 \text{ м}\mu$ и $\lambda = 650 \text{ м}\mu$ примерно равной величины и один минимум, лежащий около $\lambda = 540 \text{ м}\mu$. Цвет стекла зеленый. Характер кривой точно соответствует характеру кривой поглощения водного зеленого раствора хромовых квасцов, с тем исключением, что вся кривая у хромовых квасцов смещена в фиолетовую часть спектра (максимумы $\lambda = 425 \text{ м}\mu$ и $\lambda = 580 \text{ м}\mu$; минимум $\lambda = 480 \text{ м}\mu$). Стекло, содержащее только шестивалентный хром и окрашенное в лимонно-желтый цвет, было получено Вейлем и Тюмен путем варки натриево-силикатного стекла при низкой температуре под давлением кислорода около 200 атм. Стекло, содержащее весь хром в виде шестивалентного, легко получается и без применения давления кислорода в случае варки при низкой температуре ($\sim 1000^\circ$) сильно-основного стекла ($\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$). Такое свинцовое стекло окрашено в оранжевый цвет.

Кривая коэффициента удельного поглощения CrO_3 для известково-натриевого стекла (получена нами путем расчета) приведена на рис. 48. Эта кривая в видимой части спектра имеет очень крутой ход и является круто падающим краем полосы поглощения, максимум которой лежит в ультрафиолетовой области ($\lambda = 360 \text{ м}\mu$). В красной и инфракрасной части спектра, начиная с $\lambda = 600 \text{ м}\mu$, CrO_3 не поглощает.

Кривая поглощения стекла с хромовым ангидридом подобна кривой водного раствора хромата калия (K_2CrO_4).

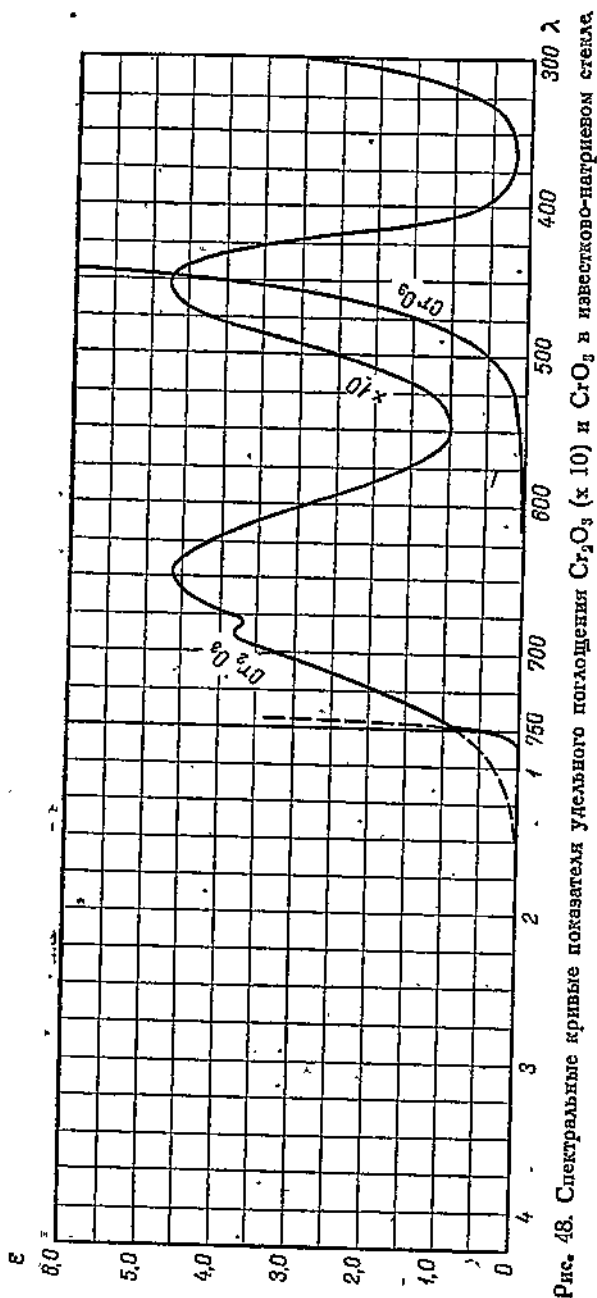


Рис. 48. Спектральные кривые показателя удельного поглощения Cr_2O_3 ($\times 10$) и CrO_3 в известково-натриевом стекле.

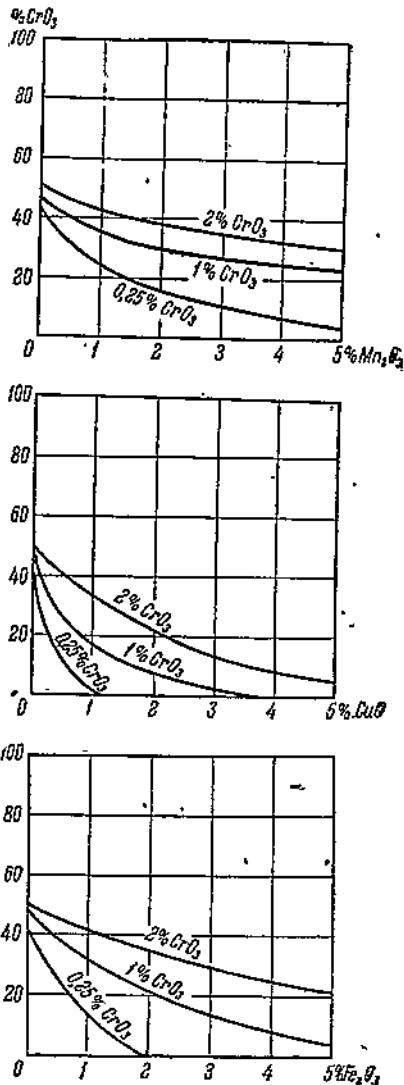


Рис. 49. Влияние добавок Mn_2O_3 , SiO и Fe_2O_3 на количество хрома, остающегося в стекле в виде CrO_3 .

По нашим исследованиям¹⁶ кривые поглощения окиси хрома в стеклах различного состава совершенно одинаковы, а некоторые различия в значениях коэффициентов удель-

ного поглощения обусловлены лишь разницей удельных весов стекол и могут быть легко учтены при расчетах.

Кривая поглощения хромового ангидрида в стекле менее постоянна, чем окиси хрома. Изменения заключаются в некотором ее перемещении по спектру, которое особенно резко проявляется в боросиликатных стеклах и стекле типа $PbO \cdot SiO_2$. Кривая смещена в этих стеклах примерно на 50 м μ в направлении красного конца спектра и, например, окраска силиката свинца ($PbO \cdot SiO_2$) оказывается оранжевой против желтой окраски натриево-силикатного стекла, полученного Вейлем и Тюмен. Такое изменение кривой поглощения может быть объяснено образованием бихромата (свинцовое стекло) или хромо-борной кислоты (боросиликатное стекло), так как известно, что при образовании иона поликислоты полоса поглощения смещается в сторону длинных волн²⁸. Примером являются желтые растворы хромата калия и оранжевые — бихромата. В стеклах типа технических хром обычно находится в обеих степенях окисления, причем между ними устанавливается равновесие, положение которого зависит от ряда факторов. В известково-натриевом стекле нормального состава не удается в производственных условиях получить больше, чем 60% хрома в виде CrO_3 .

Влияние состава стекла сказывается таким образом, что в более основных стеклах равновесие смещается в сторону хромата, а в более кислых преобладает окись хрома. Из оснований более сильное действие в этом отношении оказывают щелочи. В некоторых стеклах хромовый ангидрид полностью переходит в окись хрома (стекла типа Пирекс), в других, напротив, окись хрома получается с трудом (очень тяжелые флинт). При повышении температуры варки равновесие сдвигается в сторону увеличения содержания окиси хрома. В ряде стекол, составленных по формуле $1 R_2O \cdot 1 RO \cdot 5 SiO_2$, при повышении температуры варки с 1375° до 1450°, содержание Cr_2O_3 повысилось в среднем с 53 до 60%¹⁸.

Концентрация введенного хрома также оказывает значительное влияние на равновесие окислов. При большом содержании хромника в шихте, благодаря разложению его при варке, создается повышенное давление кислорода, препятствующее дальнейшему разложению. Так как реакции в стеклах протекают замедленно, то часто в готовом стекле еще не достигается равновесие между обоими окислами хрома, и поэтому увеличение времени варки вызывает дальнейший переход CrO_3 в Cr_2O_3 .

Особенно сильное влияние оказывает наличие других окислов, которые могут находиться в стекле в различных степенях окисления. Благодаря высокому окислительному потенциалу CrO_3 , он всегда переходит при этом в окись хрома.

Количественные данные о влиянии Mn_2O_3 и CuO и Fe_2O_3 на восстановление хромового ангидрида приведены на рис. 49.

Кривые поглощения стекол различного состава, рассчитанные на 1% содержания Cr_2O_3 (CrO_3), приведены на рис. 50. Различие кривых обусловлено различным относительным содержанием в стеклах Cr_2O_3 и CrO_3 .

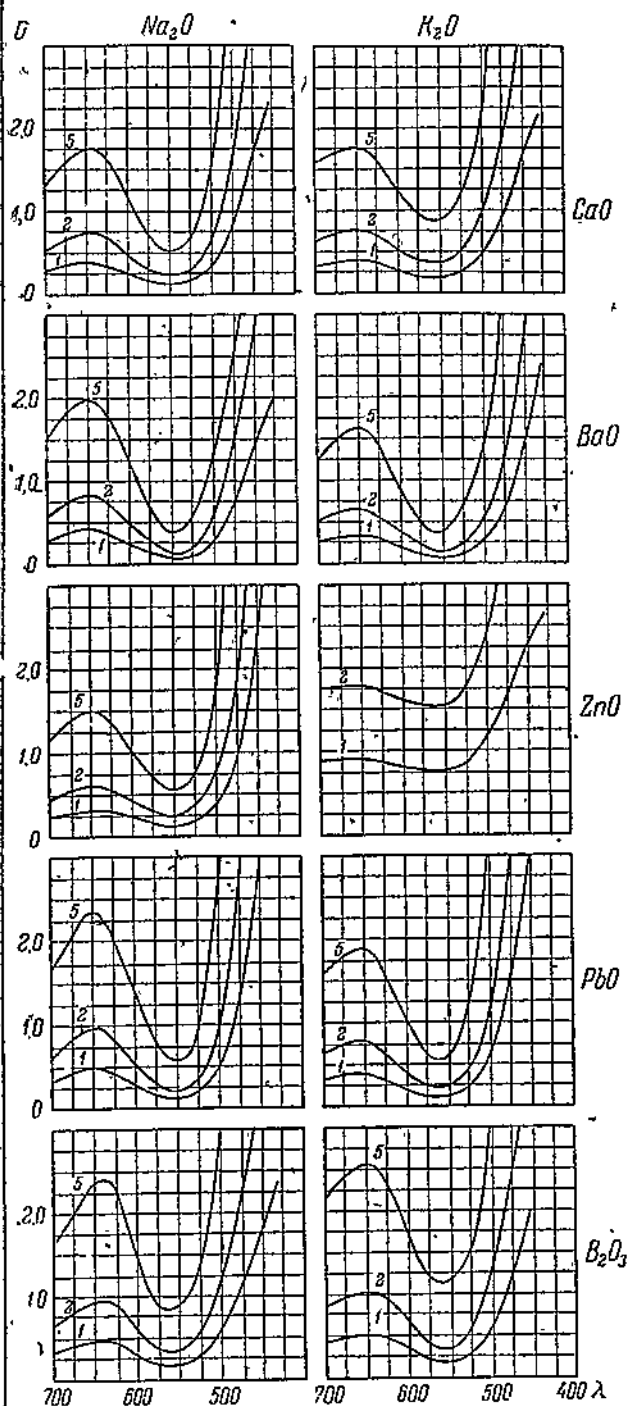


Рис. 50. Спектральные кривые оптической плотности стекол различного состава, рассчитанные для 1% содержания Cr_2O_3 (CrO_3) и различной толщины стекла¹⁵. Состав стекол см. табл. 8.

О содержании Cr_2O_3 можно судить по величине подъема кривой в максимуме $\lambda=650 \text{ м}\mu$ (принимая во внимание уд. вес стекла), так как CrO_3 в этой части спектра не поглощает. Минимум поглощения ($\lambda=550 \text{ м}\mu$) у калиевых стекол несколько смещен к красному концу спектра. Образец цинк-калиевого стекла имел дефекты и данные для него ненадежны.

В инфракрасной части спектра, начиная с $6,8 \text{ м}\mu$, как уже говорилось выше, ни окись хрома, ни хромовый ангидрид не поглощают.

Влияние хрома на границу пропускания в ультрафиолетовой части спектра показано на рис. 51. Эти данные относятся к стеклам, содержащим хром в обеих степенях окисления.

Соединения хрома, часто вместе с другими красителями, применяются для получения зеленых стекол различных оттенков. Благодаря сильному поглощению фиолетовых и ультрафиолетовых лучей, слабо окрашенные хромовые стекла с преобладанием CrO_3 , применяются для изготовления защитных очков (стекла Euphos и Hallau).

На практике, для введения хрома в шихту применяют как соединения хромового ангидрида (хромпик), так и окись хрома. В последнем случае, даже без добавки окислителей, хромовый ангидрид все же образуется в стекле, так как при сплавлении шихты, содержащей щелочи, происходит процесс, аналогичный процессу производства хромпика, и окись хрома окисляется до хромового ангидрида за счет кислорода, содержащегося в атмосфере печи. Для получения в стекле только Cr_2O_3 необходима поэтому добавка в шихту значительных количеств трехоксида мышьяка или сурьмы (см. стр. 109).

Окись хрома весьма плохо растворяется в стекле и часто остается в виде темных крупинок. При введении в шихту хромпика часть его всплывает кверху, образуя на поверхности стекло-массы хальмоз, который приходится счерпывать, благодаря чему изменяется концентрация хрома в стекле. Образование хальмоза неизбежно, когда требуется ввести в стекло большие количества хрома. Для уменьшения образования хальмоза рекомендуется применять хромовую фритту. Для ее изготовления берут, например, следующий состав:

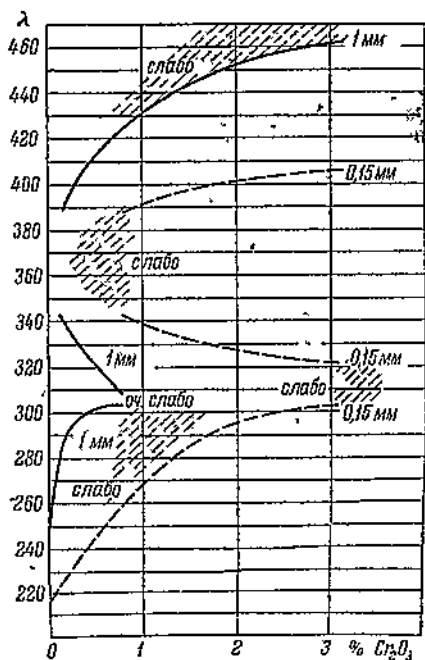


Рис. 51. Граница пропускания в ультрафиолетовой области стекол состава: 82% $[\text{SiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 (\text{CrO}_3)]$, 18% Na_2O^{13} .

Песок	— 50 частей
Сурик	— 100 "
К-хромник	— 16 "
Окись хрома	— 10 "
Бура	— 5 "

Фритту сплавляют в тигле, вычерпывают на воду и после высушивания размалывают. Фритту вводят в шихту из расчета содержания в ней 10% Cr_2O_3 .

При содержании в стекле выше 1,5—2% окиси хрома обычно наблюдается выделение ее в виде мелких чешуйчатых кристалликов (хромовый авентурин). Кристаллизация Cr_2O_3 происходит уже при выработке стекла. При охлаждении стекла вместе с горшком (как оптического) кристаллизация наступает при несколько меньшем содержании окиси хрома, причем кристаллы вырастают до более крупных размеров. Более склонны к выделению кристаллов Cr_2O_3 свинцовые и боросиликатные стекла.

Окись хрома придает стеклу тугоплавкость. Стекла с большим содержанием хрома варятся и освещаются очень плохо. Для ускорения провара приходится применять добавку в шихту поваренной соли (~1%), плавикового шпата (2—3%), а также увеличивать несколько содержание щелочи, что для хромовых стекол является менее опасным, так как окись хрома значительно повышает химическую стойкость стекла.

Хромовые стекла хорошо подчиняются закону Бэра. Главные затруднения в получении постоянной окраски вызывает изменение отношения Cr_2O_3 — CrO_3 в стекле и неопределенное изменение концентрации хрома, вследствие счерпывания хальмоза. При соблюдении постоянного режима варки изменение отношения Cr_2O_3 : CrO_3 не превышает, однако, 3—5%.

е) Окраска соединениями железа. Железо бывает двухвалентным и трехвалентным и дает окислы: закись FeO , окись Fe_2O_3 и закись-окись Fe_3O_4 . При растворении их в кислотах образуются соли окиси и закиси. Первые большей частью желтого и бурого цвета, вторые—зеленые, а в безводном состоянии—белые, желтые и голубые. Железо весьма склонно к образованию различного рода двойных и комплексных соединений, имеющих различную окраску.

В отношении окраски стекла окислами железа имеется чрезвычайно большое количество исследований, так как вопрос этот имеет важное практическое значение, главным образом с точки зрения обесцвечивания стекла. Высказывались различные предположения как о характере образующихся соединений, так и об окраске, вызываемой различными окислами железа, причем даже в последнем вопросе мнения весьма расходятся: в то время как ряд авторов считает, что окись железа окрашивает стекло в желтый цвет, а закись—в голубой или зеленый, другие утверждают обратное.

Не имея возможности останавливаться на отдельных работах, мы приводим ниже лишь данные последних лет, основанные на аналитических определениях и исследованиях кривых спектрального поглощения, а также на результатах наших исследований, проведенных этими же методами.

Железо в стекле всегда находится в обеих степенях окисления и получить стекла, содержащие только закись или только окись, не удавалось. Крафту²⁹ путем варки стекла состава $1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ с добавкой Fe_2O_3 удалось получить под давлением кислорода в 15 атм образец, содержащий все железо в виде окиси (анализ); это стекло имело желто-коричневую окраску и подробнее в работе не описано. При варке стекол в атмосфере воздуха можно получить в виде окиси до 90—95% железа (Крафт²⁹, Старки и Тернер³⁰ и др.), причем стекла оказываются окрашенными в зелено-жёлтый цвет. При попытках, путем сильного восстановления, получить все железо в виде закиси неизбежно образуется сернистое железо, уже следы которого чрезвычайно сильно окрашивают в жёлтый и коричневый цвет (см. окраска сернистыми соединениями, стр. 136). Крафт при варке стекол из весьма чистых материалов наблюдал образование FeS во всех случаях, когда содержание железа в виде закиси превышало 80% от общего его содержания в стекле. Стекла, содержавшие 60—80% железа в виде закиси, имели синий цвет.

Старки и Тернер³¹ при варке стекол с закисью железа в платине из особо чистых материалов получали путем восстановления 80—90% железа в виде закиси (анализ). Однако, как следует из приводимых в работе кривых пропускания, большинство стекол содержало также сульфид железа. Нам удалось получить все железо в стекле в виде закиси при применении в качестве основного стекла фосфатных стекол, в которых никогда не наблюдалось образование сульфидов, а также силикатных стекол, содержащих окись цинка. При достаточно высоком содержании ZnO (10—15%) небольшие количества сульфидной серы, попадающие в стекло лишь как загрязнения материалов, полностью связывались с цинком, образуя бесцветный ZnS . Имея кривые поглощения стекол, содержащих все железо в виде закиси, и стекла с 95% железа в виде окиси, возможно было рассчитать показатели удельного поглощения для FeO и Fe_2O_3 в стекле. Эти кривые для известково-натриевого стекла приведены на рис. 52. Кривая закиси железа имеет один максимум поглощения, лежащий в инфракрасной области ($\lambda \sim 1,1\mu$). В видимой части спектра кривая весьма близка к кривой окиси меди (см. рис. 41), и это стекло, как и медное, имеет голубой цвет.

Кривая окиси железа не имеет максимума, так как он лежит, повидимому, в коротковолновой ультрафиолетовой области, где само стекло поглощает очень сильно. Ход кривой, обратный ходу кривой закиси железа. Цвет стекла — коричнево-жёлтый. В видимой части спектра стекло с окисью железа поглощает примерно в 10 раз меньше, чем стекло с закисью.

При равном поглощении в видимой части спектра стекло с закисью железа поглощает инфракрасные лучи сильнее всех других окрашенных стекол. Окись железа практически не поглощает инфракрасных лучей.

Согласно исследованиям Дрейша⁷ характер кривых поглощения водных растворов солей закиси железа и стекол с закисью

железа в инфракрасной части спектра один и тот же. По расчетам, однако, показатель удельного поглощения FeO в стекле для

$\lambda = 1100 \text{ мк}$, примерно, в 15 раз больше, чем в растворе.

Из наших исследований следует, что кривая удельного поглощения FeO весьма постоянна и мало зависит от состава стекла. Наибольшее влияние на нее оказывают кислотные компоненты: V_2O_5 и P_2O_5 . В кислых фосфатных стеклах, не содержащих щелочей, вся кривая FeO оказывается смещенной на 150—200 мк в инфракрасную часть спектра, благодаря чему фосфатные стекла с закисью железа почти не окрашены, но они так же сильно поглощают инфракрасные лучи, как и силикатные (рис. 53, а). Величина показателя удельного поглощения почти не зависит и от концентрации FeO в стекле. Крафт²⁹ показал, что, при изменении содержания FeO в стекле от 0,07 до 1,93%, показатель поглощения стекла для $\lambda = 1100 \text{ мк}$ прямо пропорционален количеству FeO . Следует заметить, однако, что по нашим наблюдениям при увеличении содержания FeO выше

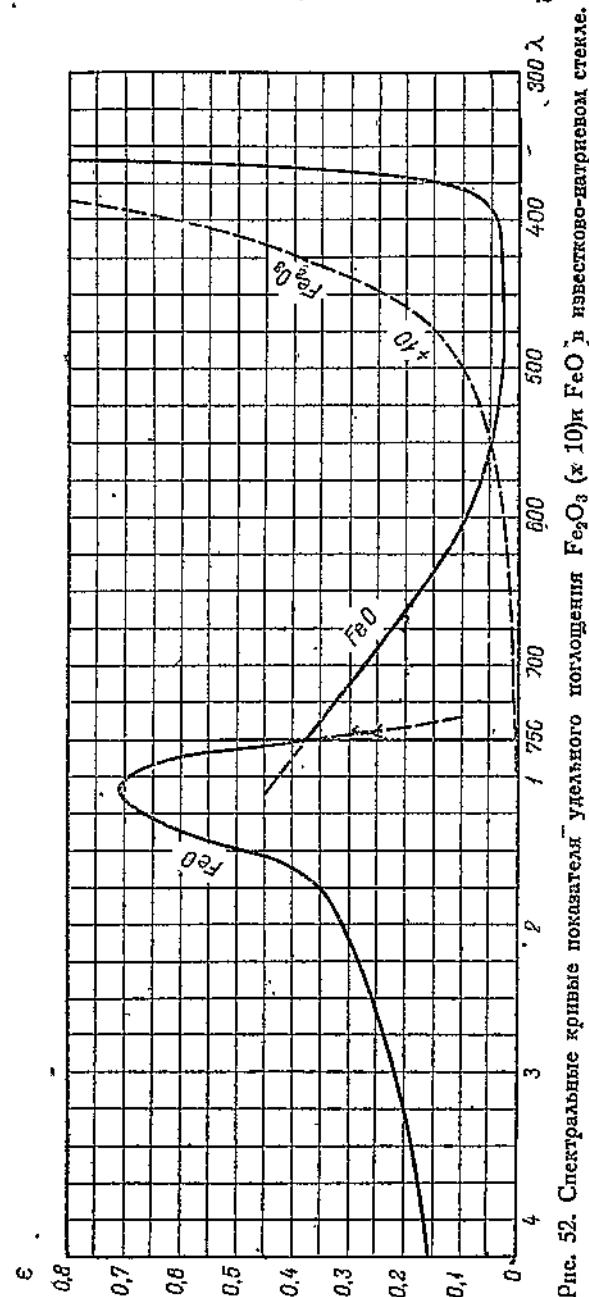


Рис. 52. Спектральные кривые показателя удельного поглощения Fe_2O_3 ($\times 10$) и FeO в известково-натриевом стекле.

1,5—2% кривая показателя поглощения несколько изменяется, во всяком случае в видимой части спектра. Изменения заключаются

в подъеме кривой в фиолетовой части спектра, благодаря чему, по мере увеличения концентрации FeO , цвет стекла изменяется на

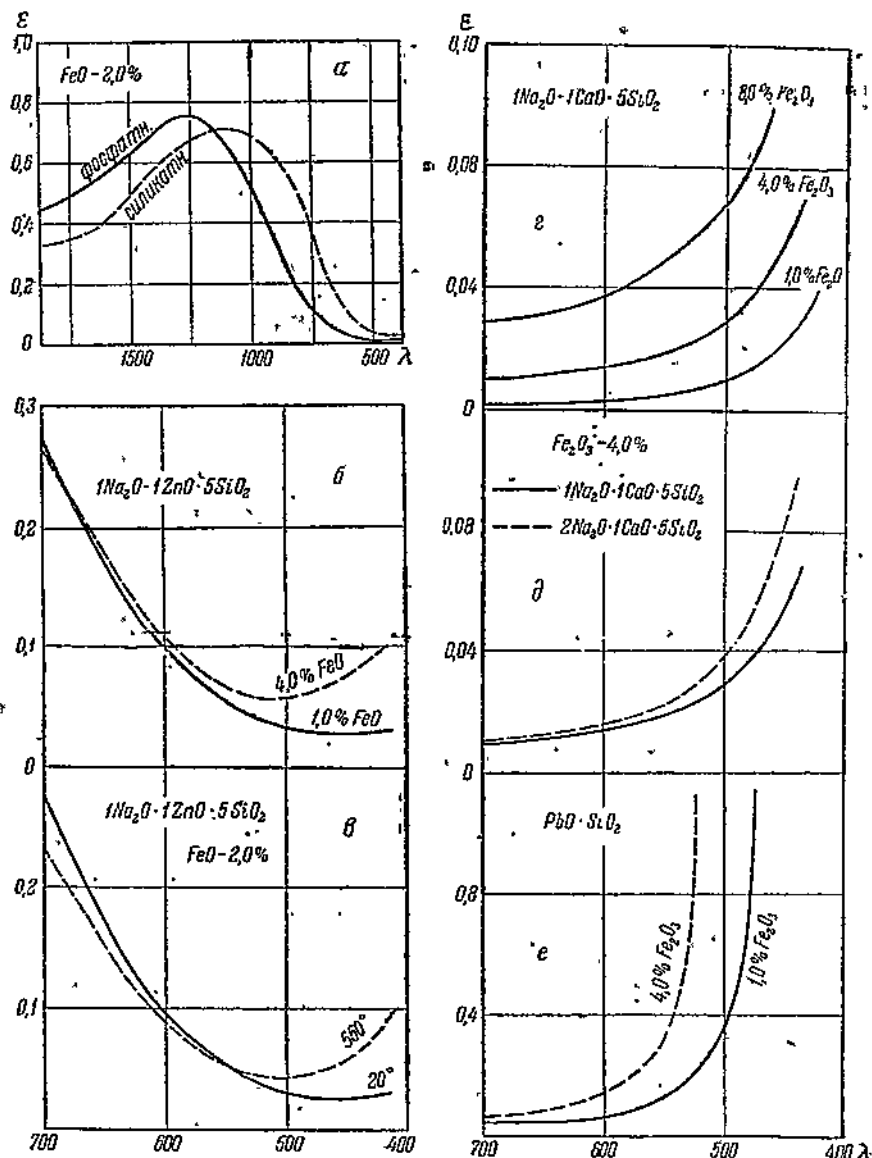


Рис. 53. Изменение спектральных кривых показателя удельного поглощения FeO и Fe_2O_3 в зависимости от состава стекла (а, г), концентрации красителя (б, г, е) и температуры стекла (в).

зеленый (рис. 53,б). Такие же изменения кривой поглощения стекла, содержащих преимущественно FeO , происходят при нагревании стекла (рис. 53,в).²⁹

Изменение окраски при нагревании и при увеличении концентрации растворов солей и стекол, в случае кобальта, никеля и меди, объясняется переходом положительно заряженных комплексов в отрицательные. В случае FeO вероятно имеет место подобный же процесс. Что касается кривой поглощения окиси железа, то наблюдаемые явления здесь более сложны. Крафт²⁹, исследуя поглощение простых натриево-силикатных стекол, содержащих железо преимущественно в виде Fe_2O_3 , показал, что кривые показателя удельного поглощения сильно изменяются при увеличении основности стекла. В сильно основных стеклах ($2\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$) кривая резко поднимается к фиолетовой части спектра, и показатель удельного поглощения, например, для $\lambda = 430 \text{ мμ}$ увеличивается в 5—7 раз против показателя для более кислых стекол. Подобные, но значительно меньшие изменения кривой происходят и при увеличении концентрации Fe_2O_3 в стекле.

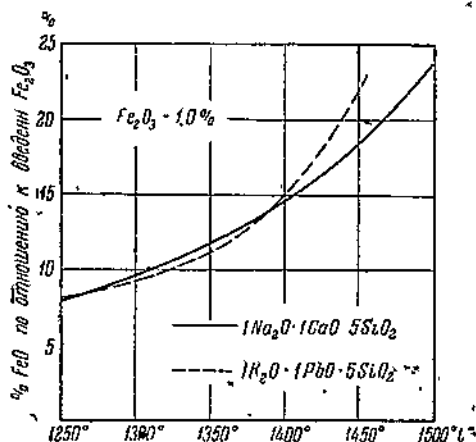


Рис. 54. Равновесие $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ в стекле в зависимости от температуры варки¹⁷.

Эти изменения в характере поглощения Крафт объясняет образованием феррита ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), которое происходит при увеличении щелочности стекла, а также и при увеличении концентрации Fe_2O_3 .

На рис. 53 з, д, е показано влияние различных факторов на изменение показателя удельного поглощения Fe_2O_3 в стекле. Эти данные получены нами для стекол, содержащих, кроме окиси железа, также небольшие количества закиси, за исключением стекол состава $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, в которых все железо находилось в виде Fe_2O_3 .

Поглощение, вызываемое FeO , вычиталось из общего поглощения стекла и по полученным данным рассчитывался показатель удельного поглощения Fe_2O_3 . Изменение кривой поглощения несомненно обусловлено амфотерным характером окиси железа и образованием в более основных стеклах отрицательных ионов Fe_2O_3 . Вероятно также, что при повышении концентрации Fe_2O_3 имеет место и другой процесс, как изменение степени координационного насыщения комплекса, так как изменения характера кривой в этом случае неотжественны с изменением кривой, происходящем при увеличении основности стекла. В первом случае (рис. 53, з) наблюдается общий подъем кривой, и стекла приобретают все более и более нейтральный (серый) цвет. Во втором случае (рис. 53, д, е) увеличивается главным образом поглощение в фиолетовой части спектра, и цвет стекла изменяется на более желтый.

На степень окисления железа в стекле оказывает влияние

целый ряд факторов, в частности: температура варки, состав стекла и концентрация Fe_2O_3 .

Как известно, окись железа при прокаливании диссоциирует, переходя в окись-закись (Fe_3O_4). Гоштеттер и Сосман³² показали, что при прокаливании Fe_2O_3 на воздухе заметное выделение кислорода начинается при температуре 1300° , при 1400° равновесие соответствует 14% FeO , а при 1500° — 31% FeO . Равновесие закись-окись железа в зависимости от температуры варки было определено Букариновой и Вейнберг¹⁷ для известково-натриевого

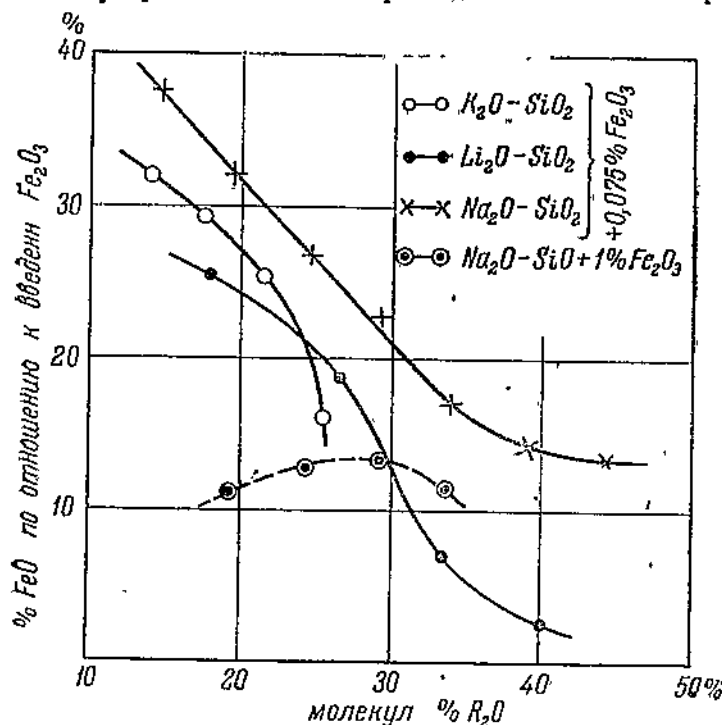


Рис. 55. Равновесие $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ в стеклах при температуре варки $= 1400^\circ$ в зависимости от содержания щелочей³³.

и свинцово-калиевого стекол состава $1 \text{R}_2\text{O} \cdot 1 \text{RO} \cdot 5\text{SiO}_2$ и показано на рис. 54. Стекла варились в атмосфере воздуха (платиновая печь сопротивления) и содержали 1% Fe_2O_3 .

Влияние кислотности стекла на равновесие $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ детально изучали Денсен и Тернер³³ на простых силикатах лития, натрия и калия. Все стекла содержали 0,075% Fe_2O_3 , а некоторые натриевые — 1% Fe_2O_3 . Стекла варились при постоянной температуре 1400° в атмосфере воздуха. Результаты, пересчитанные нами на молекулярный состав стекол, приведены на рис. 55 (в оригинале состав стекол дан в весовых процентах).

На рис. 56 приведены данные о влиянии на диссоциацию содержания окиси железа в стекле, полученные теми же авторами. Со-

став стекол этой серии: SiO_2 —75%, CaO —10%, Na_2O —15%; условия варки—прежние. На этой же диаграмме нанесены данные (пунктир), полученные Фува для стекла состава: 72% SiO_2 ; (12— x)% CaO ; 16% Na_2O (где x =% Fe_2O_3).

Из приведенных анализов этих авторов следует, что кроме температуры варки на степень диссоциации окиси железа сильно влияет ее содержание в стекле, причем особенно сильно окись железа диссоциирует при малых концентрациях, а начиная с содержания 2% Fe_2O_3 степень диссоциации становится почти постоянной (рис. 56). Влияние основности стекла особенно сильно сказывается также лишь при малых концентрациях Fe_2O_3 , а при содержании железа 1% состав стекла уже меньше влияет на диссоциацию (см. рис. 55). Денсен и Тернер отмечают, что как ход

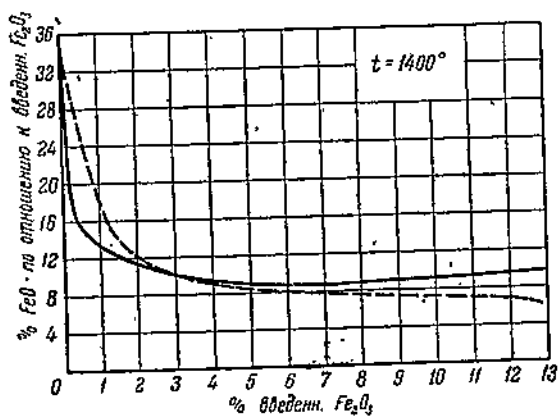


Рис. 56. Равновесие FeO — Fe_2O_3 в стеклах в зависимости от содержания железа. Сплошная кривая — состав стекла: SiO_2 —75%, CaO —10%, Na_2O —15%; пунктирная кривая — состав стекла: 72% SiO_2 , (12— x)% CaO ; 16% Na_2O , где x =% Fe_2O_3 .

личных исследователей дают близко совпадающие значения (12—16% FeO), несмотря на различные составы стекол и различную методику (см. рис. 54, 55, 56).

Кроме описанных выше факторов, на количество образующейся в стекле закиси влияют, конечно, атмосфера печи и наличие в стекле окислов с переменной валентностью. В последнем случае железо всегда стремится перейти в окись, так как оно обладает низким окислительным потенциалом. В частности, трехокись мышьяка, которая восстанавливает в стекле хромовый ангидрид и окись марганца, окисляет закись железа до окиси.

Количественные данные о влиянии Mn_2O_3 , CuO и CrO_3 на окисление железа приведены на рис. 57.

На рис. 58 приведены кривые спектрального поглощения стекол различного состава, рассчитанные для 1% введенной в стекло окиси железа. Как видно из характера кривых, все стекла содержат железо

кривых диссоциации, так и цвет стекол резко изменяются при увеличении содержания щелочей сверх отношения, соответствующего бисиликату в случае натриевых и литиевых стекол, и сверх отношения, соответствующего тетрасиликату в случае калиевых стекол (рис. 55). Таким образом, при равном молекулярном составе калиевые стекла ведут себя как более основные. Следует отметить, что данные для диссоциации окиси железа, при содержании ее в стекле 1% и температуре варки 1400°, у раз-

в обеих степенях окисления. Все кривые калиевых стекол лежат ниже, чем кривые натриевых. Это объясняется как меньшим содержанием закиси железа, так и влиянием натрия на показатель удельного поглощения окиси железа (большее поглощение в средней части спектра, см. рис. 53, 2, кривая для 4% Fe_2O_3). Минимум поглощения, обусловленный наложением кривых FeO и Fe_2O_3 у калиевых стекол выражен очень слабо, благодаря малому содержанию закиси железа.

В ультрафиолетовой части спектра стекла с окисью железа поглощают сильно. На рис. 59 показано влияние содержания Fe_2O_3 на границу пропускания по данным Шмидта, Гельгофа и Томаса. Здесь же пунктиром нанесена кривая по данным Старки и Тернера³⁰. Те и другие данные относятся к стеклам, содержащим почти все железо в виде окиси. Стекла с закисью железа слабо поглощают ультрафиолетовые лучи. Количественные данные, полученные теми же авторами для FeO , ненадежны (стекла Гельгофа содержали большую часть железа в виде Fe_2O_3 , а стекла Тернера — сульфид), а потому здесь не приводятся.

Окрашивание окислами железа цветных посудных и декоративных стекол в производстве не применяется вследствие неярких, тусклых оттенков, сообщаемых стеклу смесью окислов железа (поглощение по всему спектру). Совместно с другими красителями окись железа находит применение главным образом для изготовления серых и черных стекол.

При изготовлении светофильтров окислы железа имеют большое значение. В светофильтрах для ультрафиолетовых лучей (увиолевые стекла) играет роль не только минимальное содержание окиси железа в сырых материалах, но и состав стекла, который должен быть выбран таким образом, чтобы неизбежно присутст-

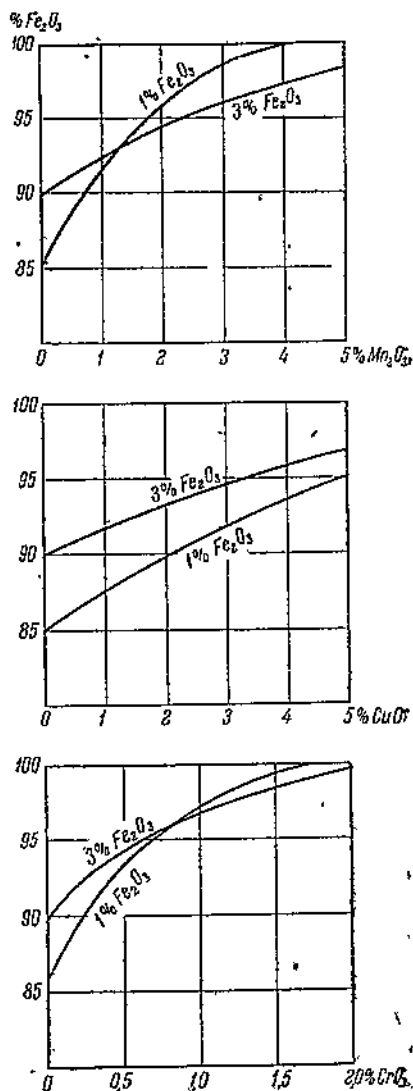


Рис. 57. Влияние добавок Mn_2O_3 , CuO и CrO_3 на количество железа, остающегося в стекле в виде Fe_2O_3 .

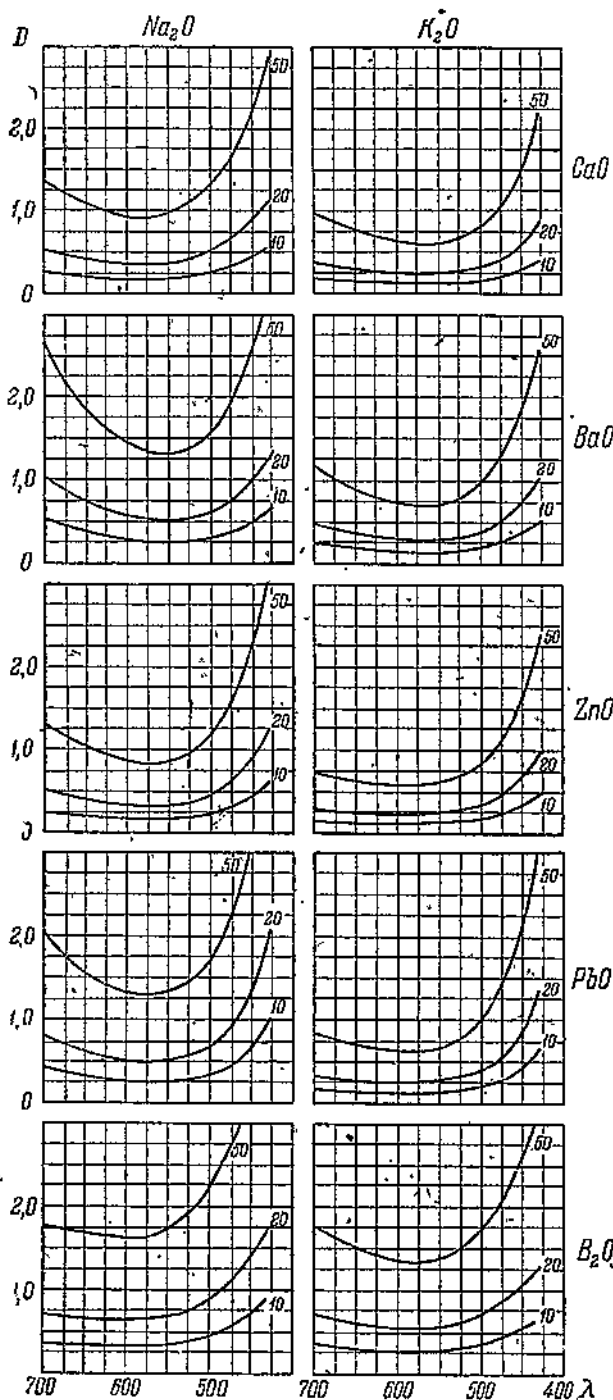


Рис. 58. Спектральные кривые оптической плотности стекол различного состава, рассчитанные для 1% содержания Fe_2O_3 (FeO) и различной толщины стекла¹⁵. Состав стекол см. табл. 8.

вующие окислы железа вызвали наименьшее поглощение в ультрафиолетовой части спектра.

Окислы железа представляют интерес и для изготовления темных фильтров, защищающих от ультрафиолетовых и инфракрасных лучей (защитные очки для сварщиков). Благодаря чрезвычайно сильному поглощению закисью железа инфракрасных лучей, при помощи ее возможно изготовить слабо окрашенные (силикатные) или почти бесцветные (фосфатные) стекла, поглощающие тепловые лучи. Кривая поглощения FeO представляет интерес и для некоторых фильтров видимой области спектра (фильтры дневного света, зеленые и голубые термически стойкие стекла). Совместно с другими красителями окислы железа применяются для изготовления ряда фильтров, в частности нейтральных — серых (подробности о названных здесь фильтрах изложены в главах VII и VIII, при описании соответствующих стекол).

Варка стекол, содержащих небольшое количество окислов железа, не вызывает затруднений. При высоком содержании железа, особенно в форме закиси, благодаря поглощению тепловых лучей процесс варки удлиняется; усложняется также и выработка методом выдувания.

При варке в горшковых печах шихт, содержащих селитру, главная масса железа (80—90%) обычно получается в виде окиси. При введении достаточных количеств мышьяка количество окиси может быть еще повышено. Для получения железа преимущественно в виде закиси приходится, во избежание образования сульфида, вводить окись цинка или применять фосфатные стекла.

Пользование законом Бэра при различного рода расчетах стекол содержащих железо встречает затруднения главным образом из-за сильной изменчивости показателя удельного поглощения Fe_2O_3 , на который значительно влияют концентрация железа и состав стекла. При постоянстве состава шихты и условий варки кривая поглощения стекол достаточно устойчива, благодаря чему окислы железа можно с успехом применять при изготовлении таких филь-

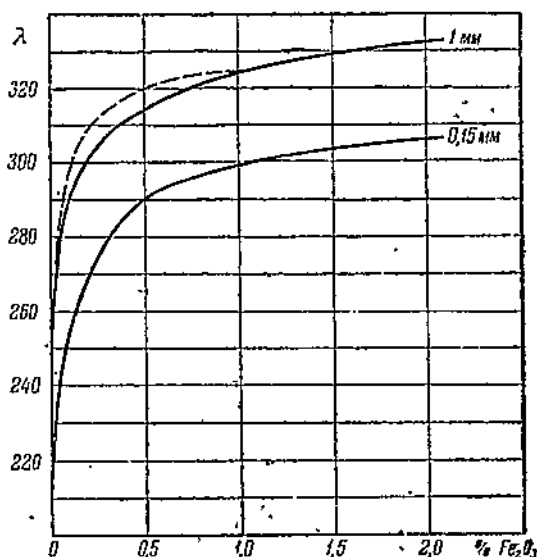


Рис. 59. Граница пропускания в ультрафиолетовой области стекол, состава: 82% $[\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{FeO})]$, 18% Na_2O .

тров, как нейтральные серые, где уже небольшие отступления в кривой поглощения сообщают стеклу цветной оттенок.

ж) Окраска соединениями урана. С кислородом уран образует двуокись или уранил UO_2 и трехокись UO_3 , причем последняя может быть рассматриваема, как окись уранила ($UO_3 + O$). Двуокись урана (уранил) при растворении в кислотах образует соли закиси урана типа UCl_4 зеленого цвета, которые однако весьма непостоянны и на воздухе быстро переходят в соли уранила типа UO_2Cl_2 . Трехокись урана при растворении в кислотах образует соли уранила. Все соединения уранила окрашены в желтый или желто-зеленый цвет.

Окраску стекла окислами урана более детально изучали Вейль и Тюмен⁸⁴, которые установили, что в стекле уран может находиться как в виде двуокиси, так и в виде трехокиси. Более известны желтые урановые стекла с яркой зеленой флюоресценцией, в которых уран содержится главным образом в шестивалентной форме (UO_3). Кривая спектрального поглощения таких стекол имеет максимум в фиолетовой и небольшой максимум — в синей части спектра (рис. 60, г).

При очень высокой температуре варки, а также при добавке в шихту таких сильных восстановителей, как металлический алюминий, образуются соединения, соответствующие четырехвалентному урану (UO_2), и стекло, в зависимости от состава, приобретает серо-зеленую, серо-фиолетовую или коричневую окраску. Характер спектрального поглощения закиси урана (UO_2) в стекле показан на рис. 60, а, б. Изменение окраски с изменением состава стекла обусловлено некоторым смещением полюса поглощения и относительной величиной максимумов, особенно в красной части спектра.

Вейль и Тюмен указывают на большое сходство спектрального поглощения водных растворов солей урана и стекла. Кривые поглощения стекол, содержащих UO_2 , имеют однако более резко выраженную тонкую структуру спектра, чем водные растворы (рис. 60, в),

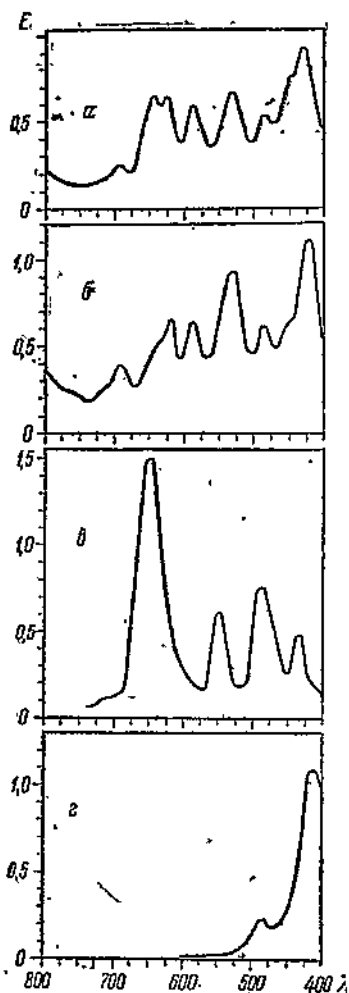


Рис. 60. Спектральные кривые показателя поглощения урана: а) UO_2 в натриево-силикатном стекле, б) UO_2 в боро-силикатном стекле, в) водный раствор соли закиси урана, г) UO_3 — в натриево-силикатном стекле⁸⁴.

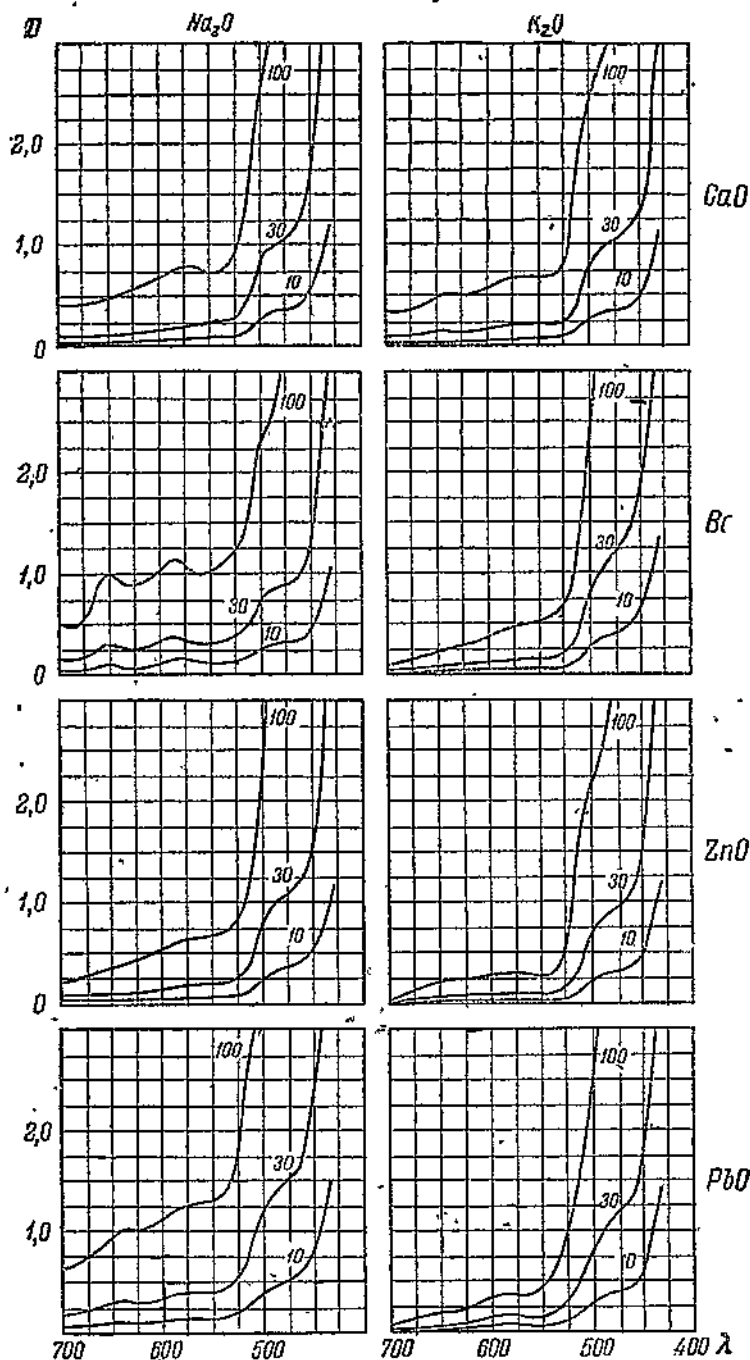


Рис. 61. Спектральные кривые оптической плотности стекла различного состава, рассчитанные для 10% содержания UO_3 и различной толщины стекла¹⁵. Состав стекол см. табл. 8.

что объясняется меньшим поляризующим влиянием стекла как растворителя.

Трехокись урана может находиться в стекле как в виде уранила, обладающего основными свойствами, так и в виде ураната, имею-

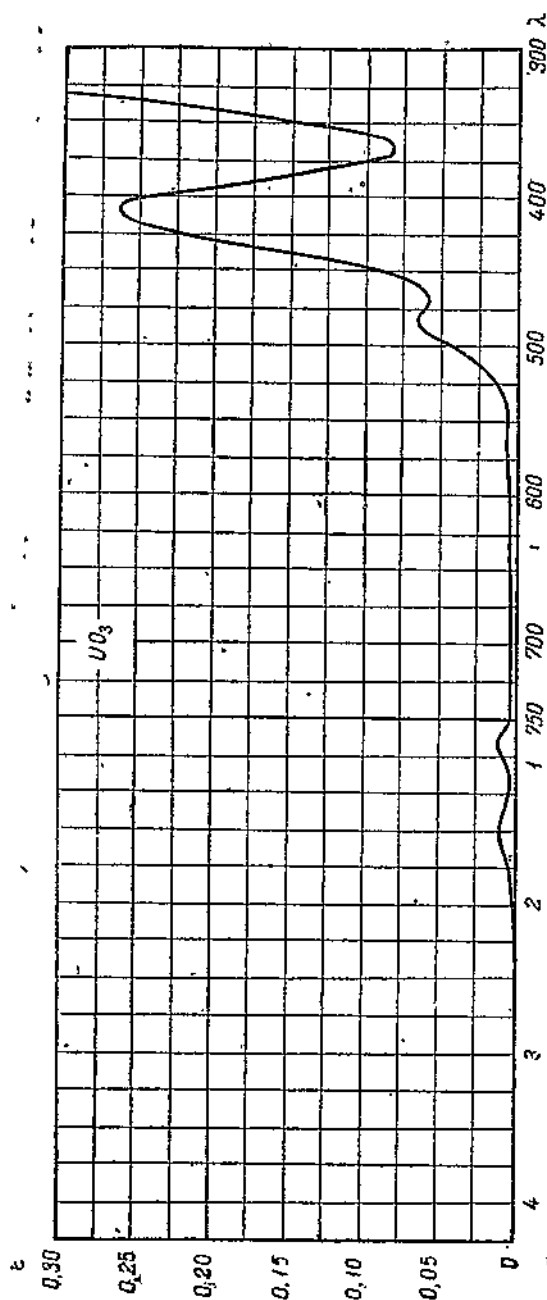


Рис. 62. Спектральная кривая показателя преломления UO_3 в известково-нарином стекле.

щего свойства кислотного окисла. Спектральное поглощение обеих форм UO_3 в стекле довольно близко, и как уранил, так и уранат обуславливают сильное поглощение синих, фиолетовых и ультрафиолетовых лучей. Соединения уранила образуются преимущественно в кислых стеклах, а уранаты — в основных. Такие стекла, как например метасиликат свинца ($PbO \cdot SiO_2$), содержат уран в виде ураната (урановокислый свинец), имеют оранжевую окраску и не флюоресцируют, так как это свойство присуще лишь иону уранила (UO_2^{2+}). Сильно кислые боросиликатные стекла содержат уран главным образом в виде уранила; они окрашены в слабо желтый цвет и обладают наибольшей флюоресценцией. В обычных технических стеклах уран находится как в виде уранила, так и в виде ураната.

Детальных данных о равновесии различных форм соединений урана в стекле и о влиянии на него различных факторов не имеется. Соединения закиси урана (UO_2) при нормальных условиях варки образуются, во всяком случае,

в незначительных количествах и для получения больших количеств UO_2 в стекле необходимо сильное восстановление.

Кривые оптической плотности, рассчитанные на содержание 1% UO_3 , для стекол различного состава приведены на рис. 61 и 62. Различие в кривых наблюдается, главным образом, в области малого поглощения от $\lambda=500$ мμ до $\lambda=700$ мμ. В инфракрасной части спектра урановые стекла поглощают слабо (рис. 62). Лишь при больших концентрациях урана выступают две полосы поглощения в области 0,75—2,0 м, с максимумами $\lambda=0,9$ м и $\lambda=1,5$ м и минимумом между ними $\lambda=1,2$ м.

Коротковолновые ультрафиолетовые лучи поглощаются ураном сильно. В области более длинных волн на кривой имеется резко выраженный минимум пропускания, лежащий около 370 мμ. Положение границы пропускания в зависимости от содержания урана показано на рис. 63.

Кривая показателя удельного поглощения мало изменяется с изменением концентрации урана, и закон Бера, в пределах обычно употребляемых концентраций, достаточно хорошо применим.

Стекла, содержащие закись урана, не представляют интереса с точки зрения окраски стекла и поэтому стремятся получить по возможности весь уран в виде трехоксида.

Так как присутствие закиси урана придает стеклам буроватый оттенок, то варку урановых стекол желательно вести в окислительных условиях, хотя восстановление трехоксида урана происходит не так легко.

Уран применяется главным образом для изготовления флюоресцирующих экранов и реже — для изготовления фильтров, поглощающих фиолетовые лучи. Из уранового стекла изготавливаются весьма красивые граненные декоративные изделия, которые благодаря флюоресценции имеют на гранях красивые переливы желтого и зеленого цвета. Широкому применению урана для окраски декоративных и посудных изделий препятствует его дефицитность и высокая стоимость при малой красящей способности.

Уран обычно вводят в количествах 0,5—2%.

Варка и разделка урановых стекол не представляет особенностей.

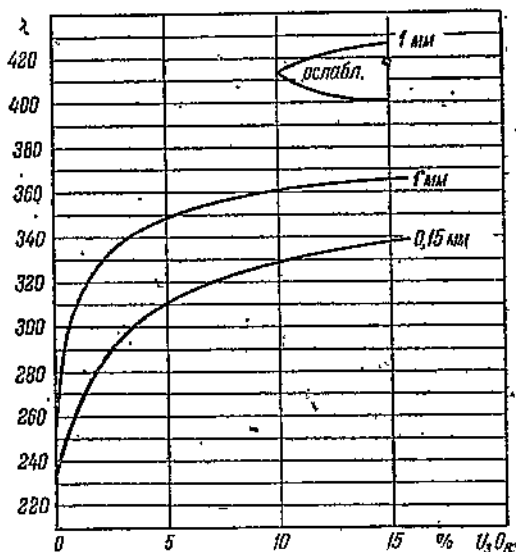


Рис. 63. Граница пропускания в ультрафиолетовой области стекол, состава: 82% $(\text{SiO}_2 + \text{U}_2\text{O}_5)$, 18% Na_2O^{13} .

Флюоресценция является одной из наиболее характерных особенностей урановых стекол. Явление флюоресценции в стекле может вызываться, однако, и рядом других ионов. Церий дает, например, синюю флюоресценцию, окись ванадия — зеленую.

Как правило, поглощаемая стеклом световая энергия полностью переходит в тепловую. „Возбужденный“, благодаря поглощению света, атом может, однако, при возвращении в свое нормальное состояние выделить избыточную энергию не в виде тепла, а в виде света. В сильно разреженных газах и парах, где столкновения молекул сравнительно редки, длина волны света флюоресценции часто равна длине волны поглощенного света. В таком случае говорят о „резонансном“ излучении.

В конденсированных системах, растворах и твердых телах процесс усложняется действием окружающих молекул. Излучаемая в виде света энергия меньше, чем поглощенная, и излучаемый свет имеет большую длину волны, чем поглощенный. Благодаря этому флюоресценция в стеклах вызывается обычно лишь ультрафиолетовыми лучами.

Для того, чтобы могла иметь место флюоресценция, необходимо, повидимому, чтобы на данную группу атомов не оказывали сильное действие окружающие молекулы. Водные растворы металлических солей почти никогда не дают флюоресценции, потому что их гидратная оболочка обуславливает быстрый отвод поглощенной энергии в виде тепла. Ионы металлов в стекле, благодаря малой поляризующей способности стекла как растворителя, не претерпевают столь сильных воздействий, как в водном растворе, чем и объясняется большая способность стекол к флюоресценции. Само построение молекулы, в отношении защиты способной к флюоресценции группы, играет, повидимому, большую роль.

Флюоресценция стекол с теоретической стороны весьма мало изучена. В последние годы к флюоресцирующим стеклам проявляется повышенный интерес с практической стороны, имея в виду использовать их для повышения эффективности современных источников света, главным образом, ртутных ламп. Теряемое для целей освещения ультрафиолетовое излучение ртутных ламп, в случае применения колпаков из флюоресцирующего стекла, можно преобразовать в видимое излучение. Кроме того таким путем представляется возможным улучшить излучение с светотехнической точки зрения, добавляя к нему, за счет флюоресценции, свет тех участков спектра, каких нет в излучении паров ртути (красные, оранжевые). В настоящее время за границей с успехом применяются лишь различные фосфоры, наносимые на внутреннюю сторону колбы ртутных ламп.

По исследованиям Вейнберг³⁶ яркую флюоресценцию, почти белого цвета, показывают многие стекла, содержащие небольшие количества ($\sim 0,5\%$) меди, в виде неокрашивающей стекло Cu_2O . Яркой оранжево-красной флюоресценцией обладают боросиликатные и фосфатные стекла, содержащие 5—10% бесцветной MnO . Изученные флюоресцирующие стекла обладают, однако, слишком

малым коэффициентом полезного действия и превращают в свет не более 15—20% ультрафиолетового излучения.

в) Окраска соединениями ванадия. Ванадий весьма редко применяется для окраски. В стекле он может содержаться в двух степенях окисления, а именно, — как V_2O_5 , являющийся кислотным окислом, и в виде основного окисла V_2O_3 . По своим свойствам и спектральному поглощению окислы ванадия весьма схожи с соответствующими окислами хрома — Cr_2O_3 и Cr_2O_5 .

При добавке в шихту сильных восстановителей можно весь ванадий получить в виде треокиси V_2O_3 . Показатель удельного поглощения ее для известково-натриевого стекла приведен на рис. 64, а. Как видно из рисунка, кривая поглощения похожа на кривую Cr_2O_3 (см. рис. 48), смещенную на 25 мк к фиолетовому концу спектра. Цвет стекла — зеленый, окраска значительно слабее, чем хромового стекла.

Стекла с ванадием, сплавленные в обычных условиях, содержат V_2O_3 и V_2O_5 с преобладанием последнего и имеют оливково-коричневую окраску. На рис. 64, б приведен показатель удельного поглощения такого стекла.

Как и в стеклах с Cr_2O_3 , крутая ветвь кривой в фиолетовой части спектра является краем полосы поглощения, максимум ко-

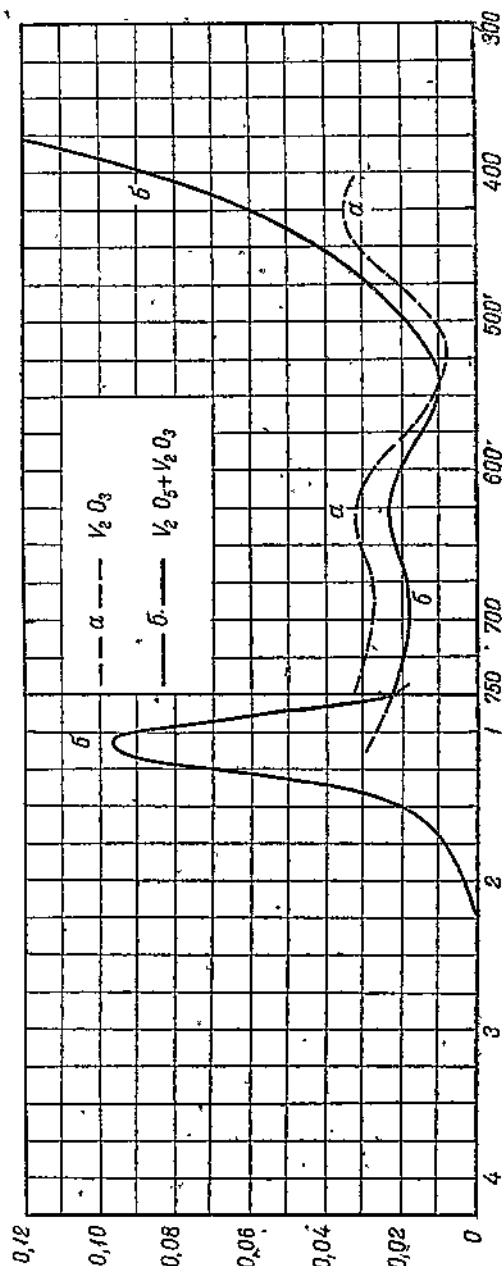


Рис. 64. Спектральные кривые показателя удельного поглощения V_2O_3 и $V_2O_5 + V_2O_3$ в известково-натриевом стекле.

торой лежит на границе ультрафиолетовой области ($\lambda \sim 400$ мк). В инфракрасной области V_2O_5 дает полосу поглощения с максимумом $\lambda \sim 1100$ мк; V_2O_5 не поглощает.

Ультрафиолетовые лучи сильно поглощают стекла с пентаоксидом ванадия. Влияние содержания ванадия на границу пропускания стекла (преобладает V_2O_5) показано на рис. 65. Стекла, окрашенные ванадием, применяются иногда для изготовления зеленых светофильтров и, благодаря сильному поглощению ультрафиолетовых и тепловых лучей, при малой ок-

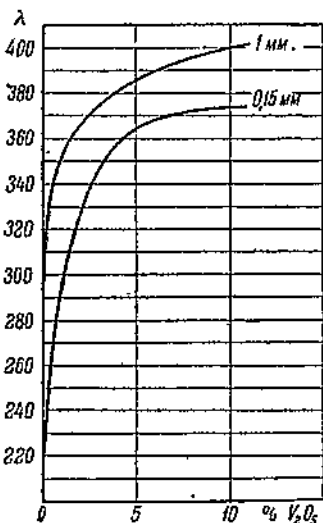


Рис. 65. Граница пропускания в ультрафиолетовой области стекол, состава: 82% $[SiO_2 + V_2O_5(V_2O_3)]$, 18% Na_2O .

рашенности, — для изготовления очковых защитных стекол.

На равновесие окислов ванадия в стекле оказывают влияние те же факторы, что и на равновесие окислов хрома, хотя в случае ванадия равновесие легче смещается в сторону образования V_2O_5 .

Так как большой интерес представляет кривая V_2O_5 , то при варке стремятся создать

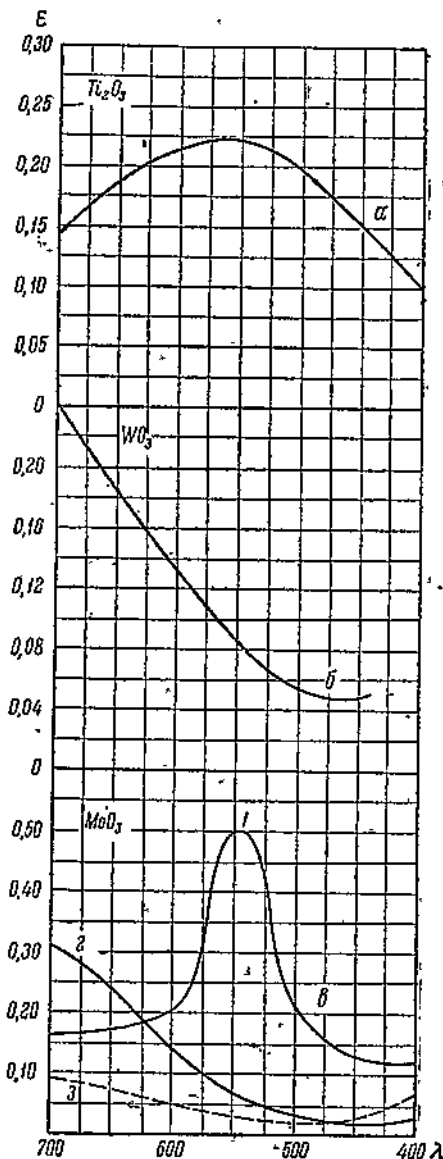


Рис. 66. Спектральные кривые показателя удельного поглощения окислов титана, молибдена и вольфрама для стекла, состава: P_2O_5 —57%, B_2O_3 —3%, BaO —37%, Al_2O_3 —1,5% + 1,5% красителя.

наиболее окислительные условия. Растворимость ванадия в стекле, в отличие от хрома, хорошая, но при введении его в больших количествах получаются очень тугоплавкие стекла.

и) Окраска соединениями титана, вольфрама и молибдена. Окрашивание стекла соединениями титана, молибдена и вольфрама не применяется на практике, хотя некоторые кривые спектрального поглощения этих красителей представляют интерес и могут быть использованы при изготовлении светофильтров.

Названные красители окрашивают лишь фосфатные стекла, силикатные же стекла получаются почти бесцветными. Титан окрашивает фосфатные стекла лишь при высокой температуре варки или при введении в шихту восстановителей. Окра-

шивающим окислом является, повидимому, Ti_2O_3 . Показатель удельного поглощения, рассчитанный для стекла состава P_2O_5 —57%, B_2O_3 —3%, BaO —37%, Al_2O_3 —1,5%, TiO_2 —1,5%, приведен по данным Лонга³⁶ на рис. 66, а. Стекло имеет фиолетовый (пурпурный) цвет. Чем сильнее восстановление, тем более темной получается окраска, что обуславливается количеством титана, восстановленного до Ti_2O_3 . По нашим наблюдениям подобные кривые поглощения получаются и на других фосфатных стеклах типа метафосфата бария, кальция, алюминия, а также и на более кислых.

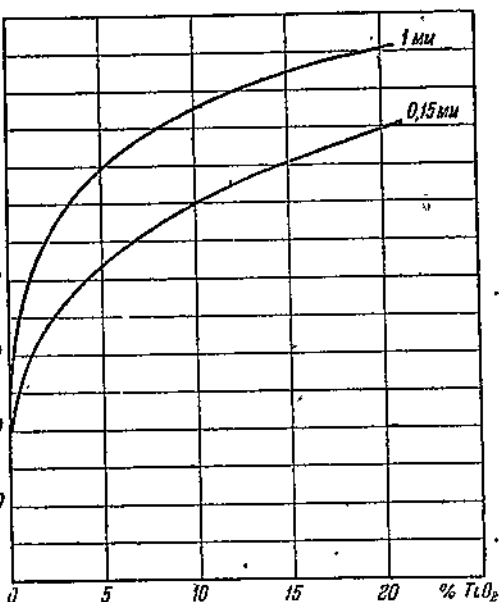


Рис. 67. Граница пропускания в ультрафиолетовой области стекол, состава: 82% (SiO_2 + TiO_2), 18% Na_2O ¹³.

Вольфрам также окрашивает лишь фосфатные стекла и тоже лишь при достаточно сильном восстановлении. На рис. 66, б приведен показатель удельного поглощения сваренного нами стекла того же состава, как и с титаном, но содержащего 0,5% WO_3 . Как видно из кривой, вольфрам окрашивает очень сильно, цвет стекла—синий. Красящим окислом является, повидимому, W_2O_5 .

Молибден, по нашим наблюдениям, окрашивает фосфатные стекла в цвета фиолетовый, зеленый и голубой, что зависит от степени его окисления. При восстановительных условиях варки и при введении в шихту металлического олова и органических соединений получается фиолетовая (пурпурная) окраска (кривая 1, рис. 65, в). При более умеренном восстановлении окраска переходит в синюю

(кривая 2, рис. 66, а), а при окислительных условиях варки получают зеленые стекла (кривая 3, рис. 66, в).

Поглощение в инфракрасной и ультрафиолетовой области фосфатных стекол, содержащих титан, вольфрам и молибден, не исследовалось.

Силикатные неокрашенные стекла, содержащие титан, довольно сильно поглощают ультрафиолетовые лучи и могут быть использованы в качестве очковых защитных стекол. С другой стороны, при изготовлении увиолевых стекол, важным является по возможности низкое содержание титана, попадающего в стекло как загрязнения песка, а также переходящее из горшка во время варки. На рис. 67 показано изменение границы пропускания стекла в зависимости от

содержания титана.

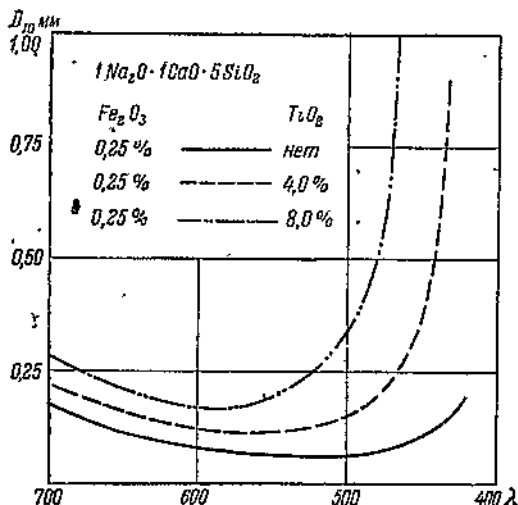


Рис. 68. Изменение спектральной кривой оптической плотности стекла, содержащего 0,25% Fe_2O_3 (FeO) в зависимости от добавки TiO_2 .

Не окрашивая силикатных стекол, окислы титана, молибдена и вольфрама, по нашим наблюдениям, влияют на спектральное поглощение некоторых красителей, введенных в стекло. В случае титана — в стеклах, содержащих окислы меди, церия и железа, наблюдалось значительное изменение окраски, причем всегда резко увеличивалось поглощение в фиолетовой части спектра. На рис. 68 показано изменение кривой поглощения известково-натриевого стекла с 0,25% окиси железа, происходящее по мере увеличения содержания в

нем TiO_2 . Как видно из кривых, некоторое увеличение поглощения происходит по всему спектру, но особенно сильное — в фиолетовой части спектра. Слабо зеленая первоначальная окраска стекла изменилась при добавке титана на интенсивно желтую. Аналогичное изменение кривой происходит и в случае окрашивания окисью меди. По мере увеличения содержания титана окраска из голубой переходит в зеленую.

Стекла, окрашенные церием в слабый желтый цвет, при добавке титана становятся яркожелтыми⁸⁷. Такие изменения в окраске стекла объясняются, повидимому, образованием соответствующих титанов, красящих металлов или более сложных комплексов солей титано-кремневой кислоты. По нашим наблюдениям, молибден и вольфрам в силикатных стеклах оказывают подобное же влияние, как и титан.

Практическое значение могут иметь зеленые стекла с медью и титаном, желтые с церием и титаном и почти неокрашенные

стекла с малым количеством железа и с большой добавкой титана, поглощающие ультрафиолетовые лучи.

к) **Окраска соединениями редких земель.** Редкие земли находят применение лишь при изготовлении некоторых специальных светофильтров, и только стекла, окрашенные неодимом (дидим), благодаря своей нежнофиолетовой окраске, изменяющейся в зависимости от освещения, нашли применение за границей для изготовления дорогих декоративных изделий.

Из элементов редких земель в стеклоделии имеют значение: церий, неодим и празеодим. Так как отделение редких земель друг от друга чрезвычайно сложно, то в технических препаратах, применяемых в стеклоделии, всегда содержатся примеси и других редких земель как лантана и самария, которые, однако, почти не окрашивают стекла. Наиболее чисты препараты церия.

Церий образует два основных окисла — закись Ce_2O_3 и окись CeO_2 . В стекле церий обычно находится в обеих степенях окисления и сообщает стеклу слабую коричнево-желтую окраску. Спектральная кривая показателя удель-

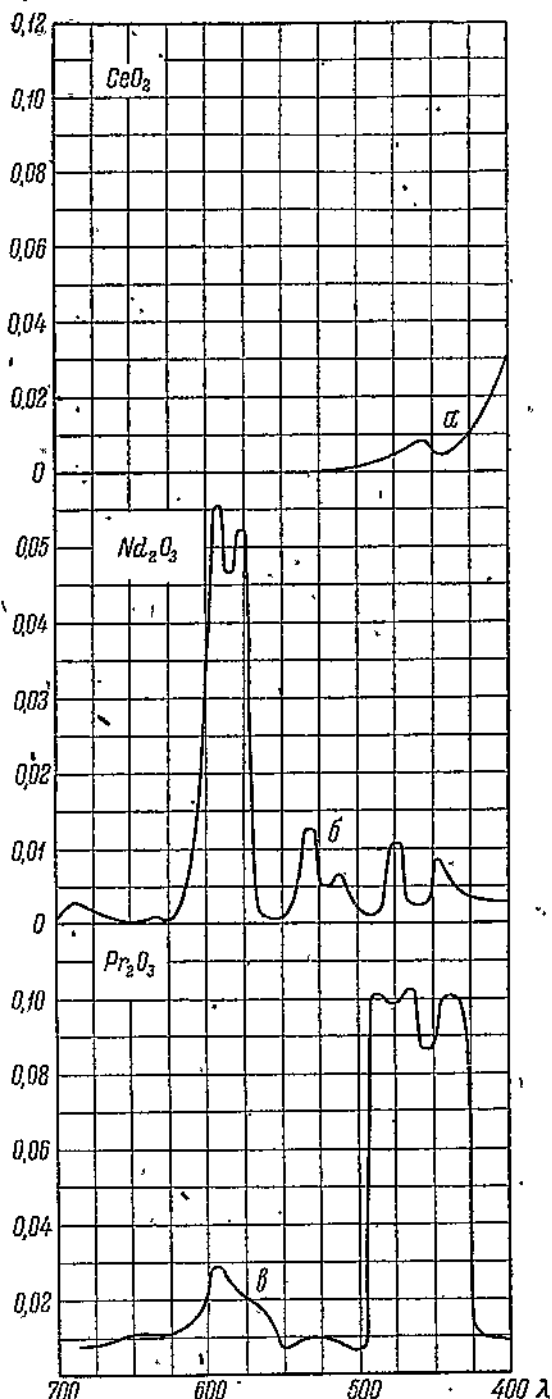


Рис. 69. Спектральные кривые показателя удельного поглощения окислов редких земель.

ного поглощения для известково-натриевого стекла с церием, сплавленного в окислительных условиях, приведена на рис. 69, а. Ультрафиолетовые лучи церий поглощает очень сильно. На рис. 70 показано изменение границы пропускания в зависимости от содержания церия.

Благодаря слабой окрашенности и сильному поглощению ультрафиолетовых лучей, главное применение цериевые стекла находят для изготовления защитных очков. Так как граница поглощения зависит, по видимому, от содержания окиси церия (CeO_2), то такие защитные стекла варят по возможности в окислительных условиях. Инфракрасные лучи цериевые стекла практически не поглощают. Яркой желтой окраска получается при введении в стекло церия вместе с титаном.

Неодим образует только один окисел — Nd_2O_3 . Стекла, содержащие неодим, так же как и растворы его солей, окрашены в фиолетовый цвет и имеют тонкую структуру спектра. Полосы поглощения у растворов солей неодима и у неодимовых стекол более размыты по сравнению со спектром твердой соли. Влияние состава стекла на тонкую структуру спектра неодима уже было показано выше, для области 550—630 мμ (рис. 26, стр. 77). Такое же изменение в строении спектра, в зависимости от состава стекла, наблюдается и в других частях спектра. По исследованиям

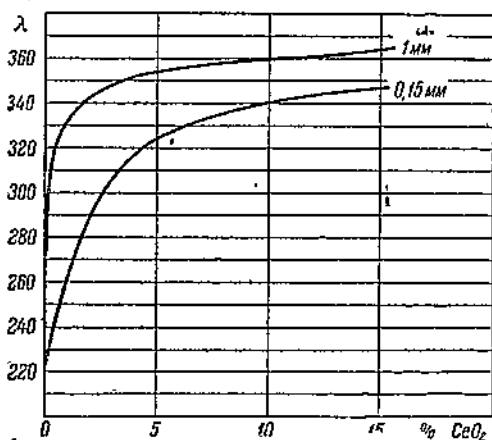


Рис. 70. Граница пропускания в ультрафиолетовой области стекол, состава: 82% $[\text{SiO}_2 + \text{CeO}_2(\text{Ce}_2\text{O}_3)]$, 18% Na_2O .

Вейдerta^{2,38} наиболее резкие линии поглощения наблюдаются у свинцово-калиевых и известково-калиевых стекол, причем содержание окиси свинца или извести не должно быть высоким ($\text{PbO} \sim 30\%$; $\text{CaO} \sim 3-4\%$).

При больших количествах окиси свинца, извести и, особенно, при введении окиси натрия и борного ангидрида, тонкая структура спектра исчезает. Для светофильтров тонкая структура спектра поглощения неодимового стекла обычно не имеет значения, а важно лишь положение и величина основных полос поглощения, на которые состав стекла почти не оказывает влияния. Граница отдельных полос поглощения у стекол разнообразного состава смещается по спектру не более, чем на 4—5 мμ. Фирмы, изготавливающие неодимовые стекла для светофильтров, часто применяют поэтому составы, содержащие натрий и борную кислоту (Шотт, Мантуа и др.). Кривая показателя удельного поглощения Nd_2O_3 для известково-калиевого стекла приведена на рис. 69, б. Инфракрасные лучи и длин-

новолновые ультрафиолетовые неодимовые стекла пропускают довольно хорошо.

Окрашенные неодимом стекла находят главное применение как светофильтры, поглощающие желтую линию натрия—583 мμ и желтую линию ртути—578 мμ, но хорошо пропускающие зеленую ртутную линию—546 мμ.

В комбинации неодимового стекла с желтым кадмиевым можно получить монохроматический фильтр, выделяющий из излучения ртутной лампы только зеленую линию. Благодаря слабой красящей силе неодима, его приходится вводить в количестве 10% и более. В случае применения диимовых препаратов, которые представляют собой смесь окислов редких земель с преобладанием неодима, в стекле преобладает спектр неодима и весьма слабо обнаруживаются полосы поглощения празеодима. Качество такого стекла, как светофильтра, несколько хуже, чем изготовленного из более чистых препаратов неодима. К условиям варки стекла с неодимом нечувствительны.

Празеодим по своим свойствам весьма похож на неодим и, как последний, образует только один окисел— Pr_2O_3 . Растворы солей празеодима и стекла, содержащие празеодим, окрашены в зеленый цвет.

Влияние состава основного стекла на спектральное поглощение празеодима почти не изучено. Вероятно здесь имеют место те же закономерности, что и для неодима. Окраска празеодимом применяется при изготовлении некоторых светофильтров и то весьма редко.

Кривая показателя удельного поглощения празеодима в видимой части спектра приведена по данным Лонга³⁹ на рис. 69, в. Празеодим окрашивает еще слабее, чем неодим и его вводят обычно не менее 10%. Ввиду слабой красящей силы празеодима необходимо применять препараты, по возможности свободные от церия и, особенно, от неодима.

л) Окраска соединениями серы, селена и теллура. Сера, селен и теллур, находясь в одной группе периодической системы элементов, обладают ясно выраженным кислотным характером и имеют между собой много общего как в отношении их свойств в соединениях, так и в отношении окраски стекла. Сера может находиться в стекле, связанной в виде сульфида (S^{II}), в виде элементарной (S) и в виде кислородных соединений—ангидрида сернистой (SO_2) и серной (SO_3) кислот. Аналогичные соединения образуют в стекле селен и теллур. Кислородные соединения серы, селена и теллура бесцветны и не окрашивают стекла. Окрашенные стекла получаются лишь тогда, когда эти элементы находятся в свободном виде или в виде сульфидов, селенидов и теллуридов тяжелых металлов. Различное поведение этих элементов в стекле, как показал Фенароли⁴⁰, а впоследствии Дитцель⁴¹, основано на их различном электрическом характере.

Окраска соединениями серы. Сера, являясь элементом с резко выраженным электроотрицательным характером, лишь с трудом может быть удержана в стекле в элементарном виде.

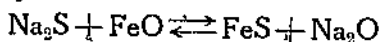
Гоффман и Циммер⁴³ сообщают о случаях, когда в боратных и боросиликатных ($> 20\% \text{ B}_2\text{O}_3$) стеклах с сильно кислым характером удавалось наблюдать синюю окраску, вызванную элементарной серой. Окраска эта, даже в очень кислых стеклах, получается лишь случайно. Наши опыты, предпринятые в этом направлении, показали, что при умеренном восстановлении стекол, содержащих сульфат, в определенные моменты удается наблюдать синюю окраску, которая исчезает при дальнейшей варке.

В более основных стеклах, типа обычных технических, сера, благодаря своему сильно электроотрицательному характеру, не может остаться в виде элементарной и образует сульфиды, причем стекло приобретает желтую или желто-коричневую окраску. Образование полисульфидов Na_2S_n , во всяком случае в стеклах типа обычных технических, вряд ли возможно. При разложении плавиковой кислотой стекол, содержащих большие количества S^{2-} , не наблюдается выпадение элементарной серы, которая должна бы была образоваться в результате разложения полисульфидов.

На практике соединения серы применяются для окраски стекла в различные оттенки желтого цвета, причем такие стекла называют обычно угольно-желтыми или сульфидно-желтыми, в зависимости от того, вводится ли в шихту один уголь или уголь вместе с сульфатом. До последнего времени природа окраски таких стекол оставалась неясной, и различные авторы приписывали появление желтой окраски образованию сульфидов или полисульфидов щелочей и щелочноземельных металлов. Некоторые исследователи (Шпрингер⁴³, Федотьев⁹ и др.) считали также, что уголь, вводимый в шихты таких стекол, находясь в состоянии тончайшего распределения, также окрашивает стекло в желтый цвет.

Лишь в 1930 г. Борку⁴⁴, а впоследствии Тернеру и Векерле³⁸ удалось показать, что при применении особо чистых материалов ни сера, ни уголь не окрашивают стекла, а для получения желтой окраски необходимо наличие хотя бы минимальных количеств железа. Таким образом, желтая окраска стекла обусловлена сульфидом железа, а сульфиды щелочей и щелочных земель, растворенные в стекле, как и водные растворы их, оказываются бесцветными. Насколько велика красящая способность сульфида железа можно судить по тому, что в присутствии сульфидной серы достаточно уже $0,0006\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$, чтобы получилось заметное желтоватое окрашивание стекла⁴⁵.

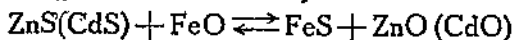
Проведенные нами спектральное и химическое исследование большого ряда стекол различного состава с систематически меняющимся содержанием сульфидной серы и железа показало, что только часть находящихся в стекле железа и сульфидной серы связана в виде сульфида железа, и интенсивность окраски обусловлена положением равновесия:



¹ Анализ производила П. А. Цехомская.

Сместить равновесие в сторону образования FeS возможно, согласно закону действующих масс, как путем увеличения содержания сульфидной серы, так и путем увеличения содержания железа. При содержании железа порядка 1% — достаточно ~0,01% S⁰, чтобы получилась интенсивная коричневая окраска. При содержании железа около 0,03% такая же интенсивность окраски получается при содержании S ≈ 0,30%.

Состав окрашиваемого стекла также оказывает влияние на количество образующегося — FeS. При одинаковом содержании S⁰ и Fe₂O₃ калиевые стекла окрашены более интенсивно, чем натриевые, что указывает на большее образование в первых FeS. Щелочно-земельные окислы мало влияют на равновесие. Особенно сильное влияние на образование FeS оказывают введение окиси цинка и кадмия. Здесь наблюдается известная аналогия с водными растворами, в которых легче образуется сульфид цинка и, особенно, сульфид кадмия, чем сульфид железа. В стеклах с достаточно высоким содержанием окиси цинка или кадмия равновесие



сильно смещается влево, и FeS образуется лишь в случае высокого содержания железа или S⁰. На этом основано введение окиси цинка в стекла, требующие сильно восстановительных условий варки. Лишь на цинковых стеклах, содержащих железо, при сильном восстановлении, нам удалось получить все железо в виде FeO. В стеклах, не содержащих цинка, в тех же условиях варки, наряду с FeO, неизбежно образуется FeS, причем необходимая сера получается из следов сульфата, неизбежно присутствующего в материалах шихты. Следует заметить, что ZnS бесцветен, а CdS окрашивает стекло в яркий желтый цвет.

Как показали наши исследования, влияние состава стекла на интенсивность окраски FeS обусловлено также различным для разных стекол выгоранием S⁰. При равных условиях варки наибольшее количество сульфидной серы остается в богатых щелочами основных стеклах. С повышением кислотности стекла количество остающейся S⁰ уменьшается. Цинковые стекла особенно легко удерживают большое количество сульфидной серы, хотя и остаются при этом бесцветными. Литцов и Брок⁴⁶, исследовавшие влияние состава стекла на окраску при помощи серы, установили следующий ряд окислов: Na₂O, K₂O, BaO, SrO, CaO, MgO, B₂O₃, CdO, ZnO. Этот ряд составлен в порядке убывающей окраски, т. е. по мере перехода от Na₂O и ZnO окраска становится все светлее и светлее. Если учесть изложенное выше о влиянии отдельных окислов на равновесие FeO — FeS, с одной стороны, и влияние состава стекла на выгорание S⁰, с другой, то данные Литцова и Брока совпадают с результатами наших исследований.

Кривая спектрального поглощения известково-натриевого стекла, окрашенного FeS, представлена на рис. 71. Сернистое железо сильно поглощает в синей, фиолетовой и ультрафиолетовой части спектра и хорошо пропускает красные и инфракрасные лучи. Показатель удельного поглощения FeS не может быть определен, так как пу-

тем химического анализа можно определить лишь общее количество FeO и S'' , находящихся в стекле, но не количество образовавшегося FeS .

Растворимость сульфида железа в стекле весьма ограничена; однако, благодаря чрезвычайно большой красящей силе FeS , предел растворимости его, даже в сильно окрашенных стеклах, обычно далеко не достигается. Стекла, окрашенные сульфидом железа, не дают эффекта Тиндала и при вторичной термической обработке, в частности при отжиге, лишь незначительно изменяет свою окраску в сторону потемнения. Это изменение окраски обусловлено смещением равновесия в сторону образования при низкой температуре FeS .

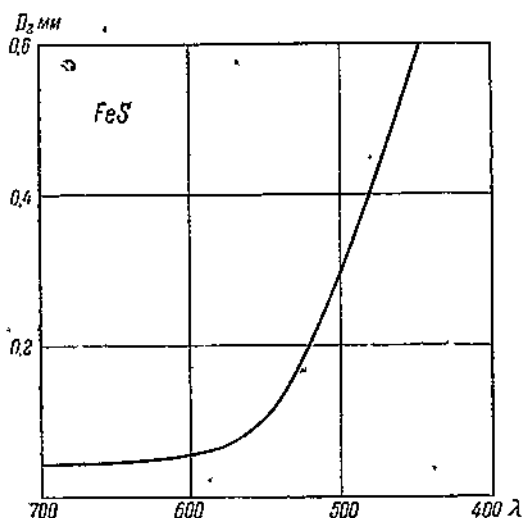


Рис. 71. Спектральная кривая оптической плотности FeS в извлектово-натриевом стекле.

Спектрального поглощения CoS , NiS , CuS и др. весьма похожи на кривую FeS . Так как лишь часть тяжелого металла образует сульфид, а остальной металл находится в стекле в виде сильно окрашивающего окисла, то кривая спектрального поглощения стекла является обычно суммарной кривой $\text{MeS} + \text{MeO}$.

Сульфиды Co , Ni и Cu еще менее растворимы в стекле, чем сульфид железа, и выпадают при медленном охлаждении стекла в виде темнокоричневых хлопьев. Закаленные пробы остаются блестяще черными (Гейрихс ⁴⁸).

На практике из сернистых соединений используются лишь сульфид железа и сульфид кадмия. Окраска стекла сернистым кадмием будет детально рассмотрена ниже, в разделе коллоидных красителей.

Для окраски сульфидом железа пригодны любые составы стекла, за исключением свинцовых. Для образования сульфида железа часть щелочей вводят в шихту в виде сульфата и добавляют необходимое для восстановления количество угля или древесных опилок.

Для получения даже весьма интенсивной оранжево-желтой окраски

Сульфиды щелочей весьма хорошо растворимы в стеклах. Сульфид цинка растворим в меньшей степени. В цинковых стеклах, при содержании $\text{S}'' > 0,5\%$, при студке стекла или при вторичной термической обработке, выпадают хлопья ZnS , благодаря чему стекло получается глухим, белого или кремового цвета. Эта незначительная окраска обусловлена следами FeS .

Кроме сернистого железа, окраска стекла может быть получена и при помощи сульфидов других тяжелых металлов. Как показали исследования Букариновой ⁴⁷, кривые спек-

достаточно тех количеств железа, которые присутствуют в материалах шихты как загрязнения. Добавка соединений железа в шихту не только не требуется, но и вредна, так как большая часть железа остается в стекле в виде закиси, сильно поглощающей красные лучи, благодаря чему понижается общее пропускание стекла, и окраска получается более грязной — с коричневым оттенком. Содержание 0,1—0,2% FeO в стекле уже неблагоприятно сказывается на окраске (стр. 116), поэтому для изготовления сульфидных стекол высокого качества необходимо применение сырья, по возможности свободного от железа.

Целесообразно вводить в шихту постоянное количество сульфата (2—3%), а интенсивность окраски регулировать количеством угля. По мере увеличения добавки угля или другого восстановителя интенсивность окраски возрастает лишь до определенного предела. Чрезмерная добавка восстановителя вызывает ослабление или полное исчезновение окраски. При восстановлении сульфата углем или древесными опилками образуется большое количество газообразных продуктов, вызывающих сильное вспенивание стекломассы. Для уменьшения вспенивания оказывается полезным введение в шихту веществ, понижающих поверхностное натяжение: поваренной соли (~1%) или плавикового шпата (2—3%).

Некоторые авторы, изучавшие окраску стекла сульфидами, Гейнрихс и Бекер⁴⁹, Эккерт и Цшаке⁵⁰, во избежание вспенивания стекла, рекомендуют восстанавливать сульфат не углем или органическими веществами, а опилками металлов (магний, алюминий). Это предложение не нашло, однако, практического применения, по-видимому из-за ухудшения осветления стекла и удорожания шихты.

Благодаря вспениванию стекломассы и легкому выгоранию окраски, варка сульфидных стекол требует большого внимания. Хорошие результаты дает следующий способ. Засыпку состава и варку ведут при ровной, достаточно высокой температуре и слабо восстановительном пламени. Первые засыпки делают боек стекла того же сорта до тех пор, пока горшок не будет заполнен наполовину. Засыпанный бой должен быть хорошо проварен, после чего можно начать засыпку шихтой. Каждую порцию засыпанной шихты также следует хорошо проваривать до прекращения вспенивания и лишь затем засыпать следующую порцию. Для сокращения времени варки целесообразно засыпать шихту малыми порциями (2—3 совка), но часто. Фельзнер⁵¹ приводит следующие данные о времени, необходимом для провара сульфидной шихты в зависимости от величины засыпки:

		На провар одного совка требуется	
1 совка шихты провариваются за	10 минут	10 минут	
2 совка провариваются	25 "	12,5 "	
3 " "	45 "	15 "	
4 " "	80 "	20 "	
5 " "	130 "	26 "	
6 " "	180 "	30 "	
7 " "	235 "	34 "	
8 " "	300 "	38 "	/

Отсюда ясно видно преимущество засыпок малыми порциями.

В случае больших засыпок, особенно когда засыпка делается не на вполне проваренное стекло, обычно происходит сильное вспенивание стекломассы. Слой пены изолирует шихту от воздействия пламени, и варка чрезвычайно затягивается. При попытке повысить температуру — стекло идет через край горшка.

Сульфидные стекла освещаются быстро и хорошо, поэтому последнюю засыпку шихты следует производить за 45 минут — 1 час до окончания варки. Бурления стекла не требуется. Из готового, хорошо проваренного стекла краситель выгорает нелегко, даже при высокой температуре печи, и окраска стекла на протяжении периода выработки не изменяется. Выработка сульфидного стекла не представляет затруднений.

Стекла, окрашенные сульфидом железа, находят применение в качестве желтых сигнальных светофильтров, светофильтров для фотографии и для других целей. Благодаря сильному поглощению ультрафиолетовых лучей, сульфидные стекла могут применяться, как слабо окрашенные фильтры, защищающие от ультрафиолетовых лучей.

Стекла для декоративных и посудных изделий также часто окрашивают сульфидом железа. Окраска бутылок и склянок часто имеет целью защитить находящиеся в них жидкости от вредного действия ультрафиолетовых лучей.

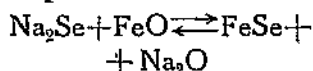
Окраска соединениями селена. Селен более электроположителен, чем сера. Благодаря этому он может находиться в элементарном состоянии в стеклах, содержащих достаточно большое количество основных окислов, как например в обычных промышленных щелочно-известковых стеклах. Как показали исследования Гофлера⁵² и Дитцеля⁵³ элементарный селен находится в стекле в молекулярно-дисперсном состоянии, окрашивая его в розовый (пурпурный) цвет. Образование и рост частиц селена исключается уже потому, что при температурах, близких к температуре размягчения стекла, селен находится в жидком и даже парообразном состоянии. Окраска стекол, сваренных из чистых материалов, не содержащих окислов железа, не зависит поэтому от скорости охлаждения стекла и не изменяется при вторичной термической обработке. Стекла, окрашенные элементарным селеном, при исследовании в ультрамикроскопе не обнаруживают коллоидных частиц, хотя и дают слабый световой конус, обусловленный флюоресценцией.

Кроме селена в свободном состоянии, стекло окрашивают также селениды. Селенидная окраска весьма похожа на окраску, вызываемую сульфидами. Ряд исследователей считает, что коричнево-желтая окраска стекол, содержащих селен, вызвана образованием селенидов или полиселенидов щелочей. По нашим исследованиям, селенидная окраска обусловлена образованием селенида железа, и стекла, не содержащие железа, не удается окрасить в коричневый или желтый цвет, а только в розовый. Элементарный селен образуется при окислительных, а селениды — при восстановительных условиях варки.

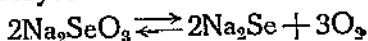
Кривые спектрального поглощения стекол, окрашенных элемен-

тарным селеном и селенидом железа, для видимой части спектра приведены на рис. 72.

Кривая поглощения элементарного селена имеет максимум, лежащий $\sim \lambda - 500$ мμ. Кривая поглощения селенида железа похожа на кривую поглощения FeS. Как и в случае сульфида железа, показатель удельного поглощения FeSe не может быть рассчитан, так как не весь Se^{IV}, определяемый путем химического анализа, связан с железом, а количество образующегося селенида железа зависит от равновесия



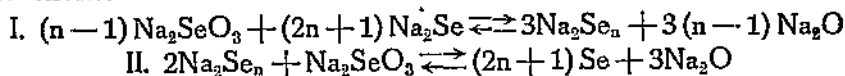
Поведение селена в процессе варки стекла было детально изучено Гиршем и Дитцелем⁵⁴. В начальных стадиях варки шихт известково-натриевых стекол в нейтральной атмосфере образуются наряду друг с другом селенит (Na_2SeO_3) и селенид (Na_2Se), независимо от того, какое соединение селена вводится в шихту. Соотношение между селенитом и селенидом, при постоянной температуре, зависит исключительно от парциального давления кислорода. Основное равновесие соответствует



Уже небольшие концентрации кислорода заметно сдвигают равновесие, чем и объясняется непостоянство селеновой окраски.

В атмосфере воздуха равновесие практически целиком сдвигается в сторону селенита, который в дальнейшем окисляется до селената (Na_2SeO_4).

В более поздних стадиях варки, благодаря вступающему в реакцию кремнезему, селенит и селенид начинают реагировать между собой, образуя сначала полиселениды, а затем элементарный селен по схеме:



Предполагается, что в обычных технических стеклах, при варке их в нейтральной атмосфере, элементарный селен находится в паровом состоянии. Благодаря низкой температуре кипения селена (688°C), при нейтральных или слабо окислительных условиях варки

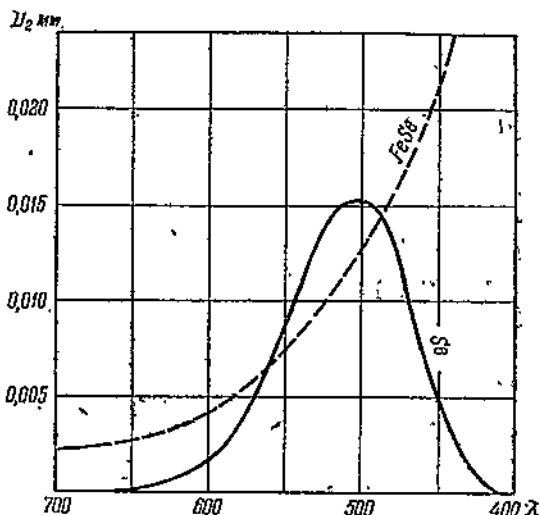


Рис. 72. Спектральная кривая оптической плотности Se и FeSe в известково-натриевом стекле.

не удастся сохранить сколько-нибудь значительные количества его в стекле. Не будучи связан химически, элементарный селен удерживается, подобно другим нейтральным газам, находящимся в стекле (N, O и др.).

Если в шихту вводятся небольшие количества селена (0,01—0,10%), то, при нейтральных условиях варки, в стекле остаются довольно большие относительные количества его. По мере увеличения содержания селена в шихте летучесть его резко возрастает. По дан-

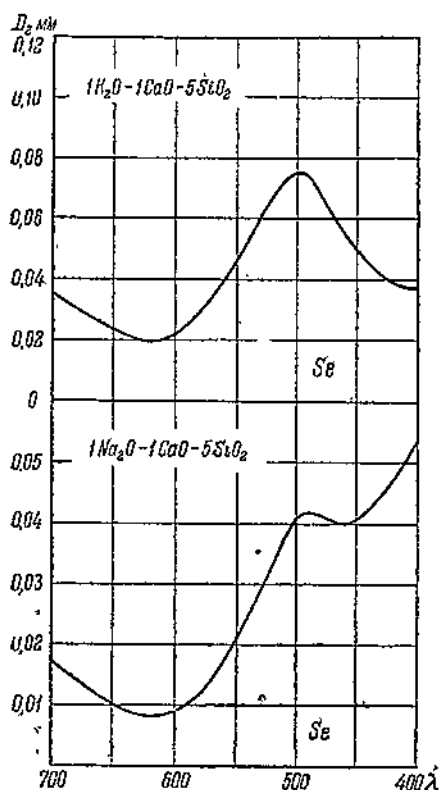


Рис. 73. Спектральные кривые оптической плотности селена (Se + FeSe) в известково-калиевом и известково-натриевом стекле.

ный оттенок (рис. 73). Такое различие в окраске натриевых и калиевых стекол отмечалось рядом исследователей (Гофлер, Дитцель, Векерле и др.).

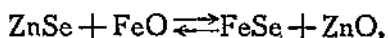
Причина преимущественного образования элементарного селена в калиевых стеклах по сравнению с натриевыми недостаточна ясна, во всяком случае более кислые натриевые стекла с повышенным содержанием щелочей также окрашиваются селеном в чисто розовый цвет.

Бариевые стекла окрашиваются более сильно, чем известковые,

по данным Векерле⁴⁵, при нейтральных условиях варки, не удается удержать в стекле более 0,04% Se. При восстановительных условиях варки, благодаря образованию селенидов, летучесть селена сильно понижается (в 10 раз) и, по данным Векерле, можно получить стекла, содержащие до 0,5% селена в виде селенида.

Влияние состава стекла на окраску селеном детально изучалось нами⁵⁵, причем исследование кривых спектрального поглощения показало, что все изменения окраски могут быть объяснены наложением двух кривых — элементарного селена и селенида железа (рис. 72). Влияние состава стекла обусловлено, главным образом, смещением равновесия между селенидами и элементарным селеном, а также между селенидами щелочей и селенидом железа. При одинаковом молекулярном составе стекол ($1R_2O \cdot 1RO \cdot 5SiO_2$) калиевые стекла, сваренные в слабо окислительных условиях, имеют чистую, розовую окраску, а натриевые — более желты или имеют коричне-

но содержат больше селенида железа. Борные стекла окрашиваются слабее. Весьма характерно поведение цинковых стекол, которые хотя и окрашиваются слабее, чем известковые, но в чисто розовый цвет. По аналогии с сульфидными стеклами можно предположить, что в цинковых стеклах Se^{II} образует прочный бесцветный селенид цинка и равновесие



при малом содержании железа, полностью смещено влево. Несвященный элементарный селен сообщает стеклу розовую окраску.

Для окраски стекла с практической стороны представляет интерес лишь элементарный селен и в процессе варки стекла стремятся избежать образования селенида железа.

Стекло, окрашенное элементарным селеном и называемое обычно „розалином“, применяется для изготовления лишь посудных и декоративных изделий. Вследствие невозможности получить при помощи селена сколько-нибудь интенсивную пурпурную окраску, селеновые стекла не применяются для изготовления светофильтров.

Хотя калиевые стекла дают значительно более чистую розовую окраску, на практике, ради удешевления, применяют натриево-калиевые или простые натриевые составы, что является особенно желательным при варке стекла в ванной печи для изготовления дешевых массовых изделий. Как следует из вышеизложенного, а также из экспериментальных данных Пограца⁵⁶, Жуковского и Поляк⁵⁷, для получения на натриевом стекле возможно более чистой розовой окраски необходимо применять чистое сырье, чтобы содержание окислов железа в стекле было возможно более низким и не превышало 0,05%. Состав стекла должен быть достаточно кислый с высоким содержанием кремнекислоты. Количество вводимого в шихту селена варьирует в широких пределах от 0,02 до 0,20%. Условия варки должны быть слабо окислительные, и шихта розалина содержит обычно 1,5—4% селитры и 0,10—0,20% мышьяка. Засыпка шихты и варка должны производиться при достаточно высокой температуре, так как при низких температурах варки окраска получается более желтой.

Часто наблюдается, что изделия, имеющие непосредственно после их изготовления розовую окраску, после отжига желтеют. Согласно Гофлера и Дитцеля⁵⁸, изменение окраски селеновых стекол при отжиге возможно только при содержании окислов железа, превышающем 0,01%, и обусловлено образованием устойчивого при низких температурах селенида железа. Во избежание пожелтения стекла, указанные авторы рекомендуют поддерживать в печи отжига нейтральную или слабо окислительную атмосферу и строго выдерживать режим отжига. По нашим опытам во всех случаях появления желтой окраски наиболее действенным средством является замена части окиси натрия (20—35%) окисью калия.

Весьма интересные данные по получению розалинового стекла в ваннных печах с применением простых составов приводятся в отечественной литературе Жуковского и Поляк⁵⁷. Наиболее пригодными для розалинового стекла являются печи небольшой глубины

с неглубокими разделительными устройствами. Рекомендуемый авторами состав стекла и шихты следующие:

Состав стекла в %	Состав шихты на 100 кг стекла
SiO_2 — 77,00	Песок — 77,0 кг
CaO — 6,00	Мел — 10,7 „
Na_2O — 17,00	Сода — 27,4 „
Se — 0,020 кг/100 кг стекла	Селитра — 3,03 „
Sb — 0,140 кг/100 кг стекла	Селен — 0,020 „
	Сурьма металическая — 0,140 „

Часть окиси натрия (2—2,5%) желательно заменить окисью калия. Добавка мышьяка не оказала заметного влияния на окраску, в то время как сурьма способствовала стабилизации окраски при последующих термических операциях.

Розалиновое стекло, выработанное путем прессовки, имело лучший цвет, чем выработанное путем выдувания. Всякое повторное нагревание стекла сказывалось неблагоприятно на окраске. В отношении отжига существенным оказалась низкая температура отжига (475—480°) и соблюдение равномерного режима.

Окраска соединениями теллура. Теллур еще более электроположителен, чем сера и селен, и получение его в элементарном виде в стеклах не представляет затруднений. Теллур как в свободном состоянии, так и в виде теллуридов окрашивает стекло в неяркий красновато-коричневый цвет. Так как теллур является мало-распространенным элементом и соединения его дороги, то он не нашел практического применения для окраски стекла. Почти неизученными являются соединения теллура в стекле и кривые их спектрального поглощения.

II. ОКРАСКА СТЕКЛА КОЛЛОИДНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Характерную яркую окраску сообщают стеклу некоторые металлы (Au, Ag, Cu), когда они находятся в мельчайшем раздроблении, приближающемся к распределению частиц в коллоидных растворах, т. е. когда диспергированные частички металла обладают диаметром порядка 1—100 мμ.

В случае коллоидального распределения в стекле или другой среде частиц диэлектрика, т. е. частиц, не обладающих собственным поглощением, возникающая окраска обусловлена только многократным рассеянием частицами проходящего света. Такое рассеяние называется обычно рэлеевским, и для малых частиц величина его обратно пропорциональна четвертой степени длины волны света (стр. 21). Кривая спектрального поглощения таких сред должна иметь пологое течение с равномерным подъемом к синей и фиолетовой части спектра.

Как показывают расчеты Рэля и Томсона, таким же пологим ходом кривых спектрального поглощения с равномерным подъемом к фиолетовой части спектра должны были бы обладать и коллоидные растворы металлов, если их считать за абсолютные провод-

ники, т. е. если собственное поглощение коллоидных частиц было бы равномерно по спектру. Оказывается однако, что в области оптических колебаний металлы, во всяком случае в тончайших слоях или в мельчайшем раздроблении, нельзя считать абсолютными проводниками. Металлы, находясь в состоянии тончайшего распределения, обладают свойствами, резко отличающимися, с одной стороны, от свойств массивного металла, а с другой стороны — от свойств того же вещества, находящегося в молекулярно-дисперсном состоянии. Тонкие пленки возоганных металлов обладают, например, аномально большим электрическим сопротивлением. Многие металлы в состоянии мельчайшего раздробления имеют яркую и изменчивую окраску, т. е. обладают резко выраженным избирательным поглощением.

Окраска коллоидных растворов металлов обусловлена, таким образом, с одной стороны, собственным избирательным поглощением коллоидных частиц и, с другой стороны, рассеянием света этими частицами. Собственное избирательное поглощение частиц определяется спектральным ходом кривой показателя поглощения данного металла n_k , а характер рассеяния света зависит от спектрального хода кривых показателя преломления металла n и показателя преломления среды, причем большую роль играет величина коллоидных частиц.

На рис. 74 показан спектральный ход оптических постоянных n и n_k для отполированных пластинок меди, золота и серебра, а на рис. 75 показаны полученные путем расчета кривые спектрального поглощения водного коллоидного раствора серебра для частиц различной величины. Характер кривой поглощения коллоидного

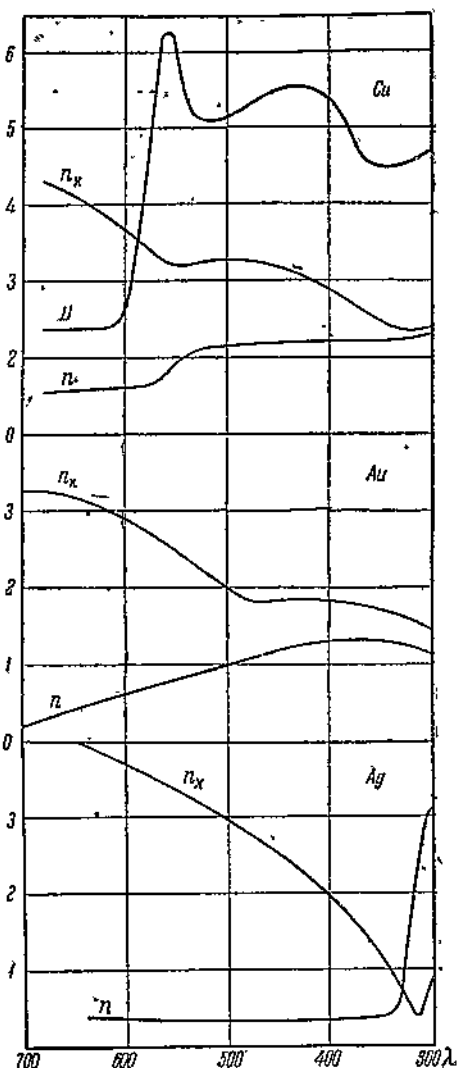


Рис. 74. Спектральные кривые показателя преломления (n) и показателя поглощения (n_k) металлов меди, золота и серебра⁵⁸.

раствора меди, как показывают расчеты, должен быть более постоянен, чем у серебра, и положение максимума поглощения почти не зависит от величины частиц.

Изменение кривой спектрального поглощения коллоидного раствора при изменении одной из постоянных может быть найдено путем расчета. Здесь возможно указать лишь общие закономерности.

Главное влияние на характер кривой спектрального поглощения коллоидного раствора оказывает показатель поглощения металла n_k . Изменение показателя преломления металла n сказывается на абсолютной величине максимума поглощения коллоидного раствора.

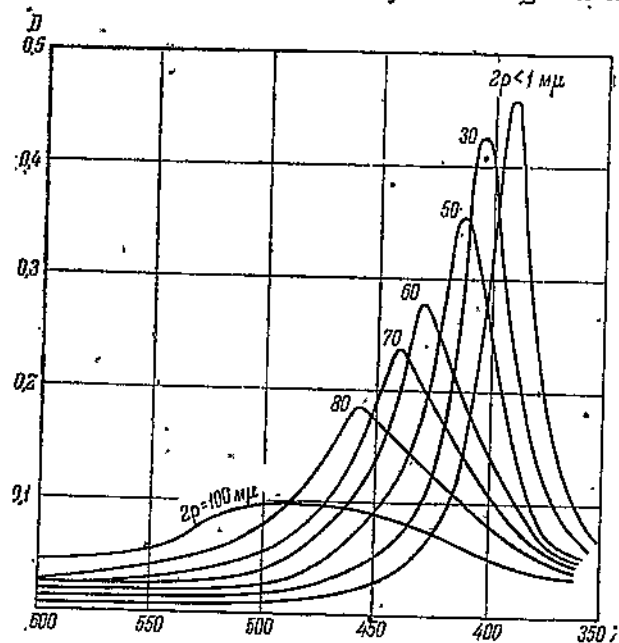


Рис. 75. Изменение спектральной кривой оптической плотности водного коллоидного раствора серебра при изменении диаметра коллоидных частиц (по вычислениям А. Т. Аппеулова — ГОИ).

Увеличение показателя преломления среды (растворителя) вызывает смещение кривой поглощения в сторону длинных волн, причем кривая поглощения повышается; может также измениться и форма кривой поглощения коллоидного раствора. Влияние формы частиц коллоида изучено мало, однако несомненно, что она оказывает значительное влияние на кривую поглощения.

Влияние размера частиц коллоида может быть рассчитано достаточно точно. При увеличении размера частиц, начиная с очень малых размеров их, кривая спектрального поглощения вначале повышается, причем максимум кривой незначительно смещается в сторону длинных волн. При дальнейшем укрупнении частиц коллоида смещение максимума становится более резким, кривая поглощения понижается и область поглощения расширяется (рис. 75). Перемещение максимума поглощения, по мере укрупнения частиц коллоида, зависит от соотношения оптических констант n_k и n металла и, в частности, у меди отсутствует.

Для коллоидной окраски стекла мог бы быть применен целый ряд металлов. Циммер³² на основании заводской практики и лабораторных исследований считает, что в коллоидально-дисперсном

состоянии в стекле могли бы находиться металлы: висмут, молибден, вольфрам, титан и другие. Благодаря трудности получения в стекле этих элементов в виде металла, а также благодаря малой избирательности кривых поглощения коллоидных растворов многих металлов, на практике для окраски стекла нашли применение лишь коллоиды золота, меди и серебра. Из неметаллов яркую окраску стеклу сообщает сульфоселенид кадмия ($\text{CdS} \cdot \text{CdSe}$), находящийся в стекле в коллоидальном распределении и обладающий, как и названные металлы, собственным сильным избирательным поглощением.

Образование в стекле частиц коллоида, спектральное поглощение коллоидально-окрашенных стекол и практика их изготовления рассматриваются ниже.

1. Окраска золотом (золотой рубин)

Окрашивание стекла в красный цвет при помощи золота известно давно. Природа окраски золотого рубина стала ясной лишь после ультрамикроскопических исследований Жигмонди и Зидентопфа (1903—1919 гг.). Изучая коллоидные растворы металлического золота Зидентопф и Жигмонди⁵⁹ показали, что они по поглощению и характеру светового конуса вполне аналогичны окрашенному золотом стеклу. Рентгенографическое исследование золотых рубиновых стекол, произведенное Руксбаем⁶⁰, подтвердило, что в них действительно находится металлическое золото. Образование коллоидных частиц золота в стекле Жигмонди объясняет, основываясь на теории Таммана о кристаллизации переохлажденных жидкостей. Образующееся во время варки вследствие диссоциации солей металлическое золото растворяется при высокой температуре в стекле, не вступая с ним в химическое соединение. Оно находится в растворе в молекулярно-дисперсном состоянии (кристаллоид), не окрашивая стекла. При температурах, лежащих примерно на 100° ниже температуры выработки, стекло оказывается, вследствие уменьшения растворимости, пересыщенным золотом и последнее может выкристаллизоваться. Кристаллизация золота, как расстекловывание по Тамману, зависит главным образом от двух факторов:

1) От „самопроизвольной способности кристаллизации“, т. е. от числа зародышей (центров кристаллизации), самопроизвольно возникающих в единице объема за единицу времени при данной температуре.

2) От скорости кристаллизации, т. е. от роста кристаллов в данном стекле при данной температуре.

Величины самопроизвольной способности кристаллизации и скорости кристаллизации изменяются с температурой и имеют резко выраженные максимумы, лежащие при различных температурах.

Окрашиваемое золотом стекло при охлаждении получается бесцветным, и красная окраска появляется лишь при вторичном разогревании до температуры размягчения. Такое поведение рубина Жигмонди объясняет тем, что максимум самопроизвольной способ-

ности кристаллизации золота из стекла лежит при достаточно низкой температуре, при которой скорость кристаллизации вследствие большой вязкости имеет весьма ничтожное значение. Образовавшиеся при охлаждении рубина кристаллические зародыши не могут вырасти при дальнейшем охлаждении стекла и по размерам находятся вне границы разрешающей способности ультрамикроскопа. При вторичном разогревании, когда стекло приобретает известную подвижность, находящееся в растворе золото, выделяясь на имеющихся кристаллических центрах, образует коллоидные частицы, уже различаемые с помощью ультрамикроскопа и окрашивающие стекло в красный цвет, присущий коллоидным растворам золота.

Процесс наводки рубиновых стекол подобен, таким образом, процессу расстекловывания, хотя между ними имеются и существенные различия. При наводке рубинов в одном кубическом миллиметре стекла образуются миллиарды кристаллических центров, которые, благодаря малому количеству содержащегося в стекле золота, могут вырасти лишь до весьма малых размеров. Все же коллоидные частички золота в рубине являются крошечными кристалликами из 100—1000 атомов каждый⁶¹. При расстекловывании обычных стекол наблюдается образование крупных кристаллов, но в относительно малом количестве.

Колориметрическое определение содержания золота в технических рубиновых стеклах, произведенное Жигмонди, показало, что в виде коллоида в них выделилось лишь около половины всего находящегося в стекле количества золота. Путем продолжительного повторного нагревания оказалось, однако, возможным из любого содержащего золото стекла выделить в виде коллоида большую часть золота, причем стекло приобретало более интенсивную красную окраску или становилось бурым — печеночным. При этом некоторая часть золота неизменно оставалась в растворе, что повидимому соответствовало равновесию фаз. В технических стеклах такое равновесие обычно не достигается.

В зависимости от состава стекла, концентрации золота и, главным образом, при изменении условий термической обработки можно получить стекло различной окраски: розовое, фиолетовое и синее. Синяя окраска наблюдается лишь в проходящем свете, в отраженном же свете такое стекло выглядит бурым — печеночным.

Жигмонди и Зидентопф⁵⁹ пытались установить зависимость между окраской золотого рубина и размером и количеством коллоидных частиц золота. Оказалось, что диаметр частиц золота в рубинах различной окраски изменяется от амикроскопических значений до значений порядка 150 мр. Водные коллоидные растворы золота, имеющие такую же окраску как и стекла, имели примерно такую же величину частиц. Жигмонди и Зидентопф не нашли определенной связи между цветом рубина и величиной и количеством коллоидных частиц и считали, что окраска рубина существенно зависит от формы коллоидных частиц. Более поздние исследования окрашенных золотом стекол, производившиеся рядом авторов, подтвердили в общем развитую Зидентопфом

и Жигмонди теорию образования окраски и лишь дополнили ее в некоторых частях.

Сильверман⁶², Банкрофт⁶³, Гарнет⁶⁴, Ланге⁶⁵, исследовавшие золотые рубиновые стекла, приходят к заключению, что в закаленном бесцветном стекле золото находится в виде неустойчивых химических соединений, распадающихся при охлаждении с выделением свободного металла. Быстро охлажденный из расплава золотой рубин остается бесцветным (вернее имеет желтоватую окраску, характерную для солей золота), так как за недостатком времени не может произойти выделение металла. При повторном нагревании происходит выделение молекул золота, образующих кристаллические зародыши, а затем происходит рост кристаллов.

Благодаря применению более точных способов определения величины частиц, а также благодаря применению других методов исследования, удалось установить прямую связь между величиной частиц и окраской рубиновых стекол. В част-

ности, Ланге⁶⁵, на основании измерений депolarизации света стеклами и водными растворами, окрашенными в красные и синие цвета, пришел к заключению, что лишь величина частиц определяет окраску золотого рубина. Печеночные стекла имеют частицы не менее 56 мк диаметром, а диаметр частиц в прозрачных рубиновых стеклах значительно меньше.

Из исследования кри-вых спектрального поглощения золотого рубина, произведенного Лонгом⁶⁷, следует, что при наводке в условиях, благоприятных для образования большого количества мелких кристаллических частиц (низкая температура и большая продолжительность наводки), получаются красные рубиновые стекла с малым пропусканием в фиолетовой части спектра. С повышением температуры наводки пропускание в красной части спектра сильно уменьшается, а в синей изменяется сравнительно мало. В условиях, благоприятных для образования малого количества крупных кристаллов (высокая температура и малая продолжительность наводки), получаются стекла с относительно большим пропусканием синих и фиолетовых лучей и незначительным для красных. Такое стекло в проходящем свете будет синее, а в отраженном бурое — печеночное.

Типичная кривая спектрального поглощения золотого рубина, приведена на рис. 76. В отличие от медного и селенового руби-

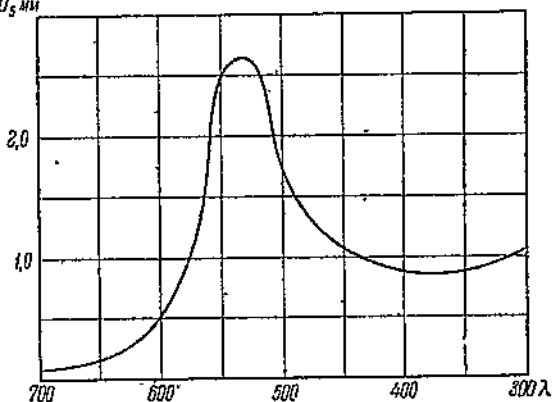


Рис. 76. Типичная спектральная кривая оптической плотности золотого рубина.

нов золотой рубин обладает довольно малым поглощением не только в фиолетовой, но и в ультрафиолетовой части спектра.

Для технических целей, в качестве светофильтра, золотой рубин почти не находит применения, главным образом из-за пропуска, кроме красных, также синих и фиолетовых лучей. Золотой рубин, по сравнению с другими рубинами, является стеклом дорогим, но имеет наиболее красивую окраску, изменяющуюся от светлорозовой до темнопурпуровой. Он идет главным образом для изготовления художественных изделий, а также для изготовления трубок и дровов для стеклодувных работ, так как в отличие от других рубинов он не теряет цвета при обработке на пламени горелки стеклодува. В производстве золотой рубин менее капризен, чем другие. Почти на любом составе стекла, при надлежаще выбранном режиме наводки, можно получить рубин с его характерной кривой поглощения.

Влияние состава стекла на окраску сказывается в общем таким же образом, как и при окраске другими коллоидными металлами (Cu, Ag). Главное значение имеет не химический состав, а обуславливаемый им характер изменения вязкости в интервале, близком к температуре размягчения стекла. „Короткие“ стекла, резко изменяющие вязкость, наводятся быстро, но и быстро становятся печеночными. „Длинные“ стекла, лишь постепенно изменяющие свою вязкость в интервале размягчения, наводятся более медленно, но имеют преимущество в отношении большого постоянства окраски при случайных колебаниях в режиме наводки и обладают меньшей склонностью к образованию печенки.

На практике применяют обычно составы, содержащие большое количество свинца, так на них можно получить более интенсивную окраску с меньшим количеством золота, составляющего главную стоимость рубина. Свинцовые составы растворяют значительно большие количества золота и более полно выделяют его в виде коллоида при наводке. Свинцовые стекла обладают рядом преимуществ при изготовлении накладных художественных изделий. При наружном накладе такого рубина изделие облагораживается, приобретая высокий блеск за счет тонкого слоя накладного стекла с большим показателем преломления. В случае применения свинцовых составов сокращается также время наводки, которое для золотого рубина вообще весьма длительно и составляет в некоторых случаях несколько суток. Благодаря более низкой температуре размягчения, а следовательно и наводки, уменьшается опасность деформации изделий при наводке, так как бессвинцовое стекло, служащее основой для наклада, имеет более высокую температуру размягчения. Для золотого рубина со сплошной (в массе) окраской применяют мало свинцовые (20—30% Pb)-калиево-натриевые составы, часто содержащие некоторое количество борной кислоты, и более простые кальциево-натриевые или натриево-калиевые составы.

Количество золота можно варьировать в весьма широких пределах. Для толстостенных изделий (5—10 мм), особенно если имеется возможность подвергать их продолжительной наводке,

достаточно 0,008—0,010% металлического золота (8—10 г на 100 кг стекла). В более тонких слоях такое стекло будет розовым. Для получения рубина со сплошной окраской при толщине стекла около 2 мм следует брать 0,020—0,030% золота для бессвинцовых составов и 0,015—0,020% для сильно свинцовых. Для накладных стекол с высоким содержанием свинца количество золота колеблется от 0,010 до 0,100% в зависимости от требуемой интенсивности окраски и толщины наклада.

В шихту золотого рубина вводят, как правило, еще от 0,2 до 2,0% олова в виде любой соли или окисла, благодаря чему облегчается наводка и воспроизводимость одной и той же окраски рубина. Оловянная кислота в золотом рубине, как и в других окрашенных коллоидами стеклах, играет, повидимому, роль защитных коллоидов в водных коллоидных растворах (кассиев пурпур), создавая условия для медленного и равномерного роста частиц металла, и предохраняет рубин от быстрого изменения окраски при наводке. Белланг⁶⁸ сообщает, например, что весьма мягкое свинцовое стекло с золотом, очень чувствительное к изменению условий наводки, при введении достаточного количества окиси олова становилось более устойчивым. Стекло подвергалось различным температурным режимам, и окраска неизменно получалась рубиново-красная. Согласно Беллангу, оловянная кислота дает возможность получать рубиновое стекло при значительно меньшем количестве золота.

Чтобы получить более красный цвет рубина, без фиолетового оттенка, в свинцовые составы прибавляют иногда небольшие количества азотнокислого серебра. Коллоидное серебро сильно поглощает фиолетовые лучи, окрашивая стекло в желтый цвет. Если было взято не чистое золото, а сплав его с серебром, то получившийся при растворении его в царской водке белый осадок хлористого серебра не отфильтровывают (см. стр. 210), а напротив, при отмеривании золота для шихты раствор взбалтывают, чтобы захватить и серебро. Следует заметить, однако, что с введением серебра в шихту надо соблюдать умеренность, так как уже небольшой избыток его может вызвать опалесценцию стекла (см. стр. 189). Более надежна добавка вместо серебра окиси сурьмы (0,2—2,0%), которая, благодаря образованию сурьмянокислого свинца, также окрашивает свинцовые стекла в слабо желтый цвет.

Для усиления пурпурового цвета, с целью получения еще более фиолетового оттенка рубина, в шихту прибавляют 0,4—0,5% чистой перекиси марганца или соответствующее количество перманганата.

При приготовлении шихты отмеренным количеством раствора золота в царской водке (приготовление см. „соединения золота“, стр. 210) поливают в фарфоровой посуде часть отвешенного для шихты песка, чтобы получилась густая кашица, прибавляют сюда же все количество назначенного для шихты мышьяка и часть окиси олова или оловянной соли и хорошо перетирают все вместе, а затем после высушивания смеси ее тщательно смешивают с остальной шихтой.

Для восстановления хлористого золота до металла прибавления в шихту восстановителей не требуется, так как при температуре

варки соединение золота распадается с выделением металлического золота. Напротив, как правило, в шихту вводят селитру, количество которой в богатых свинцом составах достигает 10—15%, что имеет целью предотвратить наблюдаемое иногда в таких стеклах восстановление силикатов свинца до металла. Окислительное пламя при варке также не препятствует окраске золотого рубина.

Ниже мы приводим два состава золотого рубина, дающие хорошие результаты:

I. Свинцовый золотой рубин для наклада и изготовления цапф

Шихта на 100 кг стекла в кг

Рассчитанный состав
стекла в %

Песок—44,0
Бура—3,5
Сурик—44,0
Поташ—11,0
Селитра калиевая—4,5
Окись олова—1,0
Окись сурьмы—0,4
Мышьяк—0,25
Золото—0,010—0,100.

SiO_2 —44,00
 B_2O_3 —1,28
 PbO —42,90
 K_2O —9,60
 Na_2O —0,57
 SnO_2 —1,00
 Sb_2O_3 —0,40
 As_2O_3 —0,25
 Au —0,010—0,100

II. Бессвинцовый золотой рубин, окрашенный в массу

Шихта на 100 кг стекла в кг

Рассчитанный состав
стекла в %

Песок—74,0
Бура—5,0
Мел—10,0
Поташ—13,5
Сода—11,0
Окись олова—0,6
Мышьяк—0,2
Золото—0,020—0,030

SiO_2 —74,0
 B_2O_3 —2,2
 CaO —5,6
 K_2O —9,2
 Na_2O —8,2
 SnO_2 —0,6
 As_2O_3 —0,2
 Au —0,020—0,030

Для окраски золотом можно применять и простые кальциево-натриевые составы, например типа Фурко, добавляя в шихту только олово и раствор золота. Золотой рубин требует возможно более высокой температуры варки, так как золото вообще плохо растворяется в стекле и при недостаточно высокой температуре выпадает на дно горшка в виде мельчайших шариков. Такие крупинки золота можно найти на дне горшков из-под рубина, особенно если в шихту было введено много золота и варился бессвинцовый состав.

Чем больше в шихте сурика и чем выше температура варки, тем большее количество золота может растворить стекло и тем более интенсивной можно получить окраску. Температура варки сказывается и на цвете стекла. При хорошем ходе печи цвет получается чистый и яркий; сваренный при низкой температуре рубин имеет коричневый оттенок и склонен к образованию печенки.

Так как золотой рубин дорог, то его плавят обычно в небольших количествах, для чего употребляют тигли вместимостью 20—40 кг стекла. Необходимо позаботиться о том, чтобы тигель стоял в наиболее горячем месте печи и не слишком низко. Рубин требует

многократного бурления деревом. Для получения хорошего рубина полезна также многократная переплавка. После таких переплавок и окраска наводится легче и цвет получается более ровный. При свинцовых составах переплавка и бурление устраняют также свильность стекла. Для переплавки сваренное стекло вычерпывают на воду, подсушивают и снова засыпают в тот же тигель при высокой температуре печи. Под конец варки, перед стужкой, особенно важно иметь в печи высокую температуру, иначе рубин будет неудачный.

Проба рубина, взятая на железку во время варки, имеет обычно желтоватую окраску. Если пробу подогреть у устья печи до размягчения, то она должна краситься в яркий красный цвет. Неудачный рубин можно исправить новой переплавкой при высокой температуре. Если после выработки в тигле остается стекло, то его разделяют на цапфы или же вычерпывают на воду и сохраняют до следующей варки.

При разделке рубина изделия имеют желтоватую, розовую или желто-красную окраску, а полное развитие окраски получает лишь при отжиге. При малом количестве золота в стекле окраска наводится очень медленно и поддерживать температуру в печи для отжига приходится иногда до двух суток и более. Более красный цвет рубина получается при продолжительной наводке на низкой температуре. С повышением температуры наводки окраска появляется быстрее, но при этом уменьшается пропускание красных лучей, и цвет получается более фиолетовым. При слишком высокой температуре наводки, особенно если температура непостоянна, а изменяется скачками от низкой к высокой и обратно, рубин становится печеночным и просвечивает синим цветом. Изменение спектрального поглощения золотого рубина (кальциево-натриевый состав) в зависимости от условий наводки показано на рис. 77.

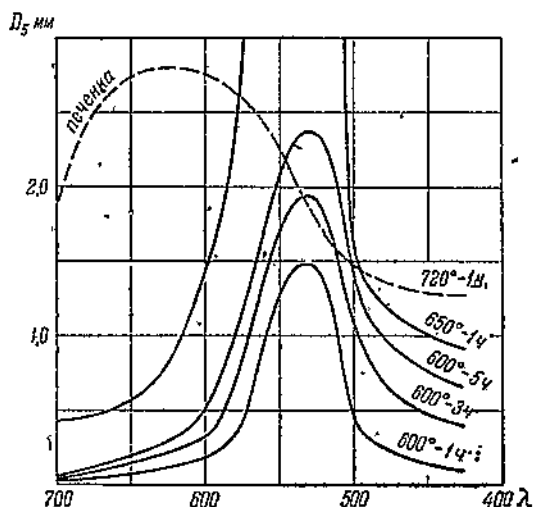


Рис. 77. Изменение спектральной кривой оптической плотности золотого рубина, в зависимости от условий наводки.

2. Окраска медью (медный рубин)

Красная окраска в стекле, содержащем восстановленную медь, возникает вполне аналогично окраске золотого рубина. Стекло, содержащее медь и сплавленное в восстановительных условиях,

при быстром охлаждении оказывается обычно бесцветным, а красное окрашивание появляется лишь при вторичном нагревании до температур близких к размягчению. При продолжительном нагревании стекло начинает опалесцировать и на просвет оказывается синим, а в отраженном свете имеет бурую — печеночную окраску. Образование печенки и сходство ряда оптических свойств золотого и медного рубина указывает на аналогию их природы.

Жигмонди⁶⁹ показал, что медный рубин и водный коллоидный раствор металлической меди имеют одинаковые спектры поглощения. Медный рубин имеет полосу поглощения около $\lambda = 550$ м μ . Полоса поглощения раствора несколько шире и ее максимум сдвинут к красной части спектра ($\lambda = 590$ м μ). Это показывает, что в водном коллоидном растворе меди частицы собраны в хлопьевидные комплексы.

Рентгенографическое исследование, произведенное Риделем и Цшиммером⁷⁰, установило с несомненностью кристаллизацию из стекла металлической меди, выделившейся согласно представлениям Таммана о кристаллизации переохлажденных растворов. Ультрамикроскопическое исследование Векерле⁴⁵ образцов медного рубина, наведенных при различных температурах, также показало, что изменение окраски обусловлено ростом выделяющихся частиц.

Вопрос о природе химического соединения меди в закаленном — неокрашенном стекле остается до настоя-

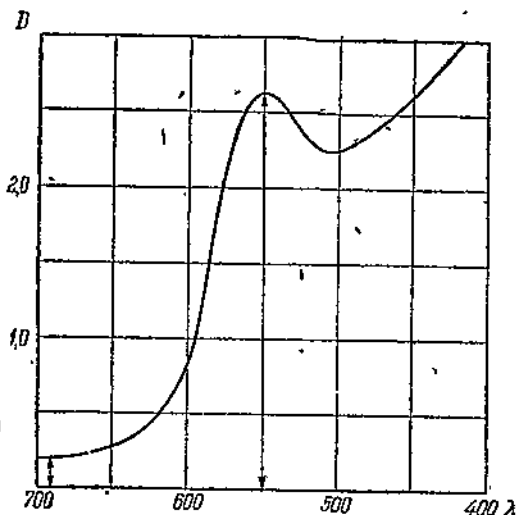


Рис. 78. Типичная спектральная кривая оптической плотности медного рубина.

щего времени неясным. Ряд исследователей, изучавших окраску стекла медью, а также медные авентуринные стекла (Оже⁷¹, Жилард и Дюбрюль⁷², Лонг⁷³), считают, что в расплавленном и резко охлажденном стекле медь находится в виде силиката закиси, устойчивого лишь при высоких температурах и распадающегося, при медленном охлаждении или при повторном нагревании, на металлическую медь и голубой силикат окиси меди. С другой стороны, произведенные в последнее время Векерле⁴⁵ химические анализы бесцветного, красного и печеночного образцов медного рубина, полученных из одного куска путем наводки, — показали, что отношение $\text{Cu}:\text{Cu}_2\text{O}$ во всех исследованных образцах остается постоянным и не изменяется при наводке.

Типичная кривая спектрального поглощения медного рубина приведена на рис. 78. На кривой имеется максимум, лежащий около $\lambda = 550$ м μ , и небольшой минимум около $\lambda = 510$ м μ . Кривая

поглощения имеет пологий характер, и плотность в красной части спектра несколько больше, чем у золотого и, особенно, чем у селенового рубина. Благодаря этому окраска медного рубина сильно зависит от толщины стекла и при увеличении ее в четыре-пять раз стекло становится почти непрозрачным. В инфракрасной части спектра медный рубин обладает малым поглощением. Ультрафиолетовые лучи поглощаются полностью.

С изменением состава стекла характер кривой спектрального поглощения практически не изменяется, в частности максимум кривой перемещается не более чем на 10 м μ . Наиболее существенное изменение кривой в зависимости от состава, концентрации красителя, а также от условий наводки заключается в изменении относительной плотности в красной и сине-зеленой частях спектра и в изменении абсолютной величины поглощения (подъем кривой).

Медный рубин, в противоположность золотому, находит малое применение для изготовления художественных изделий, главным образом благодаря своей малой прозрачности и трудности получения слабой окраски. Применяется медный рубин преимущественно для изготовления различного рода красных светофильтров, как-то: сигнальных стекол для железнодорожного и водного транспорта, для цветного освещения, для освещения фотокомнат и пр.

Для светофильтров качество окраски рубина тем выше, чем больше он пропускает красных лучей и чем сильнее поглощает синие и зеленые лучи. Так как кривая поглощения медного рубина весьма постоянна, то качество его может быть охарактеризовано отношением плотностей в максимуме и в минимуме пропускания, в частности отношением
$$\frac{D_{\lambda=550 \text{ м}\mu}}{D_{\lambda=690 \text{ м}\mu}}$$
 (см. рис. 78). Чем больше это отношение, тем выше качество рубина—как светофильтра.

Медный рубин, имеющий при требуемой толщине плотность в максимуме ($\lambda=550 \text{ м}\mu$) больше двух и обладающий возможно меньшей плотностью в красной части спектра ($D_{\lambda=690} < 0,3$) удовлетворяет этим требованиям.

Благодаря большой красящей силе коллоидной меди и трудности получения слабой окраски, медный рубин сравнительно редко применяется для изготовления изделий со сплошной (в массе) окраской и служит, главным образом, как накладное стекло, причем толщина наклада составляет около 0,1—0,2 мм.

Ниже мы рассмотрим влияние на окраску медного рубина главных факторов—состава стекла, условий наводки и концентрации меди.

Влияние состава стекла изучал Вильямс⁷⁴, который в лабораторной печи сплавил большое количество стекол, содержащих окислы SiO_2 , PbO , CaO , K_2O , Na_2O и различные концентрации меди и восстановителя. Быстро охлажденные образцы подвергались наводке при различных температурах и различном времени выдерживания. Измерение цвета образцов не производилось, и окраска оценивалась визуально. Полученные результаты качественного характера привели к следующим общим выводам.

На окраску медного рубина большое влияние оказывает вяз-

кость стекла: жидкие, легкоплавкие стекла наводятся быстро, но склонны давать коричневую и темную окраску и печенку. Вязкие стекла наводятся медленно, но дают хорошую красную окраску.

Для получения вязких стекол с хорошей окраской необходимо высокое содержание кремнекислоты. Склонность таких стекол к образованию цветных полос и свилей может быть уменьшена добавкой небольших количеств окиси свинца.

Хорошие рубиновые стекла получены на составах типа среднего флинта (45% PbO) и твердых известково-калиевых составах с высоким содержанием SiO_2 ($76-79\%$) и низким содержанием CaO ($5-8\%$). Наилучшие, хорошо прозрачные рубины получены на свинцово-кальциево-калиевых составах (CaO $3-6\%$, PbO $6-13\%$), содержащих от 69 до 75% SiO_2 .

Изучение влияния окислов B_2O_3 , PbO , ZnO , CaO , MgO , K_2O и Na_2O на спектральное поглощение медного рубина было проведено в ГОИ под нашим руководством Букариновой и Кефели⁷⁵.

Стекла, содержащие небольшие количества закиси меди ($0,10-0,33\%$) и переменное количество олова и винного камня, варились в тиглях в нефтяной печи и затем резко охлаждались. Образцы наводились в течение 30 минут при различных температурах, после чего измерялось поглощение. Оказалось, что величина отношения $\frac{D_{\lambda=550 \text{ м}\mu}}{D_{\lambda=690 \text{ м}\mu}}$

при надлежащих количествах закиси меди и восстановителя, на любом составе стекла может быть получена достаточно высокая. Влияние состава сказывается, главным образом, на интервале температур наводки, а также на пределах концентраций красителя и восстановителя, причем для некоторых составов интервалы эти очень узки.

Натриевое боросиликатное стекло состава $\text{SiO}_2-65\%$, $\text{B}_2\text{O}_3-20\%$, $\text{Na}_2\text{O}-15\%$ в больших интервалах температур наводки давало хорошую рубиновую окраску ($\frac{D_{\lambda=550 \text{ м}\mu}}{D_{\lambda=690 \text{ м}\mu}} \geq 20$) и не имело склонности к образованию печенки.

Натриево-кальциевое и натриево-кальциево-магниевое стекла получались среднего качества. Все калиевые стекла оказались хуже натриевых, хотя на отдельных образцах (кальциевые и свинцовые стекла) была получена и хорошая окраска.

Цинковые стекла оказались мало пригодными для получения рубина, так как обладали малой прозрачностью в красной части спектра и легко давали печенки.

Боросиликатные стекла с малым содержанием щелочей ($5-10\%$) имели очень большую склонность к образованию печенки.

Тугоплавкие стекла с большой вязкостью, как и слишком легкоплавкие (60% PbO), содержали обычно большое количество свилей, и окраска в них распределялась весьма неравномерно.

Нами совместно с Кожиным было проведено также исследование⁷⁶ о влиянии небольших добавок ($1-3\%$) борного ангидрида, окиси свинца и окиси калия к стеклу типа Фурко на спектральное поглощение рубина. Оказалось, что частичная замена натрия калием, а также добавка калия к стеклу Фурко резко ухудшили качество

рубина за счет сильного увеличения плотности в красной части спектра. Частичная замена SiO_2 на B_2O_3 и CaO на PbO , а также добавка этих окислов несколько улучшили качество рубина.

Из приведенного выше обзора о влиянии состава стекла на качество медного рубина следует, что наиболее пригодными являются кислые стекла с достаточно высоким содержанием кремнекислоты, невысоким содержанием окиси кальция и умеренным содержанием окиси натрия.

Для устойчивости окраски стекол, окрашиваемых коллоидными красителями, в частности медного рубина, большое значение имеет изменение вязкости в интервале, близком к размягчению стекла. Стекла, медленно меняющие свою вязкость, наводятся постепенно и удобны для производства, напротив — окраска „коротких“ стекол изменяется скачкообразно, и для производства они мало пригодны.

В прежнее время для изготовления медного рубина применяли почти исключительно свинцовые составы, в которых содержание окиси свинца было иногда очень высоким. В последнее время применяют, главным образом, кальциевые составы (5—10% CaO), содержащие обычно небольшие количества свинца (5—10%) и борный ангидрид (0,5—3%). Подобные составы рекомендуют, в частности, Лехер⁷⁷ и Меве⁷⁸, собравший 12 рецептов медного рубина, применяемых на богемских заводах.

Обычные известково-натриевые составы, например типа Фурко, являются вполне пригодными для изготовления как сплошного, так и накладного медного рубина среднего качества. В частности Чернятинский стекольный завод НКПС варит медный рубин для сигнальных целей из одного боя стекла Фурко, добавляя к нему лишь закись меди, окись олова и древесные опилки.

В шихту медного рубина всегда входит олово в виде металла или какого-либо соединения. Без олова не удастся получить удовлетворительного медного рубина. Олово играет роль защитного коллоида, препятствуя образованию слишком больших частиц и уменьшая склонность медного рубина к образованию печенки.

Влияние условий наводки на спектральное поглощение медного рубина было весьма детально исследовано Риделем и Цшиммером⁷⁹ для известково-натриевого стекла состава SiO_2 —75%, CaO —10%, Na_2O —15%. Указанные авторы ограничились концентрациями меди, при которых путем закалки еще можно было получить бесцветное стекло (до 0,26% Cu). В качестве восстановителей в шихту вводились олово в порошок и винный камень. Наводка образцов производилась на различные температуры при времени выдерживания от 5 до 40 минут. Авторы показали, что изменение окраски рубина при наводке обусловлено, главным образом, уменьшением пропускания в синей и зеленой части спектра, так как пропускание в красной части спектра изменяется мало. Для количественной характеристики изменения окраски рубина определялся коэффициент пропускания для зеленых (λ —550 м μ) и красных (λ —690 м μ) лучей.

Изменение коэффициента пропускания (λ —550 м μ и λ —690 м μ) в зависимости от температуры наводки показано на рис. 79. Кри-

вые, как и следовало ожидать, имеют вид, подобный кривым скорости кристаллизации переохлажденных растворов в зависимости от температуры, и резко выраженный минимум (соответствующий максимуму скорости кристаллизации), приходящийся для стекла

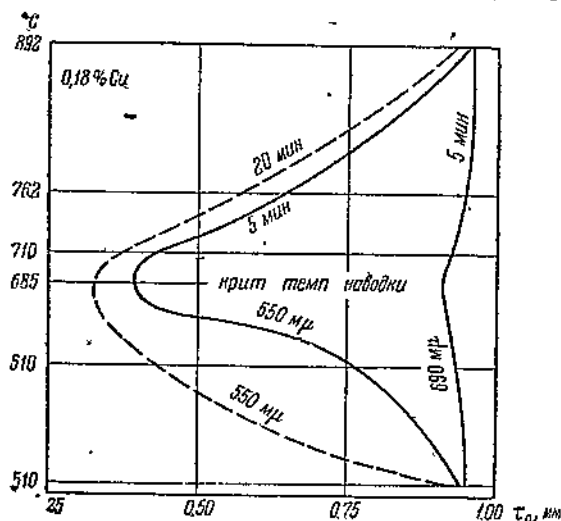


Рис. 79. Изменение коэффициента пропускания ($\lambda = 550$ мμ и $\lambda = 690$ мμ) медного рубина, в зависимости от температуры наводки ⁷⁰.

раска рубина, при близкой к критической температуре наводки, достигается за 5 минут, и дальнейшее увеличение времени наводки практически не изменяет поглощения. При более низких температурах наводки время имеет

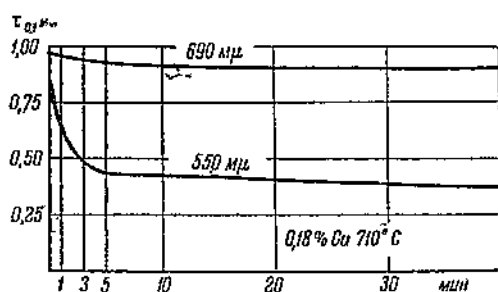


Рис. 80. Изменение коэффициента пропускания ($\lambda = 550$ мμ и $\lambda = 690$ мμ) медного рубина, в зависимости от времени наводки ⁷⁰.

данного состава на температуру наводки 685°. Эту температуру наводки, при которой стекло приобретает в определенное время наиболее темную окраску, т. е. имеет минимум пропускания для лучей 550 мμ, указанные авторы называют „критической температурой наводки“ медного рубина.

При увеличении времени наводки температурная кривая коэффициента пропускания несколько выпрямляется, хотя время наводки для медного рубина имеет небольшое значение. Как видно из рис. 80, почти максимальная окраска достигается за 5 минут, и дальнейшее увеличение времени наводки практически не изменяет поглощения. При более низких температурах наводки время имеет большее значение, и максимальная окраска достигается не так скоро (см. рис. 79).

Данные Риделя и Цшиммера о том, что при наводке рубина главное значение имеет температура наводки, а не продолжительность ее, согласуются с данными, полученными Вильямсом ⁷⁴, Векерле ⁴⁵, а также с результатами наших исследований ⁷⁶.

При наводке стекла, наряду с настоящей рубиновой окраской, при низких и слишком высоких температурах наводки появляются также промежуточные, серые, серо-зеленые или красновато-серые окраски. Чтобы выяснить, не вызваны ли эти окраски действием одного восстановителя, Риделем и Цшиммером было сплавлено

стекло, содержащее олово и винный камень, без меди и стекло с добавкой ничтожного количества меди (0,02% Cu). Первое стекло оставалось бесцветным при всех температурах наводки, тогда как второе при 710° наводилось за 5 минут до серо-зеленого цвета. Это показывает, что серые тона, иногда появляющиеся при наводках рубина, обусловлены коллоидально растворенной медью. В литературе приводится описание подобных окрасок для водных растворов коллоидального золота.

Появление серой окраски в медном рубине весьма нежелательно, так как благодаря этому понижается пропускание стеклом красных лучей. Проведенное нами исследование показало, что серые и серо-зеленые тона вызваны образованием грубо дисперсных коллоидных частиц меди, которые образуются главным образом при слишком высокой температуре наводки, превышающей критическую температуру наводки. Образование таких частиц происходит часто во время формования из стекла изделий, особенно если при этом изделия подвергаются неоднократному выгреванию.

В производственных условиях выбор температуры наводки имеет большое значение, и необходим точный контроль ее. Допустимые колебания температуры наводки сильно зависят от положения выбранной температуры относительно критической температуры наводки. Наиболее благоприятны с этой точки зрения те области температур, где кривая зависимости коэффициента пропускания имеет пологий характер. Согласно Риделю и Цшиммеру, для стекла состава SiO_2 — 75%, CaO — 10%, Na_2O — 15%, окраска которых должна навеситься во время формования изделий, наиболее благоприятная область температур наводки 660—735° (см. рис. 79). Набор стекла следует, поэтому, сначала закалить до 660° и затем подогреть. По тем же соображениям изделия, которые должны наводиться во время их отжига, следует выдерживать при температуре не выше 600°.

Влияние концентрации меди в пределах 0,12—0,26% на спектральное поглощение рубина изучалось Риделем и Цшиммером в указанной уже выше работе⁷⁰. Качественное описание полученных Риделем и Цшиммером окрасок медного рубина при различных

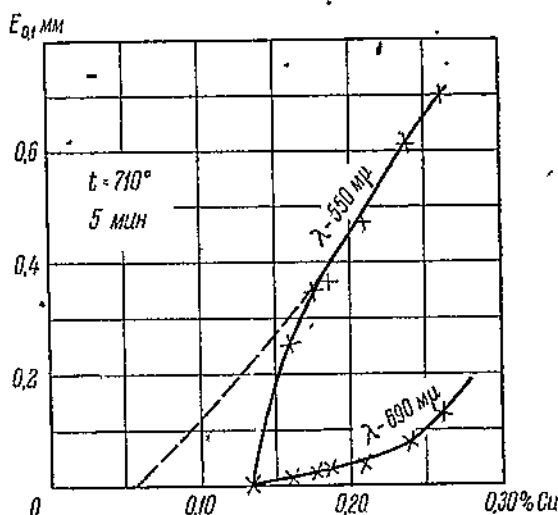


Рис. 81. Изменение показателя поглощения ($\lambda = 550 \text{ м}\mu$ и $\lambda = 690 \text{ м}\mu$) медного рубина, в зависимости от содержания меди⁷⁰.

Качественное описание окраски медных рубиновых стекол, содержащих 0,117—0,261% меди при толщине стекла = 1 мм²⁰

Тем- пература % Cu	0,117	0,11	0,134	0,161	0,177	0,19	0,210	0,239	0,261
510°	16 час. светло- красная	20 мин. бесцветная, 40 мин. розовая	5—10 мин. бесцветная, 20—40 мин. розовая	5—10 мин. бесцветная, 20—40 мин. красноватая	5—10 мин. зеленовато- серая, 20— 40 мин. кра- снато-ко- ричневая	5—10 мин. зеленовато- серая, 20— 40 мин. кра- снато-ко- ричневая	10 мин. коричневая, 20—40 мин. красновато- коричневая	5—10 мин. коричнева- тая, 20— 40 мин. кра- снато-ко- ричневая	5—10 мин. серо- красная
610°	5—10 мин. розовая, 20 минут розовая	5 мин. розовая, 10 мин. розовая	5 мин. розовая, 10—20 мин. розовая						
710°	5 мин. бесцветная, 10—20 мин. желтоватая	5—10 мин. бесцветная, 20 мин. желтоватая	5 мин. жел- тая, 10 мин. желтая с красным, 20 мин. крас- ная с желтым						
* 762°	5 мин. бесцветная, 10—20 мин. желтоватая	5 мин. бесцветная, 10—20 мин. желтоватая	5—20 мин. желтовато- серая	5—20 мин. желтовато- серая с красным					
892°		20 мин. желтовато- серая	20 мин. желтовато- серая	5 мин. желтоватая, 20 мин. желтовато- серая	Серовато-желто-зеленая			5—20 мин. серо-зеленая	5—20 мин. красно- коричневая

Область рубина

Время наводки 5—20 минут

концентрациях меди и различных условиях наводки приведено в таблице 10.

Влияние содержания меди на изменение показателя поглощения для $\lambda = 550$ м μ и $\lambda = 690$ м μ показано на рис. 81 (сплошные линии). Стекло с 0,13% меди практически не изменялось при наводке и осталось бесцветным. Как видно из рис. 81, плотность в зеленой и красной части спектра с изменением концентрации меди изменяется непропорционально: по мере увеличения содержания меди в рубине плотность в красной части увеличивается быстрее, чем в зеленой, благодаря чему качество рубина постепенно ухудшается.

В таблице 11 приведены рассчитанные нами данные (по цифровому материалу Риделя и Цшиммера), показывающие для различного содержания меди в стекле:

1) величину отношения $\frac{D_{\lambda=550 \text{ м}\mu}}{D_{\lambda=690 \text{ м}\mu}}$, характеризующую качество окраски;

2) толщину стекла, для которой плотность в зеленой части спектра полностью наведенного рубина будет удовлетворять требованиям сигнального стекла $D = 2,5$ и

3) плотность в красной части спектра для той же толщины стекла.

Т а б л и ц а 11

Изменение спектральных характеристик медного рубина при изменении содержания меди в стекле (рассчитано по данным Риделя и Цшиммера¹⁰⁾)

Содержание Cu в рубине %	$\frac{D_{\lambda=550}}{D_{\lambda=690}}$	Толщина стекла в мм. при $D_{\lambda=550} = 2,5$	$D_{\lambda=690}$ при $D_{\lambda=550} = 2,5$
0,134	1,4	—	—
0,161	14,0	1,0	0,18
0,177	12,6	0,71	0,20
0,186	11,8	0,70	0,22
0,210	13,3	0,53	0,20
0,239	7,8	0,41	0,32
0,261	5,3	0,36	0,47

Из таблицы следует, что рубин с достаточно высоким отношением $\frac{D_{\lambda=550 \text{ м}\mu}}{D_{\lambda=690 \text{ м}\mu}}$ может быть получен лишь при содержании меди не выше 0,21%. При дальнейшем увеличении концентрации меди качество рубина резко снижается, и стекла с 0,239% и 0,261% Cu ни при какой толщине не будут удовлетворять требованиям на сигнальное стекло (т. е. требованию $D_{\lambda=550} \geq 2,5$; $D_{\lambda=690} \leq 0,30$).

Из графы „толщина стекла“ (табл. 11) видно, что ни одна из концентраций, выбранных Риделем и Цшиммером, непригодна для получения накладного сигнального стекла. Стекло же со сплошной окраской может быть получено достаточно высокого качества при содержании меди от 0,16 до 0,21% и при толщине от 0,53 мм и выше.

Из многочисленных опытных варок медного рубина, проводившихся в ГОИ, также следует, что медный рубин на разных составах может быть получен высокого качества лишь при содержании меди не выше 0,20—0,22% (при условии полного восстановления). Нижний предел концентрации меди в рубине лежит, однако, ниже, чем 0,16%. При достаточно сильном восстановлении из стекла, содержащего 0,07% Cu, еще получается хороший рубин при толщине ~ 10 мм. Следует полагать, поэтому, что при малых абсолютных количествах восстановителя, которые вводились Риделем и Цшиммером в стекла с содержанием меди менее 0,16%, последняя частично окислилась. На основании полученных нами данных, кривая зависимости коэффициента пропускания $\lambda = 550$ мμ от концентрации меди примет вид, показанный на рис. 81 пунктиром.

Ввиду невозможности использовать данные Риделя и Цшиммера о концентрации меди для изготовления накладного медного рубина, нами совместно с Кожиным было проведено исследование зависимости спектрального поглощения медного рубина от концентрации меди при содержании ее до 2%⁷⁶. Состав стекла был взят типа Фурко (SiO₂ — 73,5%, CaO — 10,5%, Na₂O — 16,0%). Медь вводилась в виде окиси, причем содержание ее изменялось от 0,125 до 2%. Восстановителем служило только металлическое олово в концентрациях от 0,25 до 2%. Варки производились в опытной печи с нефтяным отоплением и из каждого стекла выдувался тонкостенный шар, диаметром $\cong 20$ см, осколки которого после соответствующей наводки измерялись на спектрофотометре. Критическая температура наводки для данного состава стекла лежала около 625°. Отдельные образцы стекол оценивались по величине

отношения $\frac{D_{\lambda} - 536 \text{ мμ}}{D_{\lambda} - 692 \text{ мμ}}$, показывающей качество рубиновой окраски, и по показателю поглощения $E_{\lambda} 692 \text{ мμ}$ для толщины в 0,1 мм, характеризующей интенсивность окраски.¹

В результате исследования оказалось, что при больших концентрациях меди, путем наводки при температурах близких к критической, медный рубин может быть получен весьма высокого качества ($\frac{D_{\lambda} - 536 \text{ мμ}}{D_{\lambda} - 692 \text{ мμ}} > 30$, сравнительно с данными табл. 11). Качество рубиновой окраски повышается по мере увеличения концентрации меди до содержания Cu = 1,0—1,5%, а затем начинает падать. Чрезмерно большое количество восстановителя по отношению к количеству меди также неблагоприятно сказывается на качестве окраски рубина. Интенсивность окраски всегда увеличивается с увеличением содержания меди при условии достаточно полного ее восстановления.

На основании исследования спектрального поглощения медного рубина в зависимости от концентрации меди следуют важные для практики выводы:

¹ Эти длины волн выбраны ради удобства измерений, плотности для них незначительно отличаются от плотностей $D_{\lambda} - 550 \text{ мμ}$ и $D_{\lambda} - 69 \text{ мμ}$, см. рис. 78.

1. Показатель поглощения E_λ — 550 мμ (интенсивность окраски) чрезвычайно быстро возрастает с увеличением концентрации меди в стекле при условии достаточного ее восстановления.

2. Показатель поглощения E_λ — 690 мμ также возрастает с увеличением концентрации меди, причем при малых концентрациях нарастание идет быстро, а затем замедляется.

3. Благодаря различному ходу кривых E_λ — 550 мμ и E_λ — 690 мμ в зависимости от содержания меди, рубин хорошего качества ($\frac{D_\lambda - 550 \text{ мμ}}{D_\lambda - 690 \text{ мμ}} > 10$) можно получить лишь при концентрации меди в стекле меньше 0,22% или же больше 0,50%.

4. При относительно высоких концентрациях меди 1,0—1,5% рубин получается значительно более высокого качества, чем при малых (0,10—0,22%).

5. При увеличении концентрации меди сверх 2% и сильном ее восстановлении качество рубина начинает резко ухудшаться. При таких высоких концентрациях меди можно получить рубин высокого качества лишь при неполном восстановлении.

На практике выбор концентрации меди для рубина может изменяться в весьма широких пределах и зависит: 1) от толщины слоя рубина (сплошной, накладной), 2) от метода выработки (прессовка, выдувание) и 3) от режима наводки. Для изготовления рубина со сплошной окраской можно применять концентрации меди от 0,07 до 0,22%, причем чем больше толщина изделий, тем меньше требуются концентрации меди. При этих концентрациях меди окраска обычно не появляется во время формования изделий и, следовательно, требуется дополнительная наводка, которая должна производиться при температурах, не превышающих критическую температуру наводки стекла выбранного состава. При температурах, близких к критической, окраска полностью может быть наведена за 5—30 минут, причем чем меньше содержание меди, тем больше времени необходимо для полной наводки. При понижении температуры наводки продолжительность ее также удлиняется. При слишком высоких температурах наводки качество рубина ухудшается вследствие образования грубо дисперсных коллоидных частиц. Следует заметить, что варка рубина с весьма малыми концентрациями меди требует особенного внимания, так как малые количества меди особенно легко окисляются, в случае же избыточного восстановления легко получается добавочная коричневая сульфидная окраска.

При производстве прессованных изделий возможно изготовление сплошного рубина и с большими концентрациями меди (0,5—0,8%), так как в процессе их изготовления не производится повторных разогреваний набора стекла, как это требуется при изготовлении выдувных изделий. Изделие, быстро остывающее при прессовании, не успевает навестись, а при последующем отжиге время и температуру устанавливают таким образом, чтобы изделие только приобрело нужную окраску (неполная наводка). На этом принципе основано изготовление прессованных изделий,

у которых окрашена только утолщенная часть (автомобильные сигналы „стоп“). Концентрация меди должна быть подобрана таким образом, чтобы во время прессования и последующего отжига происходила наводка более медленно остывающей утолщенной части, а более тонкие части оставались бесцветными.

Изготовление рубина для накладки более просто, так как приходится применять большие концентрации меди (1,0—2,0%), и окраску, кроме режима наводки, можно регулировать еще и толщиной накладки. При требуемых для накладного стекла концентрациях меди окраска появляется уже во время формования изделий и может быть затем усилена последующей наводкой при отжиге.

В производстве листового накладного рубинового стекла (ручной холявный способ) не представляется возможным вводить дополнительный процесс наводки, и нужная окраска должна наводиться во время формования холявы и в правильной (разводной) печи. Наиболее подходящая для такого стекла концентрация меди составляет 1,5—2,0%.

Следует заметить, что аналитические определения содержания меди в рубине часто значительно отличаются от расчетных. Объясняется это тем, что часть меди улетучивается во время варки; это можно заметить по окраске пламени печи в зеленый цвет при засыпках шихты и бурлении. Часть меди осаждается в виде металла на дне горшка и в старых горшках из-под рубина всегда находят слитки сплава олова с медью, весящие часто более 10 кг.

Относительно образования печеночного стекла при наводке часто указывают на то, что печенка образуется при слишком высоком содержании меди в стекле и сильном ее восстановлении. По нашим исследованиям, а также по исследованиям Векерле⁴³ печенка образуется при любых концентрациях меди, если увеличить продолжительность наводки. При повышении температуры наводки печенка образуется скорее.

Приведем две простые шихты медного рубина:

I. Медный рубин для изделий со сплошной окраской

Шихта на 100 кг стекла	Рассчитанный состав стекла в %
Песок — 73,5	SiO ₂ — 73,5
Мел — 18,0	CaO — 10,0
Сода — 27,4	Na ₂ O — 16,0
Окись олова — 0,30	SnO ₂ — 0,3
Закись меди — 0,23	Cu — 0,2
Древесные опилки — 0,50	

II. Медный рубин для накладки

Шихта на 100 кг стекла	Рассчитанный состав стекла в %
Песок — 72,0	SiO ₂ — 72,0
Бура — 5,0	B ₂ O ₃ — 1,8
Сурик — 3,0	PbO — 2,9
Мел — 9,0	CaO — 5,0
Сода — 26,0	Na ₂ O — 16,0
Оловянные опилки — 1,0	SnO ₂ — 1,3
Закись меди — 1,8	Cu — 1,5

Медь в шихту лучше вводить в виде закиси, чем в виде окиси, так как последняя труднее восстанавливается. Олово лучше всего вводить в виде металлического; за неимением металлического можно взять окись (SnO) или оловянную соль (SnCl₂·2H₂O), а в крайнем случае двуокись олова (SnO₂). Если берется метал-

лическое олово, то другой восстановитель можно не добавлять или ограничиться его минимальным количеством. Добавка восстановителя должна быть наибольшей при двуокиси олова. Лучшим восстановителем является винный камень, и он обычно фигурирует во всех рецептах медного рубина. Древесные опилки вызывают сильное вспенивание стекла. В качестве осветителя можно применять лишь поваренную соль (0,5—1%), которая уменьшает также вспенивание стекла. Лучше однако обходиться без добавки соли, тем более, что медный рубин вообще осветляется очень хорошо.

Лучшая окраска рубина получается при варке в горячо идущей печи. Стекло, сплавленное в холодной печи, легко образует печенку. Рубин для наклада варят обычно в малых горшках или тиглях (60—100 кг), так как одного тигля достаточно для наклада нескольких больших горшков белого стекла. Тигель или горшок с рубином должен находиться в наиболее горячем месте печи. Атмосфера печи лучше всего слабо восстановительная или нейтральная.

Медь вообще очень плохо распределяется в сплаве, и при тонком слое накладного рубина особенно бывает заметна неравномерность окраски и цветные полосы. В прежние время медный рубин плавил потому в два приема. Сплавляли рубин из пихты, бурили, вычерпывали на воду и переплавляли снова, производя 2—3 раза бурление. Окраска при таком способе получается весьма равномерной, даже при тонком накладе. Следует заметить, что многократное бурление способствует окислению меди, благодаря чему в старых рецептах рекомендуется введение больших количеств ее. Теперь рубин стремятся получить за одну варку.

За ходом варки следят по пробам. Проба, взятая на железку, должна быть бесцветной или лучше слегка желтоватой. При варке сплошного рубина с малым количеством меди (0,07—0,20%) пробу обычно не удается окрасить путем подогревания ее до размягчения у устья печи. Закаленная проба рубина для наклада в утолщенных местах обычно окрашена в красный цвет. При подогревании она должна быстро краситься в чистый красный цвет. Если при содержании меди 1% проба с трудом окрашивается при подогревании, и цвет ее получается светлый, то значит медь окислилась. Если же проба с самого начала сильно окрашена, а при подогревании дает печенку, то восстановителя было взято много. При варке рубина со сплошной окраской при избытке восстановителя закаленная проба бывает окрашена в коричневый цвет (сульфидная окраска). При избытке восстановителя рубин можно исправить бурлением, иногда многократным — до вспенивания стекломассы. При недостатке восстановителя рубин исправляют добавкой восстановителя. Для добавки смешивают оловянные опилки или окись олова с винным камнем или древесными опилками; смесь засыпают в горшок и тотчас умеренно бурлят.

О ходе процесса окисления (бурление) или восстановления (добавка восстановителя) судят по пробе взятой после опадания пены. При следующих варках рубина следует увеличить или уменьшить содержание в шихте восстановителя, чтобы не пришлось

снова прибегать к исправлению рубина во время варки. Установленное количество восстановителя для данной печи и режима варки в общем является довольно постоянным и исправлять рубин при варке приходится редко.

При разделке накладного рубина лучше производить набор на небольшую баночку из белого стекла, а поверх рубинового слоя снова накладывать белое стекло. В результате рубиновый слой оказывается защищенным от внешних воздействий и при выборе состава рубина не приходится считаться с его химической стойкостью. При наводке такое стекло также ведет себя лучше, так как рубиновый слой не подвергается воздействию газов в печи отжига.

При разделке медного рубина следует избегать многократных наборов стекла и вообще подогревания набора до высокой температуры, так как в этих случаях, благодаря образования крупных частиц коллоида, окраска получается темной за счет увеличения поглощения в красной части спектра. При наводке изделий во время отжига следует придерживаться указаний, изложенных выше.

3. Окраска селеном и сернистым кадмием (селеновый рубин и кадмиевое желтое стекло)

Способ получения селенового рубина¹ разработан сравнительно недавно, и производство его началось в Америке лишь около 30 лет тому назад. Он получается при введении в шихту селена и сернистого кадмия или иных соединений кадмия, с добавкой серы и селена. Как и при других коллоидных красителях, быстро охлажденное стекло оказывается бесцветным или слабо окрашенным, а полная окраска достигается путем наводки. Окраска селенового рубина весьма чистая и яркая, что обусловлено большим пропусканием в красной части спектра и крутым ходом кривой спектрального поглощения. Изменяя относительное содержание селена и сернистого кадмия в шихте, можно получить цвета от желтого и оранжевого до красного и темнокрасного.

В 1932 году Руксбай⁶⁰ на основании рентгенографических и ультрамикроскопических исследований предложил хорошо обоснованную теорию окраски селенового рубина. Сравнение рентгенограмм ряда селеново-кадмиевых стекол с рентгенограммами сернистого кадмия, а также с рентгенограммами твердых растворов сернистого и селенистого кадмия, применяемых в качестве красных и оранжевых живописных красок, показало, что в селеновом рубине имеются кристаллические частицы, дающие спектры, анало-

¹ Название селеновый рубин привилось на практике, хотя в действительности окраска его вызвана не селеном, а соединением серы, селена и кадмия. Неудачное название обусловлено тем, что до последнего времени явления, наблюдаемые при окраске стекла элементарным селеном (розовали) и селенидами (красно-коричневая окраска), переносились автоматически и на окраски, получаемые при введении селена вместе с сернистым кадмием.

гичные спектрам твердых растворов $\text{CdS} \cdot \text{CdSe}$. На основании рентгенограмм удалось приблизительно установить и состав коллоидных частиц в рубинах различной окраски:

Стекло	Цвет стекла	Процентный состав коллоидных частиц	
		CdS	CdSe
A	Желтый	100	0
B	Оранжевый	75	25
C	Красный	40	60
D	Насыщенный рубиновый	10	90

Хотя приведенные в таблице цифры Руксбай рассматривает как ориентировочные, все же они показывают, что с переходом окраски—от желтой через оранжевую в красную содержание селенида кадмия в твердом растворе повышается.

Путем микроскопического исследования различных образцов Руксбай показал, что рубины, сильно различающиеся по окраске, могут содержать частицы приблизительно одинаковой величины и, обратно; рубины одинаковой окраски могут иметь коллоидные частицы, значительно отличающиеся по размеру. На этом основании он приходит к выводу, что окраска селенового рубина объясняется главным образом собственным цветом коллоидных частиц, обусловленному их составом (отношение $\text{CdS} : \text{CdSe}$ в твердом растворе), а не размером частиц. Возможно, однако, что промежуточные цвета (желтый, оранжевый), наблюдаемые при наводке, зависят лишь от укрупнения частиц, так как в этих начальных стадиях не удалось получить данных о составе частиц ввиду незначительного количества выделившейся кристаллической фазы. При дальнейшем исследовании оказалось, что рубины можно разделить на два класса.

Стекла первого класса характеризуются тем, что окраска их практически не зависит от условий наводки. Эти стекла при наводке быстро приобретают окраску, которая дальше почти не изменяется. Рентгеновский анализ показывает отсутствие в них доступных измерению изменений в составе частиц. По химическому анализу стекла этого типа содержали больше кадмия, чем это необходимо для полного связывания имеющихся в стекле серы и селена ($\text{Cd} — 0,62\%$; $\text{Se} — 0,05\%$; $\text{S} — 0,09\%$).

Стекла второго класса характеризуются значительной зависимостью окраски от условий наводки. Образчик, наведенный до красного цвета, при повторном нагревании на более низкую температуру изменил окраску на оранжевую. Изменению окраски соответствует и изменение состава выделившихся коллоидных частиц. В оранжевом образце преобладает сульфид кадмия, в красном — селенид. По химическому анализу образец рубина второго класса

содержал кадмий в количестве, недостаточном для связывания всего имеющегося селена и серы ($\text{Cd}—0,31\%$; $\text{Se}—0,34\%$; $\text{S}—0,12\%$).

Руксбай считает, что при избытке серы и селена (второй класс рубина) атомам кадмия предоставляется выбор между селеном и серой и поэтому относительные количества их в частице могут изменяться с температурой наводки, вызывая этим изменение окраски стекла. Если же кадмий содержится в избыточном количестве (первый класс рубина), то атомы кадмия не имеют выбора, и отношение содержания сульфида к селениду в выделившихся частицах не зависит от температуры наводки. В этом случае окраска стекла будет постоянной.

После опытов Руксбая, Бигелоу и Зильверман⁷⁹ также провели рентгенографическое исследование селено-рубиновых стекол, которое подтвердило выводы Руксбая, что окраска обусловлена выделением твердого раствора сульфида и селенида кадмия.

Иную точку зрения на причину окраски селенового рубина высказывает Даувальтер⁸⁰ на основании исследования кристаллов красителя, искусственно выращенных в стекле до сравнительно крупных размеров ($0,1—0,2$ мк). Выводы Даувальтера сводятся к следующему.

Красный и желтый краситель CdSe и CdS выделяются не в виде смешанных кристаллов, как это следует по теории Руксбая, а порознь в виде отдельных чисто желтых и чисто красных кристаллов, чаще с более поздним выделением CdS . При варке рубина образуется сначала соединение $\text{CdS} + n\text{Se} = \text{CdS} \cdot \text{Se}_n$, которое далее разлагается, в зависимости от условий, или на $\text{CdS} + n\text{Se}$ или на $\text{CdSe} + \text{S} + (n-1)\text{Se}$. Цвет стекла обусловлен собственной окраской и количественным соотношением выделившихся ультрамикроскопических кристаллов и не зависит от степени их дисперсности.

Теория Даувальтера встречает, однако, ряд возражений. Укажем лишь на наиболее существенное. Даувальтер, конечно, прав, считая, что смещение двух красителей—желтого (CdS) и красного (CdSe)—может дать оранжевый цвет, но только не с таким характером кривых поглощения, как у селено-кадмиевых стекол. Невозможно подобрать две какие-либо кривые поглощения (в данном случае кривая поглощения CdS и кривая поглощения CdSe), которые в различных количественных соотношениях (закон Ламберта-Бера) дали бы „семейство“ кривых, получаемых в действительности для этих стекол (рис. 82). Такое изменение кривых поглощения селено-кадмиевых стекол, по мере изменения относительной концентрации красящих компонентов, может быть объяснено лишь непрерывным изменением состава самого красящего вещества, т. е., как это следует по теории Руксбая, образованием непрерывного ряда смешанных кристаллов типа $\text{CdS} \cdot \text{CdSe}$.

Вопрос о состоянии красителя в бесцветном закаленном селеновом рубине и о его выделении при наводке интересовал ряд исследователей. Ланге⁶⁵ исследовал поляризацию света стеклом, представлявшим крайний член ряда селено-кадмиевых стекол и со-

державшем лишь один сернистый кадмий (сульфидно-кадмиевое желтое стекло). В противоположность обычным коллоидным растворам свет конуса Тиндаля у сульфидно-кадмиевого стекла оказался весьма слабо поляризованным и был обусловлен не коллоидными частицами, а являлся светом флюоресценции. Ланге приходит к выводу, что природа окраски стекла не коллоидная.

Сукшторф⁸¹ исследовал изменение конуса Тиндаля в сульфидно-кадмиевом стекле в зависимости от температуры наводки, причем, применяя метод фильтров с дополнительной окраской (способ Pringsheim'a), он разделял световой конус, обусловленный флюоресценцией от светового конуса, вызванного рассеянием света коллоидными частицами. Сукшторф приходит к выводу, что сульфид кадмия сначала растворяется в стекле, не окрашивая его. При наводке происходит выделение CdS в молекулярно-дисперсном состоянии, причем с повышением температуры наводки растет концентрация выделившегося CdS . Интенсивность желтой окраски увеличивается с повышением температуры наводки. В этих желтых стеклах наблюдается лишь световой конус флюоресценции. Выше некоторой температуры стекло оказывается пересыщенным выделившимся сернистым кадмием, и начинается процесс кристаллизации последнего, сопровождаемый появлением настоящего эффекта Тиндаля и образованием печенки. Таким образом, согласно Сукшторфу, желтая окраска сульфидно-кадмиевого стекла не является коллоидной, а коллоидные частицы содержат лишь опалесцирующие и печеночные образцы.

Для выяснения природы окраски сульфидно-кадмиевого стекла и селенового рубина нами было проведено исследование кривых спектрального поглощения этих стекол, а также и детальное химическое исследование их. По разработанной аналитиком ГОИ Цехомской П. А. методике химического анализа удалось не только определять малые количества кадмия, селена и серы, но также установить количества серы и селена, связанные в стекле с кадмием. При разложении стекла слабой плавиковой кислотой оказалось возможным количественно отделить сульфид и селенид кадмия от других сульфидов и селенидов, находящихся в стекле.

Анализы цинк-калий-натриевого стекла, сплавленного с сульфидом кадмия и селеном, показали, что в закаленных бесцветных образцах нет ни сульфида, ни селенида кадмия, а весь Se^{2-} и S^{2-} связаны, повидимому, с цинком. В наведенных образцах определен

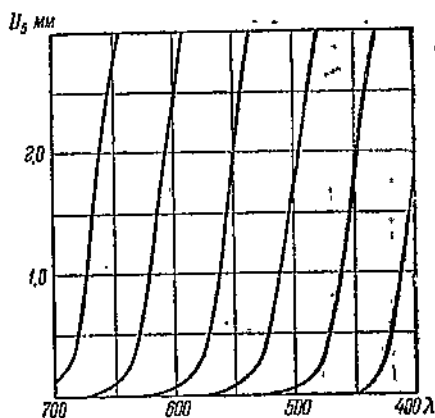


Рис. 82. Типичные кривые оптической плотности селенового рубина, получаемые при различных отношениях $Se:CdS$ в стекле.

как сульфид, так и селенид кадмия, количество которых увеличивается по мере увеличения интенсивности окраски.

Если в стекле содержится избыток кадмия, то при увеличении температуры наводки кривая поглощения рубина становится круче и перемещается к красному концу спектра (первый класс рубина по Руксбаю). При слишком высокой температуре начинается образование печенки, что сказывается в резком увеличении поглощения в красной части спектра (рис. 83). Такое изменение кривых поглощения при наводке, как показывают анализы, связано как с увеличением содержания количества $\text{CdS} \cdot \text{CdSe}$ в стекле, так и с увеличением отношения $\text{CdSe} : \text{CdS}$.

При недостатке в стекле кадмия и избытке S^{2-} и Se^{2-} окраска при наводке получается сначала красная, а затем переходит в желтую (второй класс рубина, по Руксбаю). Для такого изменения не

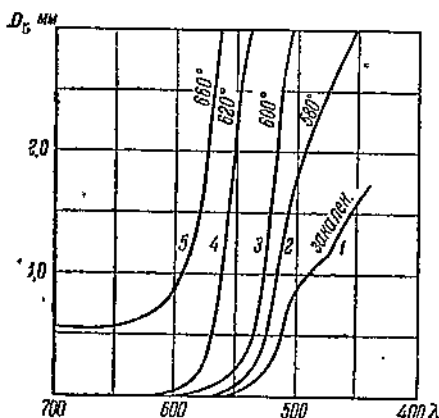


Рис. 83. Типичное изменение при наводке спектральной кривой оптической плотности селенового рубина, содержащего избыток кадмия.

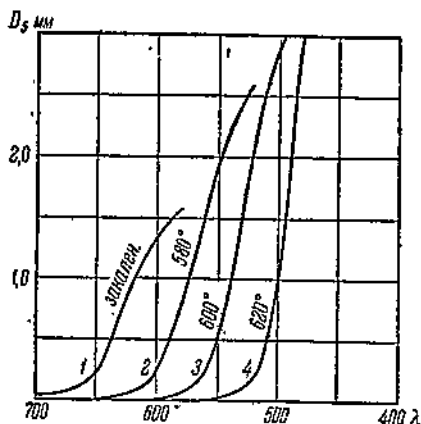


Рис. 84. Типичное изменение при наводке спектральной кривой оптической плотности селенового рубина, содержащего недостаток кадмия.

требуется, однако, понижать температуру наводки, как это делал Руксбай. В стеклах этого типа пожелтение наступает как при увеличении общей продолжительности, так и при повышении температуры наводки. По мере повышения температуры наводки кривая, как и в стеклах первого класса становится круче, но перемещается к фиолетовому концу спектра (рис. 84). Анализы показывают, что при этом увеличивается также количество образовавшегося $\text{CdS} \cdot \text{CdSe}$, но отношение $\text{CdSe} : \text{CdS}$ уменьшается. Сера и селен не меняются друг с другом местами. Вначале происходит нормальный процесс образования красного красителя $\text{CdS} \cdot \text{CdSe}$ с преобладанием CdSe . По мере израсходования имеющегося в стекле Se^{2-} точнее (ZnSe) состав выделившегося смешанного кристалла изменяется в сторону увеличения содержания в нем CdS и, таким образом, здесь мы имеем дело с равновесием (раствор — смешанный кристалл), подчиняющимся всем правилам поведения таких систем.

Некоторые образцы наших стекол содержали недостаточное

для связывания всех имеющихся в стекле S'' и Se'' и все же не меняли цвета (красный) при увеличении времени наводки или изменяли его в сторону большего покраснения. Анализ показал, что в таком стекле содержится очень мало сульфидной серы по сравнению с количеством селена ($S'' = 0,03\%$, $Se'' = 0,25\%$, $Cd = 0,20\%$) и, следовательно, при наводке запас серы исчерпывался скорее, чем селена, после чего цвет стекла не изменялся.

Увеличение крутизны кривых поглощения при наводке обусловлено увеличением количества выделившегося красителя. Это можно видеть из рис. 85, где показано изменение поглощения стекла, содержащего только сернистый кадмий. Ввиду отсутствия селена изменение поглощения по мере повышения температуры наводки здесь может происходить лишь благодаря увеличению количества образовавшегося CdS , а также благодаря укрупнению частиц. Из рисунка видно, что каждая последующая кривая может быть получена из предыдущей путем умножения значений ординат на некоторое число (закон Бэра). Небольшие отступления от этой закономерности объясняются, по-видимому, влиянием размера частиц коллоида.

Стекла, содержащие лишь кадмий и селен и не содержащие серы, не изменяют при наводке своей начальной очень слабой желтоватой окраски, в них не обнаружено также и селенида кадмия.

Векерле⁴⁵ сообщает, что ему удалось получить селеновый рубин при помощи только селенида кадмия. Такие стекла были также получены нами при введении в шихту только углекислого кадмия и селена. Стекла с более интенсивной окраской, вплоть до яркокрасных печеночных, нам удалось получить при введении в шихту тех же компонентов и угля. Анализы показали, однако, что во всех этих стеклах содержится, хотя бы в незначительных количествах, сульфидная сера, образовавшаяся благодаря восстановлению неизбежно присутствующих в материалах шихты сернистых солей.

Кривые показателя поглощения трех таких стекол, полученных из шихт с добавкой лишь углекислого кадмия и селена, показаны на рис. 86. Как видно из диаграмм, кривые поглощения стекол, содержащих по анализу малое количество S'' , весьма пологи (А и Б); по мере повышения температуры наводки показатель поглощения несколько увеличивается, что указывает на увеличение концентрации образовавшегося в стекле красителя $CdS \cdot CdSe$ (закон Бэра). С повышением температуры наводки кривая значительно смещается к красному концу спектра, т. е. состав красителя изменяется при

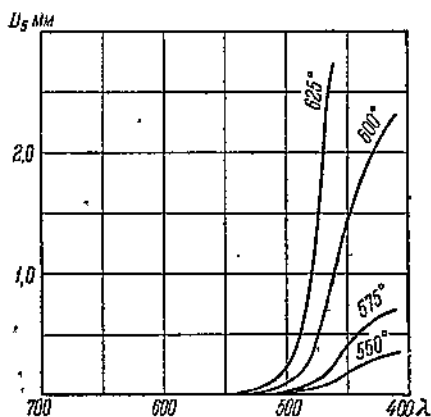


Рис. 85. Изменение при наводке спектральной кривой оптической плотности стекла, окрашенного CdS .

наводке в сторону преобладания CdSe в смешанном кристалле. С увеличением содержания в стекле сульфидной серы крутизна кривой поглощения увеличивается, и при большей концентрации S'' в стекле кривые принимают характерное для селенового рубина

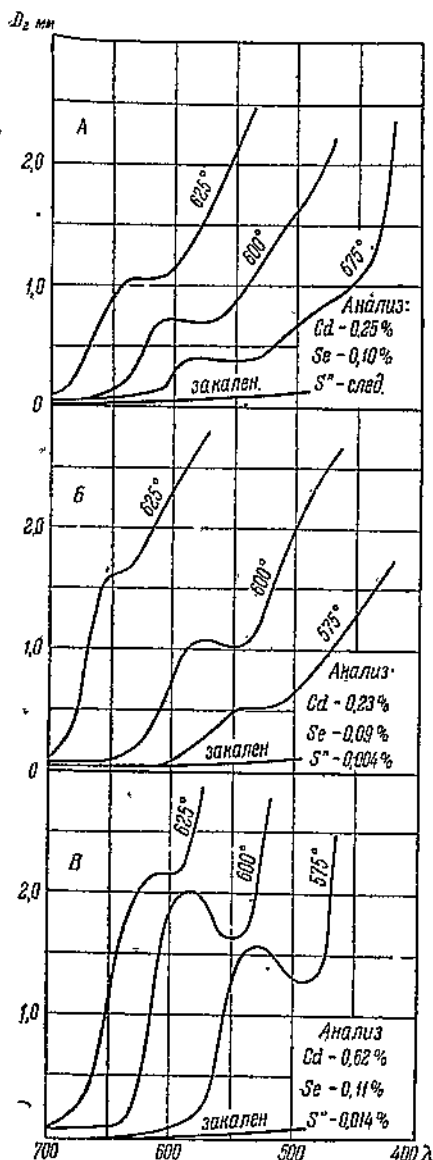
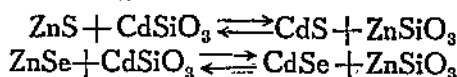


Рис. 86. Изменение при наводке спектральной кривой оптической плотности селенового рубина, содержащего различные количества кадмия, серы и селена.

крутое течение (B). Таким образом, при достаточном содержании кадмия, концентрация (количество молекул) образовавшегося в стекле красителя (CdS·CdSe) лимитируется лишь содержанием сульфидной серы. Без сульфидной серы, как показывают анализы, селенид кадмия не образуется, и стекло не окрашивается.

На основании наших исследований следует, что в расплавленном стекле, содержащем цинк, кадмий находится в виде силиката, а S'' и Se'' связаны главным образом с цинком, образуя устойчивые при высоких температурах сульфид и селенид цинка. При недостаточном восстановлении сера частично может находиться в стекле и в виде SO₂, который никакого участия в окраске не принимает. Селен, благодаря его легкой восстанавливаемости, при наличии S'' или SO₂ не может находиться в окисленном состоянии.

Сульфид и селенид цинка не окрашивают стекла, и закаленные образцы рубина бесцветны. При низких температурах сульфид и селенид цинка оказываются неустойчивыми и легко отдают S'' и Se'' кадмию:



Образующееся при наводке соединение CdS·CdSe находится в стекле в молекулярно-дисперсном состоянии и окрашивает его в желтый или красный цвет в зависимости от относительного содержания S'' и Se''. Для рубина в этой стадии наводки Руксбай, конечно, не мог установить состав красителя рентгенографическим

методом. Ланге и Сукшторф не обнаружили в таких стеклах коллоидных частиц и отметили лишь сильную флюоресценцию. При дальнейшей наводке стекло оказывается пересыщенным в отношении красителя, и последний ($\text{CdS}\cdot\text{CdSe}$) выкристаллизовывается согласно закону Таммана. При слишком продолжительной наводке, а также при большой концентрации в стекле серы, селена и кадмия образовавшиеся коллоидные частицы красителя вырастают до больших размеров, начинающих рассеивать свет, и стекло становится непрозрачным — печеночным. Наведенные сульфидно-кадмиевые стекла и селеновый рубин могут, следовательно, содержать коллоидные частицы, но могут также и не содержать их.

На роль цинка, как вещества, прочно удерживающего сульфидную серу и селен при температурах варки стекла, мы уже указывали выше (стр. 137). Кроме того наличие в стекле цинка препятствует образованию сильно окрашенных сульфида и селенида железа (стр. 137), присутствие которых очень ухудшило бы цвет селенового рубина. Поэтому понятно, что окись цинка считается необходимым компонентом селеново-рубинового стекла.

На известково-натриевых составах, не содержащих цинка, также возможно получение селенового рубина, однако поведение при варке и в процессе наводки этих стекол резко отличается от цинковых стекол. С большим трудом и обычно лишь случайно удается удержать в этих стеклах количество красителя, достаточное для окраски. Во время варки происходит сильное улетучивание сульфида и особенно селенида кадмия,

причем проба стекла, взятая в этот период, включает пузырьки, поверхность которых покрыта желтым и оранжевым налетом, что указывает на улетучивание серы и селена в виде сульфида и селенида кадмия (на цинковых стеклах такой пробы обычно не получается). При попытке ввести повышенное количество красителя, в стекле образуется масса мелких черных включений, а на дне тигля находится черный кристаллический слой, содержащий по анализу много серы и селена, а также кадмий и немного щелочей. Если удается сварить стекло без полного выгорания серы и селена, то оно, будучи даже быстро закалено, оказывается светлокрасным и практически не изменяет кривой поглощения при наводке (рис. 87).

Таким образом, в стеклах, не содержащих цинка, сера и селен уже во время варки связаны с кадмием, образуя мало растворимое в стекле и легко летучее соединение типа $\text{CdS}\cdot\text{CdSe}$. Избыток красителя не может раствориться в стекле и выкристаллизо-

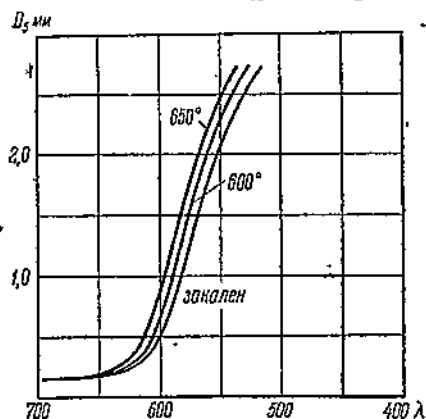


Рис. 87. Изменение при наводке спектральной кривой оптической плотности известково-натриевого селенового рубина ⁸³.

выдается в виде крупных сферолитов уже во время варки, а закаленное стекло оказывается окрашенным в красный цвет, который не изменяется при наводке, так как нового количества красителя при наводке не может образоваться. Стекла без цинка не дают при наводке печенки ввиду незначительного количества оставшегося в них красителя.

Желтые стекла, окрашенные одним сульфидом кадмия, а также оранжевые и красные стекла, окрашенные сульфидом и селенидом кадмия, находят применения для самых разнообразных целей. Кривая спектрального поглощения селенового рубина является наиболее крутой из всех известных кривых поглощения цветных стекол, что особенно важно для большинства светофильтров. Благодаря такому характеру кривой, а также малому поглощению красных лучей селеновый рубин имеет насыщенную и яркую окраску и мало изменяет свой цвет и прозрачность с изменением толщины изделий. Поэтому он является особенно пригодным для изготовления прессованных изделий, имеющих в разных частях различную толщину, например линз Френеля. Медный рубин для этих целей непригоден, так как изделия в тонких местах были бы слишком светлы, а в толстых (ребра и средняя часть линзы) — почти непрозрачны. Селеновый рубин вполне пригоден и для изготовления художественных изделий. Особенно красивы некоторые печенки селенового рубина, которые часто используются для изготовления или отделки сортовых изделий. Название „печенка“ в данном случае не соответствует действительности, так как, в отличие от глухих стекол золотого и медного рубина, имеющих действительно цвет печени, заглушенный селеновый рубин имеет яркие желтые, оранжевые и красные окраски.

Чтобы возможно проще оценивать селено-кадмиевые стекла с точки зрения их качества как светофильтра, Демкиной Л. И.⁸² предложено характеризовать их тремя величинами:

1) минимальной плотностью (соответствующей максимальной прозрачности) стекла в красной части спектра, обозначаемой через D_0 ;

2) границей пропускания, обозначаемой через $\lambda_{гр}$, соответствующей той длине волны спектра, для которой плотность равна $D_0 + 0,3$ и характеризующей цвет стекла;

3) крутизной кривой поглощения K , показывающей изменение плотности рубина на участке наиболее резкого ее увеличения; крутизна рассчитывается по формуле:

$$K = D_{\lambda_{гр}-20} - D_{\lambda_{гр}}$$

На рис. 88 показаны эти характерные для селенового рубина величины. Все они зависят от толщины стекла и рассчитываются обычно для толщины, равной 2 или 5 мм.

Для красного сигнального стекла $\lambda_{гр}$ равна, примерно, 615 мμ; D_0 должно быть возможно меньше и не превышает обычно 0,10. Значение K , напротив, должно быть возможно большим (не менее 0,5).

Кадмиевые стекла, в зависимости от содержания в них серы и селена и условий наводки, дают непрерывный ряд кривых спектрального поглощения с одинаковым характером и $\lambda_{гр}$, изменяющейся от 405 мμ до 730 мμ. Такой ряд кривых показан на рис. 82.

Благодаря большому поглощению селено-кадмиевых стекол в синей и фиолетовой части спектра, плотности здесь обычно не измеряются. Поглощение рубина при малом содержании красителя ($CdS \cdot CdSe$) показано на рис. 86. Характерным является ясно выраженный максимум, который перемещается по спектру в зависимости от содержания CdS и $CdSe$ в образовавшемся смешанном кристалле.

Ультрафиолетовые лучи сульфидно-кадмиевые стекла поглощают чрезвычайно сильно. Инфракрасные лучи эти стекла пропускают так же хорошо, как и обычные неокрашенные силикатные стекла.

О влиянии состава стекла на окраску селенового рубина в литературе приводятся лишь самые общие данные; в частности, рекомендуются составы, содержащие окись цинка и большую часть щелочей в виде окиси калия. Изучение влияния состава стекла (окислы SiO_2 , ZnO , CaO , K_2O и Na_2O) на спектральное поглощение селенового рубина было проведено нами в лаборатории стекла Ленинградского химико-технологического института⁹³. Оказалось, что известково-калиевые стекла являются совершенно непригодными для получения селенового рубина. Красители из этих стекол выгорают весьма сильно. При введении больших количеств красителя все же не удается получить красных стекол. При выработке такое стекло бесцветно или окрашено в розовый цвет (розалин), а при наводке почти не изменяет окраски. Желтые стекла могут быть получены с большой крутизной кривой поглощения, однако благодаря сильному и непостоянному выгоранию красителя они довольно капризны в производстве.

На известково-натриевых составах могут быть получены красные стекла с границей пропускания не выше 610–620 мμ и крутизной порядка 0,5 (при 2 мм толщины). Преимуществом их является большая устойчивость окраски. Уже при выработке стекло оказывается красным, и граница пропускания почти не меняется при наводке и отжиге (рис. 87). Недостатком этих стекол является высокое значение D_0 и сильное выгорание красителей, благодаря чему они весьма чувствительны к режиму варки. Лучшими являются стекла с высоким содержанием окиси кальция (15%).

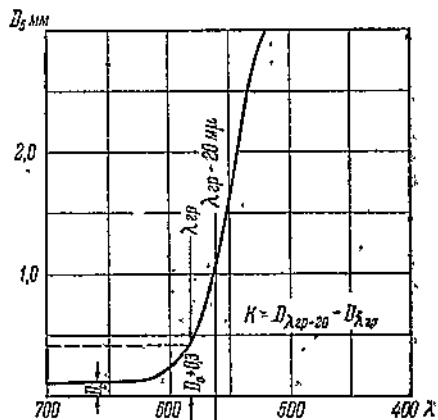


Рис. 88. Величины, характеризующие спектральную кривую оптической плотности: минимальная плотность (D_0), граница пропускания ($\lambda_{гр}$) и крутизна кривой (K)⁶².

Характерной особенностью известковых стекол как калиевых, так и натриевых является их малая растворяющая способность по отношению к сернистому и, особенно, селенистому кадмию. Как уже указывалось выше, при попытках увеличить содержание сернистого кадмия или селена уже во время варки выделяется избыток красителя, обычно на дне горшка, хотя стекло при этом не образует печенки.

Цинковые стекла оказались наиболее пригодными для получения селенового рубина. При введении в состав окиси цинка граница пропускания перемещается к красной части спектра, выгорание красителей во время варки уменьшается, а крутизна кривой сильно возрастает. Чем больше содержание в стекле окиси цинка, тем сильнее проявляется его характерное влияние — перемещение границы к красной части и увеличение крутизны кривой. С увеличением содержания окиси цинка стекла становятся более чувствительными к температуре наводки и резко изменяют крутизну и, особенно, границу пропускания уже при небольших изменениях температуры наводки.

Некоторые различия в окраске наблюдаются между цинк-калиевыми и цинк-натриевыми стеклами: граница пропускания калиевых стекол лежит ближе к красному концу спектра; крутизна кривых поглощения у натриевых стекол больше; температура наводки натриевых стекол ниже, чем у калиевых, и натриевые стекла более чувствительны к температуре наводки, чем калиевые, т. е. более резко изменяют крутизну и границу пропускания при изменении температуры наводки. Последние различия обусловлены, повидимому, более низкой температурой размягчения натриевых стекол по сравнению с калиевыми и более резким изменением их вязкости в интервале температур наводки. Склонность к образованию печенки при наводке у калиевых стекол значительно меньше.

В стеклах смешанного типа — кальциево-калиево-натриевых, кальциево-цинк-натриевых и других — проявляется в общем характерное влияние каждого окисла в зависимости от его процентного содержания. Так, например, кривые поглощения цинк-кальциево-натриевых стекол являются промежуточными между цинк-натриевыми и цинк-калиевыми, и их характер зависит от содержания окиси калия и окиси натрия. При большом содержании окиси натрия проявляется его влияние, а именно: температура наводки понижается, граница становится менее устойчивой и сильно изменяется с изменением температуры наводки, склонность к образованию печенки увеличивается. При большом содержании окиси калия, напротив, кривые имеют несколько меньшую крутизну, но граница становится более устойчивой, склонность к образованию печенки уменьшается.

Векерле ⁴⁵ также изучал влияние состава основного стекла на окраску селенового рубина и получил аналогичные результаты. Натриевые стекла без цинка удавалось получить красными, калиевые не окрашивались. Из цинковых стекол калиевые оказывались более красными, натриевые — более желтыми. При повышении содержания цинка интенсивность окраски увеличивалась, что было

обусловлено увеличением содержания селена в стекле (подтверждено анализами) при равном его содержании в шихтах. Небольшие добавки борного и фосфорного ангидрида не оказывали влияния на окраску.

Изучение влияния окиси бария и борного ангидрида на окраску селенового рубина было проведено под нашим руководством Букариновой и Кефели⁸⁴. Баритовые стекла вели себя в общем так же, как кальциевые. Они оказались пригодными для изготовления желтых, но не красных стекол. Барий-калиевые, как кальций-калиевые, стекла окрашивались обычно в розовый цвет (розалин), который не изменялся при наводке. При исследовании влияния борного ангидрида, щелочь (Na_2O) в стекле постепенно замещалась борным ангидридом таким образом, что сумма $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} = 25\%$; оказалось, что замена щелочи борным ангидридом благоприятно сказывалась на окраске и лишь при содержании $\text{B}_2\text{O}_3 = 20\%$ не удавалось получить желтых и красных стекол. Почти все эти стекла с очень высоким содержанием борного ангидрида опалесцировали или давали белую печенку. При умеренной замене щелочи борным ангидридом (до 15%) стекла становятся менее чувствительными к условиям наводки и мало изменяют окраску при повышении температуры или при увеличении времени наводки. Эти стекла особенно пригодны для изготовления оранжевых и красных фильтров типа сигнальных, хотя крутизна кривых спектрального поглощения их не очень большая. Для получения темнокрасных рубинов ($\lambda_{\text{тр}} \geq 640 \text{ м}\mu$) стекла с большим содержанием борного ангидрида (15%) непригодны. С увеличением содержания борного ангидрида увеличивается склонность стекла к образованию печенок.

Таким образом, состав стекла селенового рубина, в отличие от золотого и медного рубинов, играет весьма большую роль, так как здесь в процессе варки и наводки происходят сложные физико-химические процессы образования красителя.

Для изготовления селенового рубина применяются на практике весьма разнообразные составы, что обусловлено как различными требованиями, предъявляемыми к стеклу в отношении окраски, так и производственными моментами: условиями варки, выработки (выдувание, прессовка, охлаждение в горшке) и наводки, а также и экономическими соображениями. При выборе состава следует иметь в виду приведенные выше данные о влиянии отдельных стеклособразующих компонентов на окраску и учитывать наблюдаемую в некотором роде аддитивность зависимости окраски от состава стекла.

В таблице 12 приведен ряд составов желтых сульфидно-кадмиевых стекол и селеновых рубинов. Ниже приводим характеристику этих составов на основании сравнительных опытных варок и исследования промышленных (советских и зарубежных) образцов.

Стекла №№ 1, 2, 3 и 12 (табл. 12) довольно близки по составу и отличаются лишь содержанием борного ангидрида (от 4 до 7%) и щелочей. Все эти стекла достаточно устойчивы как в процессе варки, так и в процессе наводки, причём стекла, содержащие только натрий, дают более светлые окраски (оранжевые, светлокрасные),

Т а б л и ц а 12

Составы желтых сульфидно-кадмиевых стекол и селеновых рубинов по литературным данным и данным анализа производственных образцов (цифры округлены)

№ п/п	Образцы стекол	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	BaO	ZnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SnO ₂	P ₂ O ₅
1	Экспериментальные стекла Руксбая ⁶⁰ . . .	70,6	5,3	—	—	5,7	0,7	—	—	17,2	—	0,5
2	То же Крэка ⁸⁵ . . .	72,7	4,0	—	1,1	5,8	—	—	7,4	8,2	0,8	—
3	То же Крэка ⁸⁵ . . .	70,4	5,2	—	—	5,6	0,8	—	—	17,4	—	0,6
4	То же Кирпатрика и Робертса ⁸⁶	63,8	0,5	—	—	13,4	—	—	10,5	11,8	—	—
5	Светлокрасное, рекомендуемое Ранке для прессовки ⁸⁷	72,6	—	—	—	10,1	—	—	4,8	12,5	—	—
6	Типичный состав рубина богемских заводов по Меве ⁷⁸	68,7	0,5	—	0,5	7,5	4,0	—	7,1	11,7	—	—
7	Красное оптическое стекло зав. Шотт (анализ)	50	2	—	—	25	—	—	23	—	—	—
8	Желтое оптическое стекло зав. Шотт ¹ . . .	62,0	3,9	0,5	—	—	14,6	—	17,2	1,8	—	—
9	Красное прессовое стекло зав. Корнинг для линз Френеля и плоских фильтров ¹ . . .	66,3	13,7	0,4	—	11,1	0,3	0,2	—	7,8	0,2	—
10	Красное немецкое стекло для мелких прессовок (анализ) . . .	71,4	—	0,5	—	5,3	4,6	—	15,2	3,0	—	—
11	Красное стекло „стон“, с загр. автомашины ⁸⁸	66,7	—	1,0	—	12,0	2,1	0,2	0,5	15,5	—	2,0
12	То же, рекомендуемое Институтом стекла ⁸⁸	70,0	7,3	—	—	5,9	—	—	7,3	9,5	—	—

а стекла, содержащие также калий (№№ 2 и 12), получают более красными. Крутизна кривых поглощения, особенно калиево-натриевых стекол, не очень большая, однако они вполне удовлетворяют требованиям, предъявляемым к сигнальному стеклу. Стекла пригодны как для прессовки, так и для изготовления выдувных изделий.

Стекло № 4 с большим содержанием цинка и щелочей весьма легкоплавко и устойчиво в процессе варки (воспроизводимость окраски). На этой основе легко получают все цвета от светло-желтого до темнокрасного с крутыми кривыми спектрального поглощения. Недостатком стекла является большая чувствительность к условиям наводки, так как при малых отступлениях в температуре наводки оно сильно изменяет окраску. Это стекло более пригодно для прессовки с последующей наводкой изделий и менее

¹ Анализ ГОИ (аналитик Цехомская П. А.).

пригодно для выдувных изделий, приобретающих требуемую окраску в процессе выработки.

Стекло № 5 значительно более тугоплавко, чем предыдущее. Оно вполне пригодно для изготовления как прессованных, так и выдувных, особенно светлоокрасных изделий с хорошей кривой спектрального поглощения.

Стекла №№ 6 и 10 довольно близки по составу и свойствам, причем состав стекла № 6 более легкоплавко. Они отличаются от прочих стекол значительным содержанием кальция и обладают малой чувствительностью к условиям наводки. К условиям варки составы этих стекол более чувствительны, однако при постоянном режиме печи получаются стекла, удобные для изготовления мелких прессовок и выдувных изделий, к которым не предъявляют высоких требований в отношении кривой поглощения (крутизна, D_0). Эти стекла, особенно № 10, мало склонны к образованию печенки во время наводки. Окончательная окраска их обычно получается во время отжига изделий.

Стекла №№ 7 и 8 применяются фирмой Шотт для изготовления оптических желтых и красных стекол с хорошими характеристиками кривых спектрального поглощения; для других методов изготовления эти стекла мало пригодны.

Стекло № 9, благодаря малому содержанию щелочей и высокому содержанию борного ангидрида, обладает высокой термической и химической устойчивостью. Оно пригодно, главным образом, для изготовления путем прессовки оранжевых и светлоокрасных изделий окраска которых наводится при выработке. Крутизна кривых поглощения оранжевых и светлоокрасных стекол ($\lambda_{тр} \sim 610 \text{ м}\mu$) достаточно высокая.

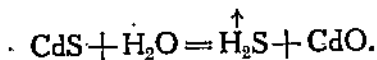
Концентрации вводимых в стекло красителей сильно варьируют и зависят от целого ряда факторов. Благодаря летучести в процессе варки соединений серы, селена и кадмия, их приходится вводить в шихту в значительно больших количествах, чем это необходимо для окраски. Количество вводимых в шихту красителей зависит от состава стекла, особенно от содержания в нем цинка, а также и от условий выработки и наводки. При необходимости получить окраску изделий во время выработки требуются обычно большие концентрации красителя, так как здесь не происходит полной наводки изделий, и часть красителя остается в стекле, не принимая участия в окраске (ZnS , ZnSe):

Данные о летучести соединений серы и селена из стекол, не содержащих кадмия, были приведены выше (стр. 137 и 142). Летучесть селена из селенового рубина исследована Крэкком⁸⁶, который нашел, что за время процесса варки улетучивается около 75% селена, введенного в шихту (составы стекол — см. табл. 12, №№ 2 и 3). Это количество не зависит от того, в какой форме селен был введен — элементарный, селенид натрия или селенид бария, но зависит от состава стекла.

Произведенные нами исследования (аналитик Цехомская П. А.)⁸⁷ показывают, что улетучивание селена и кадмия, при введении их

в шихту в виде CdS и Se , сильно зависят как от состава стекол, так и от условий варки. Из стекла, содержащего 13% ZnO и 23% щелочей, селен улетучивался от 65 до 96%, а кадмий — от 0 до 75%. Особенно сильно изменяется улетучивание серы. При окислительных условиях варки сера и селен полностью окисляются до легко летучих SO_2 и SeO_2 и в бесцветном стекле можно обнаружить лишь небольшие количества селенитов и сульфитов или даже селенатов и сульфатов. Кадмий при окислительных условиях варки полностью остается в стекле. При сильно восстановительных условиях варки, особенно при добавке восстановителей в шихту (уголь, сурьма), улетучиваемость кадмия сильно возрастает, а улетучиваемость селена и, особенно, серы сильно понижаются. Окраска стекол, сваренных в сильно восстановительных условиях, изменяется при наводке от красной к оранжевой и желтой (второй класс по Руксбау), что указывает на недостаток кадмия в стекле. При очень больших количествах S'' и Se'' , оставшихся в стекле, образуются, наряду с небольшим количеством сульфида и селенида кадмия, также (несмотря на наличие цинка) сульфид и селенид железа, благодаря которым стекло принимает бурый оттенок, а кривая спектрального поглощения становится пологой (см. стр. 138 и 141). При нормальных условиях варки селенового рубина, т.е. при слабо восстановительном пламени печи и малом содержании или при отсутствии в шихте восстановителей, кадмий улетучивается незначительно, улетучивание селена составляет 70—80%, а сера оказывается наиболее непостоянным компонентом, и именно изменение ее содержания обуславливает главным образом непостоянство окраски рубина.

Значительные потери серы и селена при варке происходят, по-видимому, путем непосредственной возгонки элементарного селена, вводимого в шихту, и вследствие окисления селена и серы кислородом из атмосферы печи и кислородом, содержащимся в шихте. Влага шихты также разлагает во время варки сернистый кадмий по уравнению:



Из данных химического анализа следует, что сера и селен улетучиваются, во всяком случае, не в виде сульфида и селенида кадмия.

Потеря серы и селена происходит главным образом во время засыпок и провара шихты, когда выделяющаяся влага и углекислота способствуют возгонке соединений серы и селена. Из проваренного стекла, не выделяющего газов, как показывают анализы, улетучивание серы и селена, даже при высоких температурах, происходит весьма медленно, лишь за счет свободной поверхности стекла. На готовое стекло сравнительно мало влияет и атмосфера печи.

В стеклах, не содержащих цинка, улетучивание красителя в значительной мере происходит также в виде сульфида и селенида кадмия, что особенно заметно при резком подъеме температуры

печи. В этом случае стекло вспенивается во всей массе и часто идет через край горшка. Охлажденная проба содержит крупные пузыри, на стенках которых сублимирован желтый, оранжевый или красный налет $\text{CdS} \cdot \text{CdSe}$.

Для выяснения зависимости между содержанием селена и сернистого кадмия и спектральным поглощением селенового рубина нами совместно с Бужинским и Демкиной была проведена большая экспериментальная работа⁸⁹. В этой работе учитывалось лишь количество красителей, введенных в шихту, без последующего определения содержания их в готовом стекле. Все опытные варки были проведены, однако, в горшках емкостью 1 т стекла при возможно полном сохранении всех условий варки (температура, атмосфера печи, время засыпок и пр.). Полученные стекла подвергались наводке при различных температурах с интервалами в 25° и затем промерялись на спектрофотометре. В результате исследования сделаны следующие основные выводы:

1) Граница пропускания $\lambda_{\text{гр}}$, обуславливающая цвет стекла, не зависит от содержания селена и сернистого кадмия, а лишь от их отношения ($\text{Se}:\text{CdS}$): чем больше это отношение, тем ближе к красному концу спектра лежит граница пропускания.

2) Крутизна кривой поглощения K не зависит от содержания селена, а только от содержания сернистого кадмия: чем выше содержание сернистого кадмия, тем больше крутизна.

Следует заметить, что все сваренные стекла принадлежали к первому классу Руксбая, т. е. при наводке изменяли свой цвет только в сторону большого покраснения. Выводы относятся к стеклам, наведенным при „оптимальной“ температуре, т. е. сравнивались между собой образцы каждой варки с наибольшей крутизной кривой поглощения, какая только могла быть получена путем наводки на различные температуры.

На рис. 89 показана зависимость между отношением $\text{Se}:\text{CdS}$ в шихте и границей пропускания $\lambda_{\text{гр}}$ для цинк-калиево-натриевого стекла, содержащего около 13% ZnO . Не приводя здесь соответствующей диаграммы зависимости крутизны кривой поглощения от содержания сернистого кадмия, укажем лишь, что зависимость эта прямолинейная, причем, например, при содержании CdS 1,5% $K=1,1$, а при 2,5% $K=2,2$.

Полученные данные вполне согласуются с приведенными выше представлениями о природе окраски селенового рубина. Так как цвет стекла зависит главным образом от химического состава красящих частиц ($\text{CdS} \cdot \text{CdSe}$), то окраска не должна зависеть от абсолютного содержания сернистого кадмия и селена в стекле, а лишь от отношения $\text{Se}:\text{CdS}$. Крутизна кривой поглощения по нашим данным лимитируется лишь содержанием серы (при избытке Cd), так как селенид кадмия самостоятельно в стекле не образуется. Опытами подтверждается, что крутизна кривой зависит лишь от количества введенного сернистого кадмия, а не селена.

Зависимости такого же порядка, как для цинк-калиево-натриевого стекла, наблюдается и для стекол иного состава. Для извест-

ово-натриевого стекла, например, кривая зависимости между отношением $\text{Se}:\text{CdS}$ и $\lambda_{\text{гр}}$ имеет характер, подобный характеру кривой на рис. 89, но она смещена к оси абсцисс на 70—100 м μ .

Таким образом, для получения рубина с крутым ходом кривой спектрального поглощения необходимо, чтобы содержание сернистого кадмия было возможно большим, количество же селена (отношение $\text{Se}:\text{CdS}$) определяется требуемым цветом ($\lambda_{\text{гр}}$) стекла, согласно кривой рис. 89. Предел для повышения содержания красителей в стекле обусловлен образованием печенки.

Концентрация красителей, при которой еще можно получить прозрачный селеновый рубин, в значительной мере зависит от метода выработки стекла. При быстром охлаждении сборки стекла (прессовка) можно избежать образования печенки в рубине с весьма высоким содержанием красителей. При медленном охла-

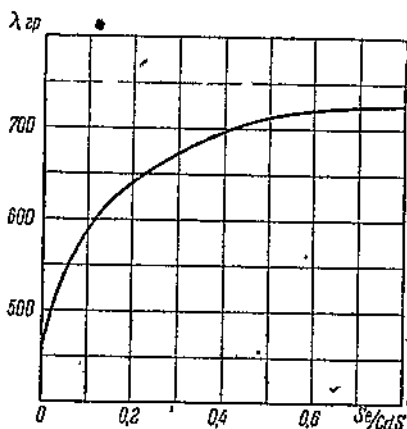


Рис. 89. Зависимость между отношением $\text{Se}:\text{CdS}$ в шихте и границей пропускания ($\lambda_{\text{гр}}$) для цинк-калиево-натриевого стекла⁸⁹.

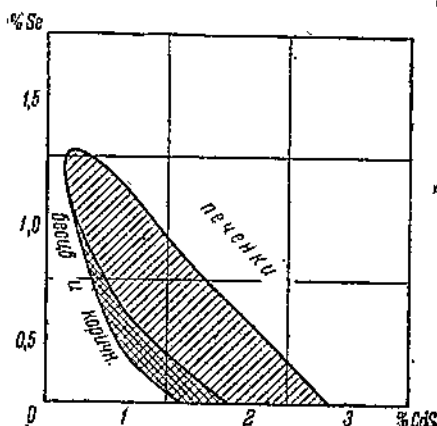


Рис. 90. Концентрации Se и CdS в шихте цинк-калиево-натриевого стекла (заштрихованное поле), при которых возможно получение прозрачных желтых, оранжевых и красных стекол⁸⁹.

ждении стекла, как например, при студке оптического стекла вместе с горшком, печенка образуется уже при сравнительно небольшом содержании красителей в рубине.

На рис. 90 заштрихованным полем показана область концентраций селена и сернистого кадмия, в шихте при которых возможно получение путем прессовки желтых, оранжевых и красных прозрачных стекол. В накрест заштрихованном поле лежат стекла, пригодные для оптического метода производства (медленная студка). При больших концентрациях красителей, даже при быстром охлаждении набора, получается печеночное стекло; при малых концентрациях сернистого кадмия стекло получается бесцветным; при малой концентрации сернистого кадмия и высоком содержании селена получают коричнево-красные стекла с пологой кривой спектрального поглощения.

Данные диаграммы рис. 90 относятся к цинк-калиево-натриевому стеклу с 13% окиси цинка. Для других составов селенового рубина концентрации красителей, при которых получают бесцветные или печеночные стекла, будут иными. В частности, на составах с более высоким содержанием окиси цинка как бесцветные, так и печеночные стекла получают при более высоких концентрациях красителей, чем это следует из рис. 90. Для известково-цинковых составов печеночный рубин получается при более низких концентрациях красителей.

Диаграммы рис. 89 и 90 относятся не только к определенному составу стекла, но и к определенному режиму варки. Цель их показать общие закономерности между содержанием красителей и окраской. Достаточно добавить в шихту небольшое количество восстановителя, как рубиновые стекла, а также и печенки будут получаться при более низком содержании сернистого кадмия, чем это следует из диаграмм, а при дальнейшей добавке восстановителя будут получаться рубины второго класса по Руксбау.

Как уже отмечалось выше, зависимость между температурой наводки и границей пропускания селенового рубина может быть различной. Граница пропускания с повышением температуры наводки может перемещаться как к красному концу спектра, так и к фиолетовому (см. рис. 83 и 84), и поведение рубина обуславливается относительным содержанием в нем кадмия, селена и серы. Крутизна кривой поглощения с повышением температуры наводки вначале всегда увеличивается, а затем, с появляющейся опалесценцией стекла (печенка), быстро падает. Таким образом, для получения рубина с заданной границей пропускания и возможно более крутой для данного состава кривой поглощения следует концентрации красителя подбирать такими, чтобы стекло при наводке на „оптимальную“ по крутизне температуру обладало требуемой $\lambda_{г.}$ Если при наводке на оптимальную температуру стекло получается, например, более красным, чем требуется, то целесообразнее уменьшить содержание селена в шихте, чем понижать температуру наводки.

Влияние времени наводки на кривую поглощения рубина сказывается в меньшей степени, чем температура. Все же с увеличением продолжительности наводки, особенно при низких температурах, граница поглощения перемещается в ту же сторону, что и при повышении температуры наводки. Крутизна кривой поглощения также увеличивается.

Поглощение селенового рубина в красной части спектра (значение D_0) ничтожно мало, и показатель поглощения не превышает здесь величины 0,001 (на 1 мм толщины). Получаемые иногда большие значения D_0 вызваны побочными причинами: 1) поглощением закиси железа, содержание которой = 0,1%, обуславливает для $\lambda = 700$ м μ плотность $D_{1\text{ мм}} = 0,03$; 2) рассеянием проходящего света при начинающейся опалесценции (начало образования печенки) рубина; в этом случае значения D_0 могут достигать значительных величин; 3) образованием сульфида и селенида

железа, происходящем при избыточном содержании серы и селена, особенно в стеклах с малым содержанием цинка или без него.

Выше уже были приведены данные о влиянии состава стекла на окраску селенового рубина, а также и составы, применяемые на практике (см. табл. 12). Ввиду сильного влияния состава стекла на окраску селенового рубина, представляется затруднительным рекомендовать определенные шихты, наиболее пригодные для тех или иных условий производства. Все же мы приведем несколько составов шихт наиболее пригодных для изготовления различного типа изделий.

I. Селеновый рубин для прессованных светофильтров с крутой кривой поглощения

Шихта на 100 кг стекла в кг	Рассчитанный состав стекла в %
Песок — 63,0	SiO ₂ — 63,0
Бура — 8,2	B ₂ O ₃ — 3,0
Окись цинка — 14,0	ZnO — 14,0
Поташ — 13,2	K ₂ O — 9,0
Сода — 13,2	Na ₂ O — 9,0
Сернистый кадмий — 1,7	CdS — 1,7
Селен — 0,8	Se — 0,8

II. Селеновый рубин для выдувных изделий, типа сигнальных

Шихта на 100 кг стекла в кг	Рассчитанный состав стекла в %
Песок — 70,0	SiO ₂ — 70,0
Бура — 15,0	B ₂ O ₃ — 5,5
Окись цинка — 6,0	ZnO — 6,0
Поташ — 10,5	K ₂ O — 7,1
Сода — 13,0	Na ₂ O — 10,0
Сернистый кадмий — 0,8	CdS — 0,8
Селен — 0,6	Se — 0,6
Вялый камень — 0,5	

III. Селеновый рубин для мелких прессовок (бусы, пуговицы и проч.)

Шихта на 100 кг стекла в кг	Рассчитанный состав стекла в %
Песок 71,0	SiO ₂ — 71,0
Бура 1,5	B ₂ O ₃ — 0,5
Окись цинка 6,0	ZnO — 6,0
Мел 5,5	CaO — 3,1
Поташ 11,7	K ₂ O — 8,0
Сода 16,5	Na ₂ O — 9,9
Сернистый кадмий 0,9	CdS — 0,9
Селен 0,7	Se — 0,7
Вялый камень 0,6	

В качестве красителей можно применять и другие соединения кадмия и селена. Иногда рекомендуют вводить в шихту селен в виде селенитов натрия, бария или цинка или в виде сульфо-селенида кадмия. Применение последнего препарата весьма целесообразно, что же касается употребления селенитов, то это не оправдывается никакими соображениями, а в шихту приходится

вводить еще и повышенные количества восстановителей. В качестве восстановителей практически наиболее пригодным оказывается винный камень. Рекомендуются некоторыми авторами в качестве защитных коллоидов добавки окиси олова, окиси сурьмы и костяной золы по нашим опытам себя не оправдывают и не вызывают благоприятных изменений в окраске стекла при наводке. Количество красителей в шихтах указано лишь примерное в расчете на получение красного стекла типа сигнального. На всех приведенных составах, при уменьшении количества селена, может быть получено оранжевое или желтое стекло. Наиболее темнокрасное стекло, вплоть до „инфракрасного“ ($\lambda \sim 720 \text{ м}\mu$) может быть получено на первом составе путем увеличения селена и повышения температуры наводки.

При изготовлении шихты селен, сернистый кадмий и винный камень следует сначала хорошо перемешать вместе и лишь затем смешать с шихтой. Добавка в шихту боя того же стекла вполне допустима в количестве 30—40% и выше; следует, однако, учитывать содержание в нем красителей и, в случае надобности, вносить соответствующие изменения в шихту.

Режим варки имеет решающее значение для качества окраски, и селеновый рубин, сваренный по одному рецепту в двух разных печах, оказывается обычно различной окраски. Часто наблюдается, что после ремонта стекловаренной печи окраска рубина резко изменяется, обычно в сторону пожелтения, а часто и полного выгорания (окисления) красителя.

Атмосфера печи во время засыпок шихты должна быть слабо восстановительная, а давление положительным. Засыпки лучше производить чаще, не давая полностью проплавляться предыдущей порции шихты. По расплавлении всей шихты стекло можно пробурлить один раз, однако можно обойтись и без этой операции, так как селеновый рубин осветляется очень хорошо и не дает мошки. Немногочисленные крупные пузыри полностью исчезают при студке стекла, особенно если она производится не слишком быстро.

Температура варки рубина зависит от степени плавкости применяемого состава и не должна быть слишком высока. Подъем температуры для осветления не требуется. Установленный режим варки изменять не следует, так как всякие изменения сильно сказываются на окраске стекла; требуемых изменений в окраске следует добиваться изменением содержания красителей и восстановителей в шихте. В случае, если изделия после соответствующей наводки имеют коричневый оттенок, что указывает обычно на недостаток в стекле серы и на избыток селена, — следует увеличить в шихте количество сернистого кадмия или, уменьшив селен, добавить восстановителя. Если окраска при наводке изделий светлеет и становится более желтой (второй класс рубина по Руксбау), то необходимо увеличить в стекле содержание кадмия, добавив в шихту, например, углекислый кадмий. Можно также уменьшить содержание восстановителей и вести варку при более нейтральной атмосфере печи. Увеличение в этом случае содержания селена

с целью получения более красного стекла дает обычно обратный результат, и стекло становится еще более желтым.

Выработка селенового рубина может производиться как отливкой и прессовкой, так и методом выдувания. Выработка рубина путем отливки или прессовки не встречает каких-либо затруднений. Такие быстро охлажденные изделия требуют однако специальной наводки, которая производится во время отжига изделий. Для получения окрашенных изделий непосредственно при прессовке следует возможно сильно пристудить наборку стекла и затем вторично подогреть его перед прессовкой. Повышая содержание красителей в шихте, можно также добиться получения окрашенного стекла во время процесса выработки, однако краситель при этом используется неполностью, и значительная часть его остается в стекле в бесцветном состоянии.

При выработке путем прессовки мелких неответственных изделий, обогреть набор для которых было бы слишком непроизводительно, предпочитают наводить их при отжиге, для чего в печи отжига поддерживают возможно более высокую температуру, а во избежание образования печенки применяют калиевые составы с малым содержанием окиси цинка и добавкой окиси кальция (состав III, стр. 184).

При изготовлении путем прессовки светофильтров с крутой кривой поглощения необходимо применять составы с большим содержанием окиси цинка и с возможно большей концентрацией красителей (состав I, стр. 184), допускающей еще изготовление прессовок без образования печенки. Такие прессовки следует подвергать специальному процессу наводки на „оптимальную“ температуру, при которой для данного содержания красителей получается наиболее крутая кривая. Эта температура определяется путем пробной наводки образцов стекла при различных температурах и лежит часто выше температуры деформации стекла. Во избежание деформации, прессовки следует укладывать на плоские плиты с подсышкой кизельгуром или отжигать в ящиках с песком. Так как такие фильтры обычно подвергаются шлифовке и полировке, то порча поверхности при наводке не имеет значения.

Изготовление выдувных изделий представляет большие трудности, особенно если окраску желательно получить без вторичной термической обработки. При выработке часто получается слоеное печеночное стекло, в котором каждый предыдущий набор отделяется от последующего слоем печенки. Происходит это лишь при высокой концентрации красителей в рубине, когда стекло вообще склонно давать печенку. При погружении баночки в горячее стекло для набора следующей порции остуженная баночка вновь разогревается и в месте соприкосновения двух слоев наводится до печенки. Такое стекло можно выработать лишь прессовкой или выдуванием небольших изделий с одного набора. Если имеется готовое белое стекло с подходящим коэффициентом расширения, то можно также набирать сначала небольшую баночку белого стекла, а на нее уже — большое количество рубина (накладное стекло с большой толщиной наклада). Для выдувания

больших изделий, требующих нескольких наборов, необходимо понизить содержание красителей в шихте, сохраняя прежде отношение $\text{Se}:\text{CdS}$. В этом случае при выработке изделий приходится перед окончательным выдуванием в форму сильно пристудить набор стекла и снова подогреть его до размягчения; можно также осторожно подогреть уже выдутые изделия. Температуру печи отжига следует держать возможно выше, лишь немного ниже температуры деформации изделий.

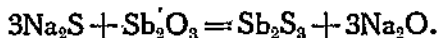
Наиболее полное представление об отклонениях в ходе нормального процесса варки селенового рубина и о необходимых изменениях в составе шихты или режиме варки может дать количественный химический анализ стекла на содержание в нем кадмия, суммарного содержания селена и сульфидной серы, а также определение кривой его спектрального поглощения. Аналитические определения могут быть произведены по методу, применяемому ГОИ⁹⁰, или по методам, предлагаемым Институтом стекла.⁹¹

Ввиду отсутствия достаточного количества цифрового материала, невозможно указать требуемое содержание кадмия, селена и сульфидной серы для различного типа селеновых рубинов и различных методов выработки. Содержание кадмия должно быть, во всяком случае, выше, чем это необходимо для связывания всего имеющегося селена и сульфидной серы. Содержание сульфидной серы обычно не превышает 0,10%. Светлокрасное стекло типа сигнального, приобретающее окраску при выдувании изделий, содержит обычно $\sim 0,10\% \text{ Se}$; $\sim 0,03\% \text{ S}''$ и кадмия $> 0,25\%$.

4. Окраска сернистой сурьмой (сурьмяный рубин)

Возможность получения темнокрасных стекол при помощи сернистой сурьмы известна сравнительно давно⁹². В последнее время эти стекла были более детально изучены Дитцелем⁹³, а затем Букариновой и Кефели⁹⁴.

Стекла, содержащие коллоидную сернистую сурьму, получают путем введения окиси сурьмы, серы и угля в шихту известково-натриевого стекла. По исследованиям Дитцеля во время варки стекла образуются сульфиды щелочей, а сернистая сурьма образуется лишь при вторичной термической обработке (наводка) по реакции:



Закаленные образцы стекла имеют желтую или коричневатую окраску, обусловленную вероятно наличием небольших количеств сульфида железа (FeS). В результате вторичной термической обработки при температуре $580-700^\circ$ появляется интенсивное красное окрашивание. Рентгенографическое исследование наведенных образцов стекла показывает наличие в них Sb_2S_3 (Дитцель).

Таким образом, процесс образования окраски сурьмяного рубина аналогичен процессу образования красителя в желтом кадмиевом стекле, в котором сульфидная сера связана первоначально с цинком, и лишь в процессе наводки образуется CdS .

По исследованиям Букариновой и Кефели, для получения сурьмяного рубина стекла, содержащие окись цинка, оказываются непригодными. Образующийся во время варки сульфид цинка является и при температурах наводки более прочным соединением, чем сернистая сурьма, поэтому последняя не образуется.

Для получения сурьмяного рубина пригодны как мягкие известково-натриевые составы ($\text{CaO} - 8\%$, $\text{Na}_2\text{O} - 18\%$), так и составы с большим содержанием извести ($\text{CaO} - 14\%$, $\text{Na}_2\text{O} - 18\%$).

Оптимальные концентрации окиси сурьмы, серы и угля в шихте следующие:

- | | |
|-------------------------------------|--|
| а) при 1,5% Sb_2O_3 | $\begin{cases} \text{серы от 0,15 до 1,50\%} \\ \text{угля от 1,25 до 0,15\%} \end{cases}$ |
| б) при 3% Sb_2O_3 | $\begin{cases} \text{серы от 0,5 до 1,50\%} \\ \text{угля от 1,50 до 0,50\%} \end{cases}$ |

Если в шихту введено большое количество серы, то для получения рубина нужно ввести мало угля, и наоборот. В случае недостаточного количества серы и угля, получаются

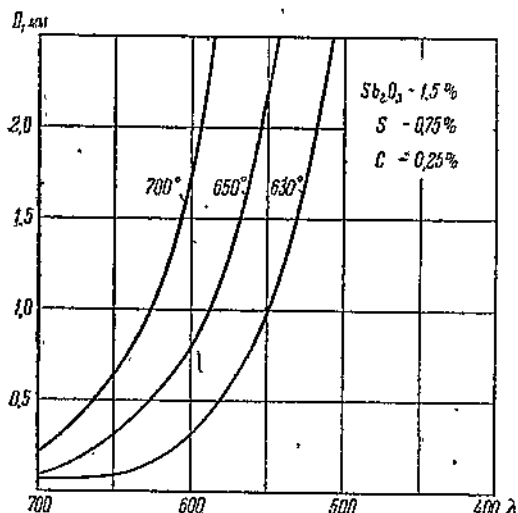


Рис. 91. Спектральные кривые оптической плотности сурьмяного рубина (состав стекла: $\text{SiO}_2 - 68\%$, $\text{CaO} - 14\%$, $\text{Na}_2\text{O} - 18\%$), введенного при различных температурах⁹⁴.

Для получения красного стекла, без последующей наводки в специальных печах, необходимо при выработке пристуживать баночку и затем слегка обогреть ее. Выдутое изделие также должно быть слегка обогрето.

Характерная кривая спектрального поглощения сурьмяного рубина, наведенного при 630° , и ее изменение при наводке на более высокие температуры показаны на рис. 91. Как видно из рисунка, кривая спектрального поглощения сурьмяного рубина более пологая, чем селенового и больше приближается к кривой поглощения медного рубина.

лишь желтые или коричневые стекла, не изменяющие окраску при наводке. При избытке серы и угля легко образуется печенка.

При малом содержании окиси сурьмы (0,5%) получаются лишь бурые и темные стекла.

Окраска сурьмяного рубина весьма интенсивна. Сурьмяный рубин пригоден, как и медный рубин, главным образом для изготовления изделий путем наклада.

Режим варки не представляет каких-либо особенностей по сравнению с медным рубином.

Сурьмяный рубин не нашел еще применения на стекольных заводах, хотя и может быть использован для изготовления как красного декоративного, так, и сигнального стекла, так как при определенной толщине наклада он удовлетворяет стандарту на светлое и темное красное сигнальное стекло.

5. Окраска серебром (желтое серебряное стекло)

Окраска стекла в желтый цвет при помощи серебра применялась главным образом в прежнее время, когда не знали окрашивания стекла сернистым кадмием.

Существует два метода окрашивания стекла серебром: введением соединений серебра в шихту и способ цементации, называемый часто протравным способом, когда поверхность изделий из обычного белого стекла покрывается смесью из глины или охры с добавкой серебряной

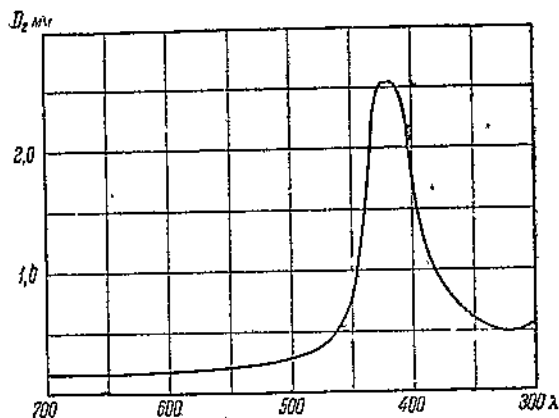


Рис. 92. Типичная спектральная кривая оптической плотности стекла, окрашенного коллоидным серебром.

соли; после прокаливании и удаления слоя охры изделие оказывается окрашенным в желтый цвет. Первый способ аналогичен получению золотого или медного рубина, но, в отличие от них, оказывается капризным и в настоящее время почти не применяется. Окраска путем цементации, напротив, получается легко и надежно. Этот способ применяется и в настоящее время, особенно в специальных случаях, когда необходимо получить желтую окраску на строго ограниченном участке поверхности (например, колбы ламп накаливания с желтым пятном, применяемые в автофарах).

Для получения стекла, окрашенного в массу, применяют как свинцовые, так и бессвинцовые, преимущественно калиевые, составы. Серебро вводится в виде хлористой или азотнокислой соли в количествах 0,01—0,02%.

Немногочисленные авторы^{95, 96}, исследовавшие окраску стекла серебром при введении его в шихту, указывают на то, что благоприятное влияние оказывает введение соединений олова и отсутствие мышьяка. Серебро в стекле распределяется весьма неравномерно, и сваренное стекло часто включает в основной желтой массе включения черных частиц серебра, а также белые опалесцирующие полосы. Считают⁹⁶, что в расплавленном стекле серебро находится в виде химического соединения, по видимому силиката окиси серебра. Исследование Савостьяновой М. В. (ГОИ) изгото-

вленного нами бесцветного увиолевого стекла с серебром показало, что стекло не дает полосы поглощения в ультрафиолетовой части спектра, характерной для атомарного металлического серебра. Тот же образец стекла, наведенный до желтого цвета, дает кризную поглощения, характерную для коллоидно-дисперсного металлического серебра (рис. 92). Окраска стекла серебром лучше дается при введении его в очень малых концентрациях (0,04—0,06%). Этим избегается выпадение металла в виде черных крупинок и опалесценция, обусловленные пересыщением стекла красителем.

Стекла с большим количеством серебра (~0,5%) применяются для изготовления декоративных изделий, наподобие перламутровых. Для этих целей наиболее пригодны свинцовые составы со значительным содержанием борной кислоты, хотя возможно применение и простых известково-натриевых составов. Набор стекла многократно выгревается в колтыщем пламени, благодаря чему выделяются крупные кристаллы металлического серебра (печенка), причем изделие оказывается окрашенным полосами в разнообразные цвета.

Ниже приводим несколько составов для изготовления стекол, окрашенных в массу.

I. Свинцовое серебряное стекло, окрашенное в массу

Шихта на 100 кг стекла в кг	Рассчитанный состав стекла в %
Песок — 57,0	SiO ₂ — 57,0
Сурик — 30,0	PbO — 29,2
Поташ — 16,0	K ₂ O — 13,2
Селитра — 5,0	SnO ₂ — 0,5
Окись олова — 0,5	Ag — 0,10
Азотнокислосе серебро . — 0,15	

II. Бессвинцовое серебряное стекло, окрашенное в массу

Шихта на 100 кг стекла в кг	Рассчитанный состав стекла в %
Песок — 72,0	SiO ₂ — 72,0
Бура — 1,5	B ₂ O ₃ — 0,5
Мел — 14,3	CaO — 8,0
Поташ — 12,0	K ₂ O — 9,0
Сода — 16,5	Na ₂ O — 9,9
Селитра — 1,5	SnO ₂ — 0,6
Окись олова — 0,6	Ag — 0,06
Азотнокислосе серебро — 0,1	

Азотнокислосе серебро вводится для более равномерного распределения в виде раствора, которым смачивается часть песка шихты. Для варки желательна высокая температура печи и окислительное пламя. Для получения равномерной окраски необходимо многократное бурление.

Лучше удается изготовление изделий путем прессовки. Стекла, содержащие мало серебра, получают бесцветными, а с увеличением количества серебра они уже при выработке приобретают окраску от светложелтой до темнокоричневой, особенно при выгревании набора перед выдуванием. Во избежание помутнения (печенка)

наводку стекол, содержащих мало серебра, следует производить при возможно более низкой температуре, но продолжительное время.

Характерная кривая спектрального поглощения стекла с серебром, окрашенного в массу, показана на рис. 92. Такое стекло сильно поглощает фиолетовые лучи. В ультрафиолетовой части спектра имеется минимум поглощения, лежащий около $\lambda = 320$ мμ. Инфракрасные лучи не поглощаются.

Окрашивание стекла методом цементации изучалось многочисленными исследователями, и по данному вопросу имеется обширная литература. Благодаря исследованиям, произведенным за последние годы, вопрос об окраске стекла цементацией представляется достаточно ясным. Еще в 1910 г. Гейдвеллер и Конферманн⁹⁷ показали, что при соприкосновении расплавленного азотнокислого серебра с нагретым стеклом металл диффундирует в стекло. Шульце⁹⁸ нашел, что диффундируют только свободные ионы, причем они замещают ионы натрия, переходящие из стекла в расплавленную соль серебра, что подтверждается анализом серебряной соли. Количество перешедшего в стекло серебра, согласно диффузионной теории Варбурга, должно быть равным:

$$I. \dots \dots M = C \sqrt{t},$$

$$II. \dots \dots M = C_1 \sqrt{\lambda T},$$

где M — количество серебра, продиффундировавшего через 1 см² поверхности стекла, t — время диффузии, λ — электропроводность стекла, T — абсолютная температура, а C и C_1 — константы. Шульце экспериментально показал, что количества переходящего в стекло серебра соответствует обоим этим уравнениям.

Окрашивание стекла, как показано рядом исследователей, вызвано коллоидальным металлическим серебром. Благодаря специфическому ходу спектральных кривых показателя поглощения и показателя преломления металлического серебра, кривые спектрального поглощения коллоидных растворов серебра, как показывают теоретические расчеты, должны сильно зависеть от величины частиц коллоида. Окраска стекла, полученного путем цементации, зависит, поэтому, от ряда факторов, влияющих на величину коллоидных частиц, и изменяется от лимонно-желтой до оранжево-красной и даже фиолетовой (пурпурной). Такой же переход окраски от желтого через красный к фиолетовому показывают гидрозолы серебра по мере укрупнения частиц (см. стр. 146).

В стекле переход ионов серебра в коллоидальные частицы металла происходит благодаря восстановлению присутствующими в стекле окислами переменной валентности. Стекла, сплавленные из очень чистых материалов, почти не окрашиваются методом цементации^{98, 99, 100}, хотя количество продиффундировавшего серебра и является таким же, как и в окрашенных стеклах. Основной состав стекла практически не оказывает влияния на окраску, а главное значение имеют второстепенные компоненты стекла и именно те, которые могут находиться в стекле в различной степени окисления. Сюда относятся главным образом: Fe_2O_3 , As_2O_3 ,

Sb_2O_3 , Mn_2O_3 , Ce_2O_3 , SnO_2 ^{98—101}. Уже содержание железа порядка 0,2%, особенно если стекло сплавлено в восстановительных условиях (FeO), оказывается достаточным для получения при цементации темножелтой окраски. Особенно сильное восстанавливающее действие оказывает сурьма и на таких стеклах возможно получение оранжево-красной окраски ¹⁰⁰. Объясняется это тем, что сурьма находится в стекле преимущественно в виде Sb_2O_3 и при температурах цементации легко переходит в Sb_3O_5 . Мышьяк действует слабее, чем сурьма; как известно, в стекле он находится, главным образом, в виде As_2O_3 . Расхождения в окраске натриевых и калиевых стекол, полученные у различных авторов, обусловлены, вероятно, недоучетом содержания в них окислов железа и мышьяка.

Практически для окраски стекла цементацией применяют пасту, состоящую из желтой охры и какой-либо серебряной соли. Охра может применяться как сырая, так и прокаленная. Она может быть также полностью или частично заменена желтой или красной слабо прокаленной глиной. Легче всего стекло окрашивается при применении углекислого серебра, несколько медленнее — хлористым серебром и значительно хуже — окисью или металлическим серебром. На практике применяют обычно азотнокислое серебро, раствор которого смешивают с водной суспензией охры и приливают соляной кислоты. Избыток жидкости сливают, а в суспензию прибавляют какое-либо клеящее вещество (гуммиарабик) и в таком виде наносят кистью или пульверизацией на изделия. Охра или глина и серебро, во избежание пятен и неравномерной окраски, должны быть очень тонко растерты, для чего полезно перемолоть пасту в шаровой мельнице. Иногда пасту высушивают и прибавляют в качестве жидкости скипидар, часто с добавкой даммарового лака. Количество серебряной соли составляет 10—20% от веса охры. Большие количества серебряной соли вызывают припекание пасты к стеклу.

Для цементации вполне пригодно обычное листовое стекло типа Фурко, так как оно содержит обычно больше 0,05% железа в виде закиси. Хорошо окрашиваются также посудные стекла, если содержание в них окислов железа не меньше 0,05% и, особенно, если в качестве осветлителя применялся мышьяк. Для окраски стекла в яркий оранжевый или оранжево-красный цвет лучше всего подходят стекла, содержащие большое количество сурьмы (3—7%) и пониженное количество щелочей. Поверхность стекол должна быть совершенно чистой. Покрытые пастой и высушенные изделия подвергаются обжигу в муфелях или пламенных печах при температуре, близкой к температуре деформации стекла. Восстановительное пламя в пламенных печах усиливает окраску. Время выдерживания изделий на высокой температуре составляет 1—3 часа. По остывании изделий их отмывают от пасты. Значительные количества серебра, остающиеся в пасте (около 75—85%), могут быть извлечены и использованы в дальнейшей работе.

Получаемая в результате цементации окраска зависит от ряда факторов: количества серебра в пасте, температуры и продолжительности обжига и, особенно сильно, от содержания в стекле

окислов переменной валентности. Толщина окрашенного слоя стекла также изменяется в широких пределах от 0,005 до 0,5 мм. Обычно окрашенный слой содержит 1—1,5% серебра, и толщина его составляет 0,10—0,15 мм.

Для более полного использования для окраски стекла перешедшего в него серебра целесообразно увеличить содержание в стекле окислов с переменной валентностью, однако при слишком больших их количествах (1% Fe_2O_3 , 1% As_2O_3 , 10% Sb_2O_3), даже при кратковременном обжиге, получают опалесцирующее стекло. Опалесценция появляется также при обжиге на слишком высокую температуру. Такие опалесцирующие стекла в проходящем цвете часто имеют фиолетовую окраску.

Окраска стекла цементацией находит применение для изготовления желтых фотографических фильтров, защитных очковых стекол, фильтров для микроскопов, а также для сортовых и декоративных изделий.

Кривые спектрального поглощения получаемых путем цементации стекол подобны кривым рис. 75. Перемещение кривой по спектру обусловлено величиной образовавшихся коллоидных частиц (температура наводки, содержание в стекле окислов переменной валентности, концентрация Ag): чем крупнее последние, тем более смещена кривая к красному концу спектра.

Путем цементации возможно также изготовление медного и золотого рубина. Процесс цементации медью, однако, весьма непостоянен, скорость диффузии меди значительно меньше, чем серебра, и металлическая медь легко окисляется в процессе цементации. Для удовлетворительного результата требуется обычно троекратный обжиг, производимый в определенных условиях. Получение путем цементации золотого рубина также не нашло практического применения, и рубиновые стекла предпочитают изготавливать путем окрашивания стекла в массе во время варки.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

ГЛУШЕНИЕ СТЕКЛА

Глухие опаловые или молочные стекла получают при введении в стекольную шихту веществ, которые или не растворяются в стекле или же, растворяясь при температуре варки, выделяются при охлаждении и образуют с основной массой стекла мелкодисперсную суспензию кристаллических частиц.

Глухие стекла являются типичными мутными средами, и непрозрачность их обусловлена рассеянием света на границе двух фаз, причем глушащие частицы сами по себе являются прозрачными, но показатель преломления их отличается от показателя преломления основного стекла. Диаметр глушащих частиц обычно колеблется от 0,2 μ в наиболее прозрачных опалесцирующих стеклах до 10 μ и более в сильно глушеных, почти непрозрачных стеклах.

На практике принят целый ряд обозначений глухих стекол,

как-то: опалесцирующие, опаловые, глухие, молочные, алебастровые и др. Опалесцирующими обычно называют слабо глушеные стекла, через которые бывает хорошо видна накаленная нить электрической лампочки. Опаловыми или молочными называют более сильно глушеные стекла, в частности стекла, применяемые для изготовления светорассеивающей аппаратуры. Алебастровыми стеклами или эмальями называют очень сильно заглушенные, почти не просвечивающие стекла. Наименование „глухое“, а также „молочное“ стекло, относят часто ко всем видам рассеивающих свет стекол, начиная от слабо опалесцирующих до совершенно непрозрачных.

Для глушения стекла в прежнее время применялся ряд соединений, главным образом фосфорнокислый кальций (костяная зола), окись олова, трехокись мышьяка, а также препараты сурьмы, гипс, тальк и другие материалы.

В настоящее время для глушения применяются почти исключительно фтористые препараты; стекла, глушеные соединениями фтора, благодаря их дешевизне, удобству в производстве и хорошим светорассеивающим свойствам совершенно вытеснили применявшиеся прежде глухие фосфатные и оловянные стекла.

1. Глушение фтористыми соединениями

Для получения глухих стекол из фтористых соединений применяют криолит, кремнефтористый натрий и плавиковый шпат, которые вводят в шихту из расчета на содержание 3—7% фтора в стекле.

Природа кристаллических частиц в промышленных образцах фтористых опаловых стекол была определена Райдом и Иетесом путем рентгенографического исследования по методу Дебая-Шеррера¹⁰⁵. Оказалось, что несмотря на различный состав (некоторые стекла содержали до 5,5% Al_2O_3 , до 6,7% ZnO и до 4% PbO), исследованные стекла содержали только кристаллы NaF или CaF_2 или те и другие вместе. Стекла с небольшим количеством окиси натрия содержали только CaF_2 , а стекла с малым количеством окиси кальция — лишь кристаллы NaF .

Эти результаты были подтверждены Агде и Краузе¹⁰⁶, которые показали, что стекла, сплавленные с добавкой фтористого алюминия, содержат кристаллы только фтористого натрия. Гельгоф, Кальзинг и Томас¹⁰⁸ также исследовали рентгенографическим методом ряд фтористых опаловых стекол, содержащих 72% SiO_2 , 18% Na_2O и 10% $RO + 5\% F$, где RO были: MgO , BaO , ZnO и PbO . В результате оказалось, что в цинковых и бариевых стеклах выделившиеся кристаллы представляли фториды этих элементов. В магниевых и свинцовых стеклах кристаллы были слишком мелки и установить их природу не удалось. В стекле, содержащем только кремнезем, окись калия и фтор, выделившиеся кристаллы представляли собой K_2SiF_6 .

Таким образом, хотя в большинстве технических фтористых стекол выделяются лишь фториды натрия и кальция, в ряде слу-

чаев возможно выделение фторидов других элементов, особенно если содержание окислов этих элементов высокое.

Процесс выделения глушащих частиц вполне аналогичен процессу расстекловывания. Он также подчиняется закону Таммана, относящемуся к кристаллизации переохлажденных растворов.

Образование кристаллических частиц и их рост в глухих стеклах зависит в основном от температуры. Поэтому условия термической обработки стекла и факторы, влияющие на скорость его охлаждения при выработке (метод формования изделий, температура формы, толщина стенок изделия), сильно влияют на число и размер выделившихся кристаллов и, следовательно, на характер глушения.

Гельгоф, Кальзинг и Томас¹⁰⁸ произвели подсчет глушащих частиц в различным образом охлажденном фтористом стекле. После того как фтористое стекло с температурой 1440° было отлито на плиту, нагретую до 450°, число частиц на 1 мм² тонкого шлифа стекла оказалось равным 9600. То же стекло, медленно охлажденное перед выливанием до 800°, содержало 95 700 частиц на 1 мм² поверхности шлифа.

Китайгородским и Куровской¹⁰⁹ была определена зависимость рассеивающих свойств (общее пропускание, направленное пропускание, поглощение и отражение) от температуры и времени выдерживания фтористых стекол.

На кривых температура — оптические свойства, как и следует ожидать по закону Таммана, имеется резко выраженный максимум или минимум (рис. 93).

Время выдерживания значительно меньше, чем температура, сказывается на оптических свойствах фтористых стекол.

Оптические свойства фтористых стекол зависят от величины и числа содержащихся в них кристаллических частиц и от разницы в показателях преломления основного стекла и кристаллов. По мере увеличения размера частиц отношение коэффициента диффузного пропускания к коэффициенту общего пропускания увеличивается, т. е.

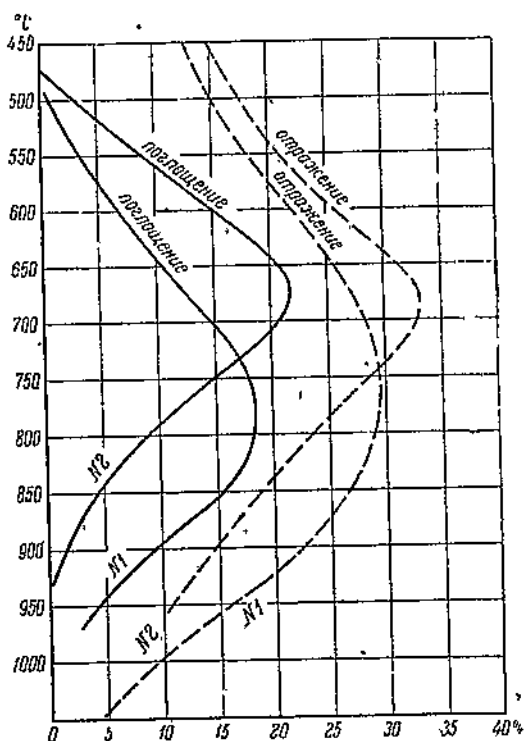
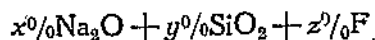


Рис. 93. Изменение отражения и поглощения глушащих фтором стекол, в зависимости от температуры выдерживания.

стекло с крупными частицами лучше рассеивает свет, чем стекло с более мелкими частицами¹⁰⁴.

При увеличении количества частиц, при постоянном их диаметре, рассеяние света также увеличивается, однако при этом уменьшается коэффициент общего пропускания, и отношение коэффициента диффузного пропускания к коэффициенту общего пропускания почти не изменяется.

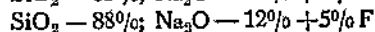
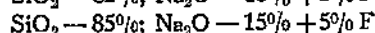
Зависимость между числом и диаметром частиц, с одной стороны, и общим пропусканием и отражением — с другой, показано на рис. 94 (по Гельгофу, Кальзингу и Томасу) для группы опаловых стекол состава



С увеличением разницы между показателем преломления основного стекла и кристаллических частиц рассеяние света увеличивается, причем увеличивается также и количество отраженного света.

Влияние химического состава стекла на глушение фтористых опаловых стекол изучено Гельгофом, Кальзингом и Томасом¹⁰³ для весьма большого количества стекол систематически изменяющегося состава.

Ряд серий изученных стекол был получен из следующих составов:



в которых SiO_2 заменялось в постепенно возрастающих количествах окислами: CaO , MgO , BaO , ZnO , PbO , V_2O_5 и Al_2O_3 .

Стекла варились в лабораторных условиях в платиновых тиглях. Варка продолжалась 1 и 4 часа при температуре 1400° . Для каждого стекла определялись: коэффициент пропускания, коэффициент

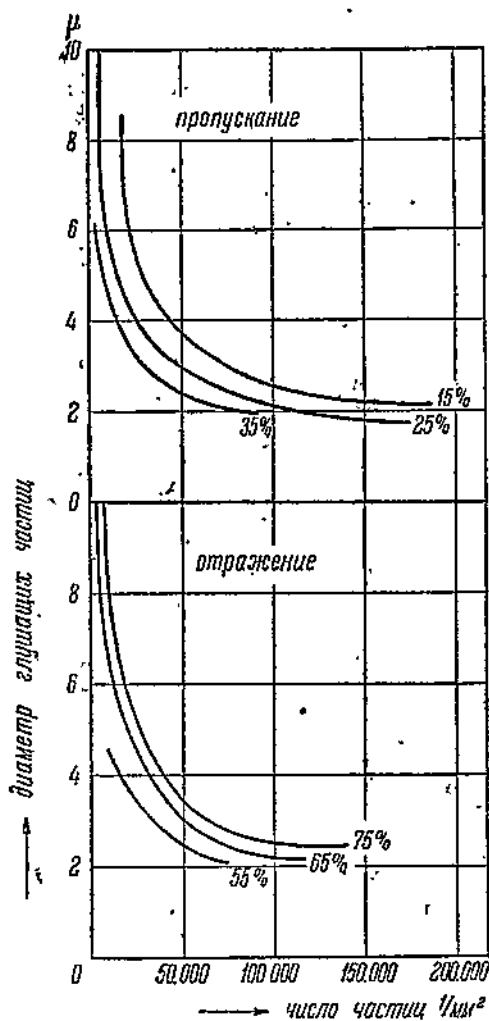


Рис. 94. Зависимость между числом и диаметром глушащих частиц и общим отражением и пропусканием для группы опаловых стекол, состава: $x\% \text{Na}_2\text{O} + y\% \text{SiO}_2 + z\% \text{F}$ ¹⁰³.

отражения и коэффициент поглощения, при толщине образца 1 мм.

Результаты исследования таковы:

1. Влияние окиси магния. При увеличении содержания окиси магния коэффициент пропускания быстро возрастает; коэффициент

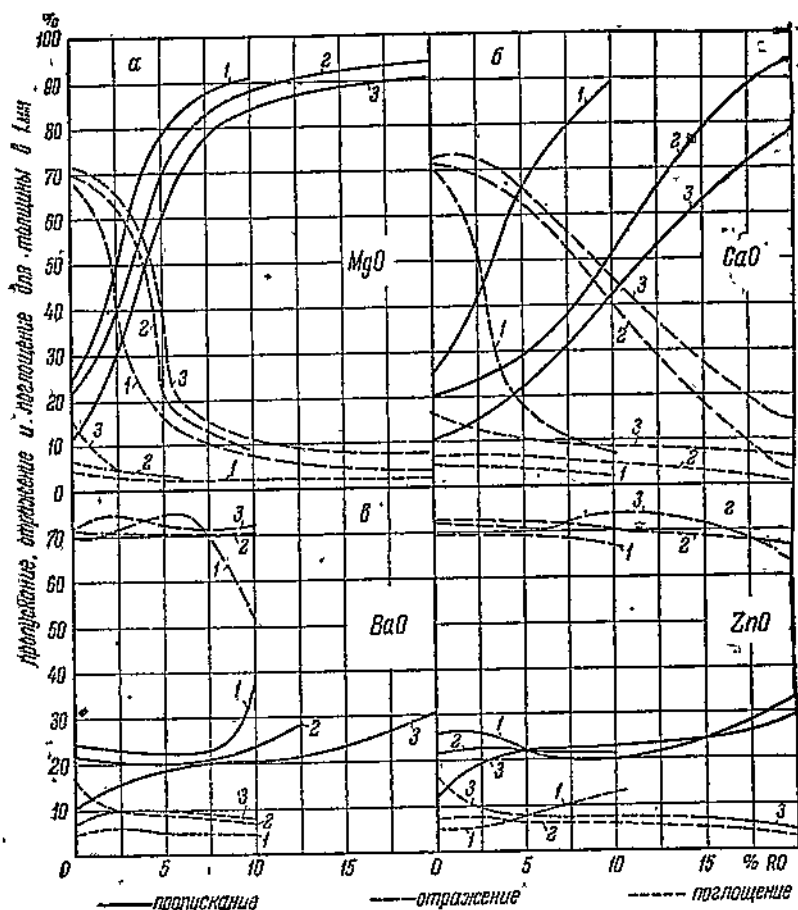


Рис. 95. Влияние MgO , CaO , BaO и ZnO на коэффициенты пропускания, отражения и поглощения стекол, состава:

1. $82\% (SiO_2 + RO)$, $18\% Na_2O + 5\% F$.
2. $85\% (SiO_2 + RO)$, $15\% Na_2O + 5\% F$.
3. $88\% (SiO_2 + RO)$, $12\% Na_2O + 5\% F$.

отражения уменьшается, примерно, в такой же степени, так что коэффициент поглощения не претерпевает значительных изменений (рис. 95 а).

2. Влияние окиси кальция. Увеличение содержания окиси кальция влияет на оптические свойства в том же направлении, как и окись магния, однако действие первой слабее, чем действие последнего (рис. 95 б).

3. *Влияние окиси стронция.* Влияние окиси стронция подобно влиянию окиси кальция, но по мере увеличения ее содержания прозрачность стекол возрастает несколько меньше, чем у кальциевых.

4. *Влияние окиси бария.* При увеличении содержания окиси бария коэффициент пропускания увеличивается весьма мало, и баритовые стекла легче получаются более глухими, чем стекла с окисью кальция или магния (рис. 95 в). Следует заметить, что все опаловые стекла, содержащие щелочеземельные окислы, не обладают такой белизной, как стекла с окисью цинка или окисью свинца.

5. *Влияние окиси цинка.* При введении окиси цинка оптические свойства исходных стекол изменяются весьма незначительно (рис. 95 г). Стекла с цинком отличаются белизной.

6. *Влияние окиси свинца.* Из всех исследованных окислов окись свинца наиболее благоприятствует глушению. При очень сильном глушении свинцовые стекла обладают малым поглощением. Действие окиси свинца проявляется тем сильнее, чем больше в стекле щелочи и, следовательно, чем менее заглушено было исходное стекло (рис. 96).

Таким образом все изученные двухвалентные окислы можно расположить в следующий ряд убывающей прозрачности (возрастающее глушение): MgO , CaO , SrO , BaO , ZnO , PbO .

7. *Влияние борного ангидрида.* При замене кремнезема борным ангидридом коэффициент пропускания линейно увеличивается, и глушение быстро уменьшается.

8. *Влияние окиси алюминия.* Влияние окиси алюминия изучалось лишь для стекол с 18% окиси натрия. Влияние ее менее определено, чем других окислов. При введении Al_2O_3 до 2,5% коэффициент пропускания стекла несколько увеличивается, а при дальнейшем увеличении коэффициент пропускания приобретает значение, как у исходного стекла. Таким образом, окись алюминия в общем благоприятно действует на глушение и, во всяком случае, лучше, чем окись магния, окись кальция или окись стронция.

9. *Влияние окиси натрия.* Влияние окиси натрия изучалось на

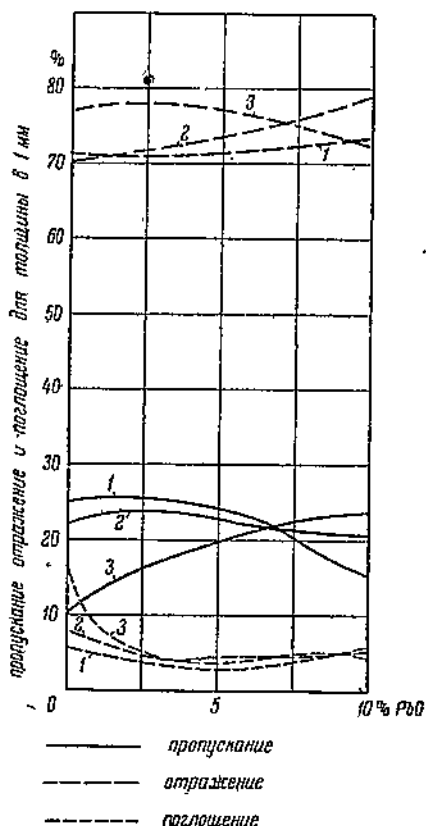


Рис. 96. Влияние PbO на коэффициенты пропускания, отражения и поглощения стекол: 1 — Na_2O — 18%; 2 — Na_2O — 15%; 3 — Na_2O — 12%.

си натрия. Влияние ее менее определено, чем других окислов. При введении Al_2O_3 до 2,5% коэффициент пропускания стекла несколько увеличивается, а при дальнейшем увеличении коэффициент пропускания приобретает значение, как у исходного стекла. Таким образом, окись алюминия в общем благоприятно действует на глушение и, во всяком случае, лучше, чем окись магния, окись кальция или окись стронция.

9. *Влияние окиси натрия.* Влияние окиси натрия изучалось на

трех основных стеклах, представлявших собой простые силикаты натрия. Коэффициенты для этих стекол имели следующие значения:

Содержание Na_2O в стекле	Коэффициент пропускания в %	Коэффициент отражения в %	Коэффициент поглощения в %
18	25	70	5
15	21	72	7
12	11	72	17

Таким образом, по мере уменьшения содержания в стекле щелочи глушение значительно увеличивается.

10. Влияние замены окиси натрия на окись калия. Это влияние изучалось только для простого силиката натрия с 18% Na_2O . При замене в этом стекле окиси натрия окисью калия оптические свойства изменяются мало. Коэффициент пропускания несколько увеличивается, а коэффициент отражения уменьшается.

11. Влияние увеличения содержания фтора. Влияние содержания фтора изучалось на простых силикатах натрия, в которых кремнекислота заменялась фтором. Влияние содержания фтора на оптические свойства стекла состава 82% $(\text{SiO}_2 + \text{F})$ и 18% Na_2O показано на рис. 97. При увеличении содержания фтора в

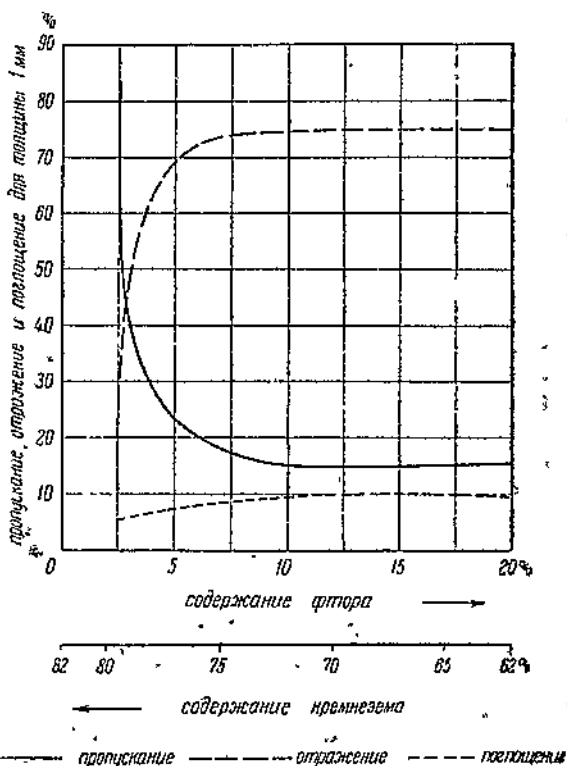


Рис. 97. Влияние замены кремнезема фтором на коэффициенты пропускания, отражения и поглощения стекол, состава: 82% $(\text{SiO}_2 + \text{F})$, 18% Na_2O .

стеклах с малым количеством щелочи, которые получают наиболее глухими уже при 5% фтора, коэффициент пропускания увеличивается. В стеклах с большим содержанием щелочи, которые при 5% фтора обладают значительной прозрачностью, — по мере увеличения добавки фтора коэффициент пропускания, напротив, уменьшается. Такая же закономерность наблюдается и для других стекол: увеличение содержания фтора усиливает глушение слабо

опалесцирующих стекол и уменьшает глушение сильно опалесцирующих стекол.

Указанные выше авторы отмечают общие закономерности в изменении коэффициента пропускания и коэффициента отражения фтористых опаловых стекол. Как видно из диаграмм рис. 94, кривые коэффициента отражения являются симметричными кривым коэффициента пропускания по отношению к прямой, параллельной оси абсцисс.

Исследования влияния состава основного стекла на оптические свойства фтористых стекол изучались также Китайгородским и Куровской¹⁰². Результаты их исследования, как отмечают сами авторы, вполне согласуются с выводами Гельгофа, Кальзинга и Томаса.

Результаты лабораторных исследований о влиянии состава стекла на глушение находят полное подтверждение и в практике производства фтористых опаловых стекол. Для лучших светорассеивающих стекол, служащих для изготовления опаловых колб для ламп накаливания, а также для изготовления осветительной арматуры применяются составы, не содержащие щелочеземельных окислов или содержащие их в небольшом количестве. Вместо щелочеземельных окислов вводят окись цинка и окись алюминия. Содержание щелочей в опаловых стеклах этого типа не превышает обычно 140%, а борная кислота или совершенно отсутствует или содержится лишь в незначительных количествах. В последнее время, как показывают анализы, в опаловые стекла для колб электрических ламп накаливания вводят также окись свинца (~5%), которая, по исследованиям Гельгофа, Кальзинга и Томаса, сильно улучшает светорассеивающие свойства фтористых стекол.

Более дешевые составы для листового и посудного молочного стекла содержат также лишь небольшое количество окиси кальция, которая заменяется глиноземом (полевым шпат). В качестве материала для введения фтора применяют обычно криолит или кремнефтористый натрий и реже плавиковый шпат.

Требуемую степень заглушения получают, регулируя содержание фтора в шихте. Критерием для стекол, предназначенных для изготовления различного рода светорассеивающей арматуры, служит обычно коэффициент направленного пропускания, который для рабочей толщины стекла должен быть таким, чтобы через стекло только не просвечивала накаленная нить электрической лампочки, при этом стекло будет тем лучше, чем больше будет его коэффициент общего пропускания.

Для стекол, предназначенных служить в качестве отражателей, глушение должно быть значительно сильнее, чтобы коэффициент пропускания был возможно меньшим, а коэффициент отражения—возможно большим. Большой коэффициент отражения можно получить изменением состава основного стекла (введение PbO , ZnO , Al_2O_3 , уменьшение щелочей), а также, хотя и не всегда, увеличением содержания фтора. В ряде случаев, как например для посудных и декоративных изделий, к оптическим свойствам которых не предъявляют особых требований, применяются составы, дающие как

слабо опалесцирующие, так и совершенно глухие алебастровые стекла.

Ниже приводится ряд составов, предназначенных для изготовления различного типа изделий.

	I	II	III	IV	V	VI
Песок	62	60	63	65	68	65
Полевой шпат	8	12	—	10	8	12
Окись цинка	6	8	7	—	—	—
Сурик	4	—	8	—	—	—
Сода	10	12	10	17	16	16
Поташ	4	2	2	—	—	—
Селитра калиевая	1	1	1	1	1	0,5
Криолит	10	10	13	4	16	5
Плавиковый шпат	—	—	—	5	5	7

Составы I и II пригодны для изготовления высококачественной светорассеивающей арматуры. Состав III дает стекло с большой отражательной способностью и пригоден для изготовления рефлекторов, а также для прессовки мелких сильно глушенных белых изделий.

Составы IV, V и VI более дешевы и пригодны для изготовления сплошного (IV) и накладного (V) листового и посудного стекла и для прессовки массивных изделий (VI).

Криолит, при соответствующем пересчете, во всех составах может быть заменен кремнефтористым натрием. В этом случае количество вводимого в шихту фтора должно быть увеличено, примерно, на 10%, так как летучесть кремнефтористого натрия большая, чем криолита.

В шихтах не указана добавка обесцвечивающих веществ, так как количество их зависит от чистоты применяемых материалов. Наиболее пригодными обесцвечивателями являются марганец и селен с кобальтом.

Добавка боя может составлять 30—40%, хотя лучшие стекла получаются при варке на одной шихте, без боя. Бой во всяком случае должен быть хорошо измельчен и смешан с шихтой. Если бой крупный и не перемешан с шихтой, то стекло часто получается полосатым, неравномерно заглушенным. Слишком большая добавка боя, особенно если он недостаточно измельчен, дает трудное в работе стекло. При варке такой смеси, как показал Хислоп,¹⁰⁷ образуется сетчатая ткань из крупных глушащих частиц („цепочки“), увеличивающая хрупкость опалового стекла. Благодаря образованию крупных кристаллов поверхность изделий теряет блеск и становится шероховатой.

В многогоршковых печах составы, глушенные фтористыми соединениями, как легкоплавкие, должны засыпаться на 3—5 часов позже и в горшки, стоящие в наиболее холодном месте печи.

Молочные стекла требуют быстрой варки. Засыпки шихты должны следовать поэтому быстро одна за другой, причем не следует дожидаться полного расплавления предыдущей засыпки, а постоянно досыпать сверху новые порции шихты. Во всяком случае и при другом способе засыпки новую порцию состава следует за-

сыпать раньше, чем стекло стало совершенно жидким, иначе оно получится каменистым (шихтный камень). Фтористые шихты чрезвычайно сильно разъедают горшки, особенно дно, поэтому, прежде чем сыпать шихту, надо засыпать небольшое количество боя того же стекла, предохраняющего дно от соприкосновения с плавящейся шихтой. Температура печи должна быть ровной, без резких скачков.

Фтористые стекла очищаются легко и бурления обычно не требуется. Многократное и продолжительное бурление ведет к сильному выгоранию фтора.

Очистка проходит очень быстро и необходимо тотчас начать студку печи; если это невозможно из-за других горшков, то следует хотя бы открыть кухню, прикрывающую рабочее отверстие.

Следует заметить, что молочное стекло никогда не очищается при высокой температуре полностью, и если проба, взятая на железку, имеет лишь отдельные крупные и средние пузырьки, то следует начать студку, во время которой стекло совершенно очистится.

Фтористые соединения вообще очень легко улетучиваются, а потому молочное стекло не следует лишний раз держать в печи, особенно при высокой температуре.

При варке молочного стекла нужно хорошо знать печь и условия ее работы. Часто бывает, что один и тот же состав хорошо удается на одной печи и дает непригодное стекло на другой. Стекловар должен путем наблюдений приурочиться к варке молочного стекла и засыпать шихту в соответствующее время, рассчитав, чтобы оно было готово ко времени студки прочих горшков.

Фториды сильнее улетучиваются из сильно глушеных стекол, и последние особенно непостоянны в производстве. Слабо глушеные фтористые стекла менее изменяются при колебаниях режима варки.

Выработка фтористых стекол также требует особого внимания, причем большое значение имеет температура вырабатываемого стекла. При слишком низкой температуре выработки фтористые стекла, особенно содержащие много фтора и глинозема, дают матовые с поверхности изделия. Хрупкость фтористых опаловых стекол, как показали Гельгоф и Томас¹⁰⁸, тесно связана с температурой их выработки. Как правило, хрупкость изделий тем больше, чем ниже температура выработки стекла.

Сопротивление удару колб для ламп накаливания возрастало при повышении температуры выработки с 960 до 1150°. Наиболее значительное сопротивление удару имело место при выработке между 1030—1040° — вблизи максимальной температуры кристаллизации, которая была равна для данного стекла 1050°.

Значительное различие в хрупкости стекол объясняется различием их кристаллической структуры. Хрупкие стекла содержали наряду с мелкими кристаллами некоторое количество крупных, а механически прочные стекла содержали лишь мелкие кристаллики одинаковой величины.

Обычные фтористые стекла гложут уже во время студки печи, и глушение усиливается при разделке набора.

Прессованные изделия часто имеют на поверхности слой более прозрачного стекла в виде корочки. При прессовании молочного стекла в недостаточно горячей форме происходит закалка поверхности, которая быстро охлаждается и остается прозрачной, в то время как стекло внутри изделия охлаждается более медленно; глушащие частицы образуются в большем количестве и вырастают до большей величины. В этом случае следует сильнее застуживать стекло в горшке и прессовать более холодное стекло, но в более горячей форму.

По окончании работы оставшееся в горшках молочное стекло должно быть вычерпано на воду, так как если оставить его в горшке, то во время разогрева печи и начала варки фтористые соединения сильно выгорят; стекло станет более прозрачным и при следующей варке старое стекло образует в новом полосы и свили. Вычерпанное стекло после просушки измельчается и служит как бой для добавки в шихту.

2. Глушение фосфорнокислыми соединениями

Глушение фосфорнокислыми соединениями основано на выделении при охлаждении стекла кристаллов фосфорнокислого кальция. Обычные стекла, глушенные фосфатом кальция, обладают большим коэффициентом поглощения и мало пригодны для изготовления светорассеивающей арматуры для целей освещения, тем более, что такие стекла обладают еще большей хрупкостью, чем фтористые. Малый коэффициент поглощения и хорошие рассеивающие свойства имеют лишь стекла с весьма высоким содержанием борного ангидрида ($>20\%$) и низким содержанием щелочей. Такие боросиликатные стекла, обладая малым коэффициентом расширения, находят иногда применение для изготовления термически стойкой осветительной арматуры. Для заглушения их достаточно 4—6% фосфорнокислого кальция.

Большое применение фосфатные стекла находят для изготовления различных прессованных декоративных изделий, как-то: бус, пуговиц, облицовочных плиток как белых, так и окрашенных.

Фосфорная кислота и ее соли придают стеклу большую тугоплавкость.

Влияние состава стекла на оптические свойства глухих фосфатных стекол изучено мало. По исследованиям Китайгородского и Бокуняевой¹⁰⁰ наиболее способствует глушению стекла введение глинозема и борного ангидрида. Такие стекла обладают меньшим коэффициентом поглощения и лучшими рассеивающими свойствами, однако и у этих стекол коэффициент поглощения слишком велик по сравнению со стеклами, глушенными фтором.

На практике обычно применяют стекла с высоким содержанием щелочей (18—20%), причем лучшие результаты получаются при частичной замене окиси натрия окисью калия. Весьма полезным оказывается введение небольших количеств (3—5%) борного ангидрида и глинозема. Количество фосфорнокислого кальция составляет обычно 8—12%. При увеличении содержания фосфорной кис-

лоты во время студки стекла образуются крупные агломераты кристаллов, так называемые „клежки“ или „цепочки“. Варку следует вести при высокой температуре и стекло основательно бурлить мокрой деревяшкой. Выработка глухих фосфатных стекол, во избежание образования крупных кристаллов, затрудняющих выработку и увеличивающих хрупкость, должна производиться при высоких температурах, порядка 1250—1300°.

Глушение значительно усиливается при подогревании набора стекла и выгревании готовых изделий.

3. Глушение соединениями мышьяка

Треокись мышьяка весьма редко применяется для глушения стекла и почти исключительно — для глушения свинцовых стекол. Глушение мышьяком обусловлено выделением кристаллов мышьяковистоокислых солей, в свинцовых стеклах — мышьяковистоокислого свинца.

Глушенные мышьяком стекла мало пригодны для изготовления осветительной арматуры и применяются для изготовления непрозрачных, чисто белых декоративных изделий. Стекла с большим содержанием свинца применяются в качестве накладных, так как они, при достаточном количестве мышьяка, непрозрачны уже в тонком слое, удобны в выработке и обладают большим блеском и чисто белым цветом.

Для сильного заглушения свинцовых стекол требуется от 10 до 15% As_2O_3 . В стекле с мышьяком желательна добавка больших количеств боя того же стекла и двукратная варка с промежуточным вычерпыванием на воду. При такой переплавке глушение получается более сильное и более равномерное.

Стекло с мышьяком требует быстрой варки и основательного бурления деревом. При слишком высокой температуре и продолжительной варке мышьяк улетучивается и глушение ослабляется.

Выработка свинцовых стекол, глушенных мышьяком, не встречает затруднений. Глушение значительно усиливается при выгревании набора стекла, а также при отжиге изделий.

В свинцовые стекла наряду с мышьяком часто вводят фосфорнокислый кальций (5—7%), а иногда также окись олова в виде „кальцины“ или оловянной золы и фтористые соединения.

Глухие стекла можно получить при помощи окиси олова, окиси сурьмы, талька, гипса, а также путем применения легко кристаллизующихся составов, выделяющих при охлаждении кристаллит. Все эти методы глушения имеют скорее исторический интерес и в настоящее время почти не применяются.

Некоторое применение в качестве глушителя находят гипс и тальк и то лишь в качестве добавок к стеклам, глушеным фтористыми соединениями. Гипс, например, введенный в количестве около 1% в шихту слабо глушеного фтористого стекла, улучшает его рассеивающую способность и придает стеклу известную матовость, желательную иногда для некоторых изделий¹¹⁰.

СЫРЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ ОКРАСКЕ И ГЛУШЕНИИ СТЕКЛА

Ниже мы описываем материалы, применяемые для окраски и глушения стекла, а также вспомогательные материалы — окислители и восстановители, имеющие большое значение при варке цветного стекла. Что касается основных сырых материалов шихты (песок, сода и др.), то мы укажем лишь на общие требования, предъявляемые к ним в условиях производства цветного стекла.

Неблагоприятное влияние на окраску могут оказывать содержащиеся в материалах шихты окислы железа и титана, сульфаты, хлориды, а также органические вещества. Окислы железа вносятся в стекло главным образом природным сырьем — песком, полевым шпатом, каолином и мелом. В глухих молочных и опаловых стеклах загрязнения окислами железа сказываются в появлении окрашенности, для понижения которой применяются обычные методы обесцвечивания стекла как химические, так и физические.

В декоративных стеклах, которые обычно окрашиваются в слабые оттенки, загрязнение железом сказывается в изменении цвета стекла и в понижении чистоты и яркости окраски. Особенно неблагоприятно влияют окислы железа на окраску стекла элементарным селеном (розалин), так как, благодаря образованию селенида железа, вместо розового стекла, получается желтоватая и коричневая окраска. Особенно сильно окрашивает железо в форме закиси, что следует иметь в виду при варке стекол, требующих восстановительных условий, как-то — медного и селенового рубина и желтых сульфидных стекол. Указанные стекла должны хорошо пропускать красные лучи, между тем, как показывают расчеты, уже 0,1% закиси железа при толщине стекла 5 мм снижает пропускание для $\lambda = 700$ мμ до 72% ($D_{\lambda 700} = 0,14$). Еще сильнее поглощает закись железа в инфракрасной части спектра. При 0,1% FeO и толщине стекла 5 мм пропускание для $\lambda = 1100$ мμ снижается до 45% ($D_{\lambda 1100} = 0,35$), поэтому содержание железа 0,05% является уже недопустимым при изготовлении фильтров, пропускающих инфракрасные лучи.

Окислы железа чрезвычайно сильно снижают прозрачность в ультрафиолетовой части спектра и для изготовления увиолевых стекол можно применять лишь самые чистые материалы, с тем чтобы готовое стекло содержало не выше 0,02% Fe₂O₃. Благодаря тому, что железо может находиться в стекле в различных степенях окисления, оно способствует восстановлению таких красящих окислов, как CuO, CrO₃ и Mn₂O₃. Хотя количества железа, вносимые в стекло материалами шихты, невелики, однако и этих количеств часто оказывается достаточно для смещения равновесия между CuO — Cu₂O; CrO₃ — Cr₂O₃ и Mn₂O₃ — MnO, особенно при малых концентрациях этих красителей (см. стр. 85). Таким образом, окислы железа являются весьма вредной примесью почти во всех случаях изготовления цветного стекла; в производстве

последнего необходимо обращать особое внимание на содержание железа в материалах, применяя в случае надобности промывку и очистку песка, а в некоторых случаях заменяя песок молотым жильным кварцем (увиолевые стекла) и вводя глинозем в виде Al_2O_3 или $Al(OH)_3$, а не в виде каолина или полевого шпата.

Дать какие-либо общие нормы содержания железа в цветном стекле не представляется возможным и в каждом отдельном случае необходимо учитывать степень вредности окислов железа для данной окраски.

Двуокись титана содержится обычно в небольших количествах в песке. Содержание ее, как правило, значительно меньше чем окислов железа, особенно в чистых песках, какие требуются для варки цветного стекла. Столь малые количества TiO_2 , по нашим наблюдениям, не сказываются на качестве окраски стекла. Исключение представляют увиолевые стекла, на прозрачность которых в ультрафиолетовой части спектра значительное влияние оказывает окись титана, хотя и в меньшей степени, чем окись железа. При применении особо чистого песка или молотого кварца содержание окиси титана оказывается обычно ниже предела заметного влияния ее на прозрачность.

Для ряда цветных стекол неблагоприятное влияние на окраску оказывает содержание SO_3 , который вносится в шихту содой и особенно поташом. Неблагоприятное действие сульфатов сказывается на стеклах, требующих восстановительных условий варки, так как, разлагаясь при высокой температуре, сульфат действует, как окислитель ($2SO_3 \rightarrow 2SO_2 + O_2$). При наличии сульфата не удастся провести варку стекла в сильно восстановительных условиях без появления добавочной желтой или коричневой окраски вследствие образования сульфида железа. В таких случаях приходится вводить в состав значительные количества окиси цинка, чтобы связать образующуюся при восстановлении сульфидную серу в виде бесцветного ZnS (стр. 137).

Хлориды, часто присутствующие в материалах шихты ($NaCl$, KCl), не оказывают вредного влияния на окраску и часто вводятся в шихту сознательно для улучшения очистки стекла. Исключения составляют некоторые специальные, например сильно борные составы, окрашиваемые кобальтом в пурпурный цвет. При наличии хлоридов не удастся получить чистой пурпурной окраски, а при большом содержании их окраска переходит в синюю (стр. 81).

Углеродистые вещества, могущие в незначительных количествах находиться в материалах, оказываются практически безвредными, так как, в случае ведения окислительной варки, в шихту всегда вводят избыток селитры, а при восстановительной варке незначительные количества углерода не вредят.

1. Красители

Соединения кобальта. Технические препараты окислов кобальта называют обычно, независимо от состава, „окисью кобальта“. Они представляют собой довольно тяжелые порошки от темносерого до черного цвета и содержат переменные количества

закиси и окиси. Серая окись кобальта содержит главным образом закись (CoO), а черная состоит из закиси-окиси (Co_3O_4) или из почти чистой окиси кобальта Co_2O_3 . В технических препаратах обычными примесями являются окислы никеля, железа и меди, а также сера, алюминий, кальций и кремнезем. Чем больше удельный вес препарата и чем он крупнее, тем больше, как правило, содержится в нем примесей.

При химическом контроле красителя определяют содержание кобальта, никеля и железа и нерастворимый остаток. Благодаря чрезвычайно большой красящей силе закиси кобальта, небольшие примеси соединений железа и меди не влияют заметно на окраску стекла. Примеси никеля, которые иногда бывают весьма значительными, наиболее вредны, так как вызывают значительное поглощение в синей части спектра. Для наиболее ответственных стекол следует применять химически чистые препараты или препараты, обозначаемые как „свободные от никеля“. Так как кобальт часто вводится в шихту в незначительных количествах, то для удобства отвешивания готовят смесь окиси кобальта с сухой содой из расчета содержания 1% закиси кобальта в смеси и вместо красителя отвешивают эту смесь в количествах 100 раз больших, чем требуется отвесить CoO .

Соединения никеля. Для окраски стекла никелем применяют следующие препараты: окись никеля (Ni_2O_3) черного цвета; закись никеля (NiO) серо-зеленого цвета; гидрат закиси никеля $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ яблочно-зеленого цвета. Реже применяют углекислый никель (NiCO_3), хотя обычно он бывает более чистым, чем окислы никеля. Азотнокислый никель, благодаря большому содержанию гидратной воды и сильной гигроскопичности, неудобен для введения в шихту.

Технические препараты содержат, как правило, медь, железо, кобальт, марганец, а также кальций, магний, кремний. Особенно вредным загрязнением является кобальт, красящий стекло много сильнее, чем никель. Недопустимо также значительное содержание других красящих веществ. При химическом контроле красителя определяют содержание Ni , Co , Fe , Cu , Mn и нерастворимый осадок, причем если количество последнего значительно и притом он окрашен, то в нем также определяют количество красящих стекло металлов.

Соединения меди. Из соединений меди в стекоделии применяют окись меди (CuO), представляющую собой довольно тяжелый черный порошок, а иногда также и медный купорос ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) — кристаллы голубого цвета, которые при обезвоживании превращаются в белый порошок (CuSO_4). Для изготовления медного рубина применяют главным образом закись меди (Cu_2O) — порошок красно-бурого цвета. Введение медного купороса в шихту следует во всех случаях избегать, так как он плохо смешивается с шихтой и благодаря большому содержанию SO_3 образует на поверхности стекломассы щелок. При необходимости использовать медный купорос его следует дважды прокалить в каленице — первый раз сильно ($\sim 1000^\circ$), а второй раз, после

смачивания азотной кислотой, более слабо ($\sim 500^\circ$). Вредной примесью технических препаратов меди является окись железа, содержащаяся иногда в значительных количествах.

При химическом контроле препаратов меди определяют обычно содержание меди и железа, а также нерастворимый остаток. В записи меди, предназначенной для медного рубина, определяют кроме того количество CuO и Cu_2O .

Соединения марганца. В качестве красителя применяют обычно природный пиролюзит (MnO_2) и марганцево-кислый калий или перманганат (KMnO_4).

Пиролюзит поступает в продажу в виде кусочков величиной в лесной орех или молотым в виде довольно тяжелого серовато-черного порошка. Содержание MnO_2 и примесей колеблется в широких пределах. Обычные загрязнения: окислы железа, кремнезем, глинозем, кальций, барий, SO_3 . Наиболее вредны окислы железа, содержание которых бывает иногда более 10%. Нерастворимый остаток (силикаты) достигает 20—30%. В лучших сортах пиролюзита содержание MnO_2 выше 90%, а окислов железа менее 1%. При химическом контроле в пиролюзите определяют количество MnO_2 , Fe_2O_3 и нерастворимый остаток. В случае большого нерастворимого остатка, в нем также определяют содержание железа.

Для изготовления высококачественных цветных стекол необходимо применять вместо пиролюзита марганцевокислый калий или окись и перекись марганца, являющиеся продуктами химической переработки пиролюзита. Эти препараты обычно достаточно чисты. Марганцево-кислому калию следует отдавать предпочтение, так как благодаря высокому содержанию кислорода красящая стекло окись марганца не так легко переходит в закись.

Соединения хрома. В шихту хром вводят или в виде окиси хрома, представляющей собой темнозеленый порошок, или в виде калиевого хромпика (двуххромокислый калий $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Последний представляет собой яркие оранжевые кристаллы, хорошо растворимые в воде. Натриевый хромпик ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) неудобен для введения в шихту вследствие гигроскопичности. При хранении на воздухе он расплывается. Редко применяют также хромовокислые калий и натрий (K_2CrO_4 , Na_2CrO_4), представляющие желтые кристаллы. Окись хрома применяется главным образом в тех случаях, когда необходимо весь хром получить в стекле в виде окиси хрома. Окись хрома очень трудно растворяется в стекле, поэтому она должна быть очень мелкой и хорошо смешана с шихтой.

Калиевый хромпик применяется чаще других препаратов. Для лучшего распределения в шихте он должен быть высушен, мелко растерт или размолот и просеян через самое тонкое сито.¹ Более целесообразно вводить его в шихту в виде концентрированного раствора, которым смачивают часть песка и хорошо перемешивают с остальным отвесом.

¹ Пыль хромпика действует на слизистые оболочки носа и может вызвать своеобразные заболевания.

Соединения хрома обычно достаточно чисты. Их исследуют на содержание серы (окись хрома), хлоридов и сульфатов (хром-пик). Редко и в малых количествах встречаются загрязнения железом и медью. Часто ограничиваются лишь качественным испытанием, иногда определяют только содержание хрома, а в хромпике—нерастворимый остаток.

Соединения железа. Для введения в шихту применяют окись железа, получаемую прокаливанием различных солей железа, обычно железного купороса. Цвет окиси железа изменяется от красного до бурого; чем темнее цвет, тем больше она содержит закиси. Значительно реже применяют закись-окись железа (Fe_3O_4) серого цвета или гидрат окиси железа $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ —бурого цвета. Для окраски простых сортов стекла употребляют, вместо препаратов железа, природные материалы, богатые содержанием железа, как-то: болотную руду, нефелин, трахит и др. Для изготовления светофильтров применение таких материалов не рекомендуется. Обычное загрязнение технической окиси железа составляет SO_3 , присутствующий иногда в значительных количествах, а также кремнезем. При химическом контроле определяют содержание железа, SO_3 и нерастворимый остаток.

Соединения урана. Для введения в шихту урана применяют обычно уранат натрия ($\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), представляющий кристаллы светложелтого цвета. Применяют также окись урана (U_3O_8). Препараты урана достаточно чисты. Уранат натрия содержит иногда небольшие количества сульфатов и карбонатов. При химическом контроле определяют обычно лишь количество урана.

Соединения ванадия. Соединения ванадия применяют в редких случаях для окраски стекла (светофильтры). Для введения в шихту употребляют ванадиевую кислоту (V_2O_5) или ванадиевокислый натрий ($\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$). Продажные препараты достаточно чисты.

Соединения молибдена, вольфрама и титана. Эти соединения чрезвычайно редко применяются для окраски, так как они окрашивают лишь фосфатные стекла. Молибден и вольфрам вводят в шихту в виде трехокси (MoO_3 , WO_3) или в виде аммонийных солей молибденовой и вольфрамовой кислот. Препараты эти достаточно чисты и содержат лишь следы посторонних веществ. Для введения в шихту титана применяют двуокись титана—белый порошок. Техническая двуокись титана (титановые белила) часто содержит Fe, Mn, Sn, Si, из которых наиболее вредными являются Fe и Mn.

Редкие земли. Из редких земель для окраски стекла имеют значение церий, неодим и празеодим. Из препаратов церия применяют двуокись церия (CeO_2) или азотнокислую соль $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_4]$. Окись церия благодаря ничтожным примесям, главным образом празеодима, окрашена в желтый цвет. Азотнокислый церий—оранжево-красного цвета. Соединения церия, применяемые для изготовления почти бесцветных стекол, поглощающих ультрафиолетовые лучи, должны быть по возможности свободны от примесей других

редких земель, увеличивающих поглощение в видимой части спектра. Технические препараты церия содержат значительные количества других редких земель, главным образом празеодима.

Для введения в шихту празеодима и неодима применяют их азотнокислые соли $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ (первая зеленого и вторая — фиолетового цвета), а также окиси Pr_2O_3 зеленоватого и Nd_2O_3 — голубого цвета. Технический препарат, называемый окисью дидима или азотнокислым дидимом, содержит и празеодим и неодим с преобладанием последнего. Кроме того он загрязнен и другими редкими землями церитовой группы: церием, лантаном и самарием, общее количество которых часто превышает содержание неодима и празеодима. Несмотря на значительно более высокую стоимость чистых препаратов, для окраски стекла приходится в большинстве случаев применять последние.

Соединения золота. Соединения золота вводят в шихту в виде раствора хлорного золота (AuCl_3), которое в готовом виде поступает в продажу в запаянных стеклянных ампулах. Водный раствор готовят из расчета на содержание 100 г металлического золота в литре воды. При изготовлении хлорного золота из металлического его разбивают на наковальне в тонкие листочки и растворяют при нагревании в царской водке. После растворения разбавляют водой до содержания 100 г Au в литре. Обычными примесями к металлическому золоту бывают медь и серебро. Примесь меди не вредит. Если же примесь составляет серебро, то после растворения остается белый осадок хлористого серебра (AgCl), который отфильтровывают. Иногда осадок серебра не удаляют; в этом случае золотой рубин получается более красного цвета, без фиолетового оттенка, так как серебро сильно поглощает фиолетовые лучи.

Соединения серебра. Соединения серебра вводят в шихту в виде азотнокислого серебра (AgNO_3), представляющего собой белые кристаллы, легко растворимые в воде. На свету азотнокислое серебро и растворы его постепенно разлагаются с выделением металла; хранить препараты серебра следует поэтому в темноокрашенных банках. Для лучшего распределения в шихте применяют водный раствор азотнокислого серебра, содержащий 100 г Ag в литре. Продажное азотнокислое серебро достаточно чисто и не содержит примесей, вредных для окраски.

Соединения серы. Эти соединения применяются для получения в стекле сульфидов (CdS , FeS), окрашивающих стекло в желтый и коричневый цвет. Из сульфидных соединений применяется лишь сернистый кадмий (CdS), представляющий собой порошок — от желтого до оранжевого цвета, что зависит от способа его изготовления. Технический сернистый кадмий содержит обычно 95—98% CdS и примеси: Na_2S (до 2%), Na_2SO_4 (до 1%), свободную серу (1,5—2%) и NaCl (до 1%).

Содержание сульфата и серы должно учитываться, так как первый действует как окислитель, а сера — как восстановитель. В шихты, содержащие сернистый кадмий, вводят иногда также элементарную серу в виде молотой черенковой или в виде серного цвета,

которая препятствует окислению CdS и повышает содержание $\text{S}^{\prime}$ в стекле.

При окраске стекла сульфидом железа (FeS) образование последнего вызывают почти всегда путем введения в шихту сульфата натрия и угля или опилок за счет содержащихся в стекле окислов железа. Иногда для получения окраски применяют вещества, содержащие одновременно серу и восстановитель, как например каменный уголь, конский навоз и др. Образование сульфида железа можно вызвать и без добавки сульфата при помощи одних восстановителей за счет тех небольших количеств сульфатов, которые в качестве примеси всегда имеются в материалах шихты. В старых рецептах часто рекомендуют для получения сульфидной окраски вводить муку, опилки определенной древесной породы, овес, крахмал и другие вещества, что, конечно, не имеет под собой никаких обоснований.

Соединения селена. Из соединений селена для окраски стекла применяют обычно элементарный селен или селенисто-кислый натрий. Рекомендуется также применение селенисто-кислого бария и селенисто-кислого цинка, а для селенового рубина—сульфо-селенида кадмия. Последние препараты в СССР в промышленных количествах не изготавливаются. Элементарный селен (Se) известен в двух модификациях—черной и красной. В продажу он поступает или в виде кусков или в виде мелкого порошка. Из вредных примесей он содержит серу (1—2%) и в незначительных количествах железо.

Селенисто-кислый натрий (Na_2SO_3) представляет собой мелкие кристаллики или порошок белого цвета, легко растворимый в воде. При лежании на воздухе он притягивает влагу и расплывается, поэтому хранить его нужно в запаянных жестянках или в стеклянных банках с притертыми пробками. Селенисто-кислый натрий ядовит: доза $\frac{1}{4}$ г—смертельна. Попадая на кожу, он вызывает болезненные ожоги. Применяется селенисто-кислый натрий главным образом для получения розалина—стекла, окрашенного элементарным селеном. В шихту селенового рубина более целесообразно вводить элементарный селен. Селенисто-кислый натрий достаточно чистый материал и обычно не содержит примесей в количествах, вредящих окраске стекла. При химическом исследовании определяют количество селена, нерастворимый остаток, а в случае наличия и примеси тяжелых металлов.

В таблице 13 приведены для облегчения расчетов шихты „шихтные множители“ для наиболее важных красителей. Шихтный множитель показывает, сколько весовых частей данного материала (100%-ного) необходимо взять, чтобы получить одну весовую часть красящего компонента.

2. Глушители

Из веществ, служащих для придания стеклу непрозрачного, молочного вида, в настоящее время применяются почти исключи-

Т а б л и ц а 13
Шихтные множители красителей

Краситель		Материал для введения в шихту			Шихтный множитель
Формула	Молекулярный вес	Наименование	Формула	Молекулярный вес	
CoO	74,97	Закись кобальта	CoO	74,97	1,000
CoO	74,97	Закись-окись кобальта .	Co ₃ O ₄	240,91	1,071
CoO	74,97	Окись кобальта	Co ₂ O ₃	165,94	1,107
NiO	72,80	Закись никеля	NiO	72,80	1,000
NiO	72,80	Гидрат закиси никеля .	Ni(OH) ₂	90,80	1,247
NiO	72,80	Углекислый никель . .	NiCO ₃	116,80	1,604
NiO	72,80	Окись никеля	Ni ₂ O ₃	161,60	1,110
Cu	63,60	Закись меди	Cu ₂ O	143,20	1,126
Cu	63,60	Окись меди	CuO	79,60	1,251
CuO	79,60	Окись меди	CuO	79,60	1,000
CuO	79,60	Медный купорос	CuSO ₄ ·5H ₂ O	249,66	3,136
Mn ₂ O ₃	158,00	Пирролюзит, перекись марганца	MnO ₂	87,00	1,101
Mn ₂ O ₃	158,00	Марганцевокислый калий	KMnO ₄	158,10	2,001
Cr ₂ O ₃	152,00	Окись хрома	Cr ₂ O ₃	152,00	1,000
Cr ₂ O ₃	152,00	Каленый хромпик . .	K ₂ Cr ₂ O ₇	294,20	1,935
Cr ₂ O ₃	152,00	Натриевый хромпик . .	Na ₂ Cr ₂ O ₇	298,00	1,960
CrO ₃	100,00	Каленый хромпик . .	K ₂ Cr ₂ O ₇	294,20	1,471
CrO ₃	100,00	Натриевый хромпик . .	Na ₂ Cr ₂ O ₇	298,00	1,491
FeO	71,84	Закись-окись железа, . .	Fe ₃ O ₄	231,52	1,074
FeO	71,84	окалина	Fe ₂ O ₃	159,68	1,111
Fe ₂ O ₃	159,68	Окись железа	Fe ₂ O ₃	159,68	1,000
V ₂ O ₃	150,00	Окись железа	V ₂ O ₃	150,00	1,300
V ₂ O ₃	150,00	Трехокись ванадия . .	Na ₄ V ₂ O ₇	306,00	2,040
V ₂ O ₅	182,00	Ванадиевокислый натрий	Na ₄ V ₂ O ₇	306,00	1,681
Se ₂ O ₃	328,50	Ванадиевокислый натрий	SeO ₂	172,25	1,049
Se ₂ O ₃	328,50	Двуокись церия	Ce(NO ₃) ₃	388,29	2,364
SeO ₂	172,25	Азотнокислый церий . .	CeO ₂	172,25	1,000
SeO ₂	172,25	Двуокись церия	Ce(NO ₃) ₄	388,29	2,254
Nd ₂ O ₃	336,60	Азотнокислый церий . .	Nd ₂ O ₃	336,60	1,070
Nd ₂ O ₃	336,60	Окись неодима	Nd(NO ₃) ₃	330,33	1,963
Pr ₂ O ₃	329,80	Азотнокислый неодиm . .	Pr ₂ O ₃	329,80	1,000
Pr ₂ O ₃	329,80	Окись празеодима	Pr(NO ₃) ₃	326,93	1,982
Au	197,20	Азотнокислый празеодим	AuCl ₃	303,58	1,539
Ag	107,88	Хлористое золото	AgNO ₃	169,89	1,575
CdS	144,46	Азотнокислое серебро . .	CdS	144,46	1,000
Se	79,20	Сернистый кадмий	Se	79,20	1,000
Se	79,20	Селен элементарный . .	Na ₂ SeO ₃	173,20	2,187
		Селенистокислый натрий			

тельно фтористые соединения: криолит, кремнефтористый натрий и плавковый шпат.

Криолит. Криолит представляет собой двойную соль фтористого натрия и алюминия (Na₃AlF₆). Большие залежи его нахо-

дятся в Гренландии. В небольших количествах криолит встречается на Урале. Для нужд промышленности главная масса криолита готовится теперь искусственно, причем сырьем служат отходы суперфосфатных заводов. Искусственный криолит представляет собой мелко кристаллический порошок белого цвета. Лучшие сорта его по составу почти точно соответствуют химической формуле и являются значительно более чистыми, чем природный криолит. В качестве примесей синтетический криолит часто содержит соду, кремнезем, кремнефтористый натрий и гидрат окиси алюминия. Содержание этих веществ иногда бывает очень высоким.

Качество криолита оценивается по содержанию в нем фтора и затем алюминия. Повышенное содержание натрия и кремнезема, если они учитываются при расчете шихты, безвредно, хотя и является лишним балластом. Для получения чисто белого стекла важно возможно малое содержание железа, которое в лучших сортах искусственного криолита не превышает 0,03%.

Ввиду того, что криолит вводится в молочные стекла в больших количествах, необходимо производить его полный количественный анализ и данные анализа учитывать при составлении шихты, что особенно важно при изготовлении накладного стекла.

Кремнефтористый натрий (Na_2SiF_6). Кремнефтористый натрий является натровой солью кремнефтористо-водородной кислоты (H_2SiF_6). В природе он не встречается, а изготавливается из отходов суперфосфатного производства. Он представляет собой белый порошок, трудно растворимый в воде. Хотя содержание фтора в кремнефтористом натрии и больше чем в криолите, но при варке он улетучивается значительно сильнее, чем криолит и его приходится вводить в шихту в таких же, а иногда и в больших количествах. Технический материал содержит обычно от 75 до 95% Na_2SiF_6 . Так же, как и для криолита, необходимо производить достаточно детальный количественный анализ, особенно для низкосортных сортов материала.

Плавиковый шпат (CaF_2). Плавиковый шпат встречается в природе во многих местах. По внешнему виду он представляет крупные кристаллические, просвечивающие куски белого цвета. Иногда, благодаря примесям, он бывает слабо окрашен в различные цвета. Обычные загрязнения плавикового шпата: кремнезем, глинозем, известь, гипс и железо. Два последних вещества являются наиболее вредными.

Костяная зола. Из фосфорнокислых соединений костяная зола являлась до последнего времени наиболее употребительным материалом для глушения стекла. Она представляет белый нерастворимый в воде порошок, который содержит обычно 80—85% основного фосфорнокислого кальция $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$, около 10% CaCO_3 и некоторое количество фосфорнокислого магния и CaF_2 . В настоящее время вместо костяной золы предпочитают употреблять искусственно изготовленные фосфорнокислые соли, из которых большее значение имеют: трикальций фосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, „преципитат“, близко соответствующий формуле CaHPO_4 , фосфаты натрия, обычно метафосфат натрия с двумя молекулами кристалли-

зационной воды и другие. При анализе соединений фосфора обычно определяют потерю при прокаливании, фосфорную кислоту и главное основание (Na_2O , CaO).

Прочие глушители. Кроме фтористых и фосфорнокислых солей, другие глушители в настоящее время весьма редко применяются в стекольной промышленности. К ним относятся: окись олова, окись циркония, тальк, мышьяк и др.

Окись олова (SnO_2) представляет собой довольно тяжелый, нерастворимый в воде порошок белого цвета. Приготовленная обычным путем, она плохо распределяется в стекломассе и часто образует крупные хлопья и сгустки SnO_2 . Для лучшего распределения ее в стекле прежде готовили так называемую „кальцину“, для чего плавляли смесь 60—80% свинца и 20—40% олова в пламенной печи и счерпывали гребком образующуюся на поверхности смесь окислов. Препараты олова контролируют на общее содержание олова, на металлическое олово, свинец и Fe_2O_3 .

Окись циркония (ZrO_2) как глушитель вводится в шихту, как таковая, или в виде препарата „террара“, представляющего собой соединение окиси циркония с кремнекислотой (80% ZrO_2 и 20% SiO_2). У нас в СССР в промышленных количествах соединения циркония не изготавливаются.

Тальк ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), вводимый иногда в шихты молочных стекол, должен по возможности близко соответствовать теоретическому составу. В случае большого содержания примесей он легко растворяется в стекле и не действует тогда как глушитель. Существенное значение имеет и величина зерна. Обычными примесями являются — глинозем, окислы железа и марганца.

Трехокись мышьяка (As_2O_3) применяется для глушения стекол с высоким содержанием свинца. Так как для глушения стекла требуется довольно высокое содержание мышьяка, то необходимо особое внимание обращать на содержание в нем железа.

В таблице 14 приведены шихтные множители для различных глушителей.

3. Окислители и восстановители

Большинство цветных стекол требуют окислительных условий варки для предупреждения перехода красящих окислов в низшие степени окисления. В ряде случаев (рубины, стекла окрашенные сульфидами, FeO , Cr_2O_3 и др.) необходимы восстановительные условия варки. Помимо регулирования характера пламени в печи, нужные условия варки достигаются введением в шихту окислителей или восстановителей.

Окислители. В качестве окислителей применяются натриевая и калиевая селитры часто совместно с трехокисью мышьяка. Из селитр всегда следует предпочесть калиевую, как разлагающуюся при более высокой температуре и оказывающую поэтому более сильное окислительное действие. Она менее гигроскопична и удобнее поэтому для хранения и смешения с шихтой. Натриевую селитру вводят лишь тогда, когда стекло не должно содержать

Т а б л и ц а 14
Шихтные множители глаушителей

Компонент глаушителя, по которому производится расчет		Материал для введения в шихту		Шихтный множитель	Вводимый с глаушителем стеклообразующий окисел	
Формула	Молекулярный вес	Наименование	Формула		Формула	Количество весовых частей на 1 весовую часть материала
F	19,00	Криолит	$3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$	210,10	Na_2O^1	0,443
F	19,00	Кремнефтористый натрий	Na_2SiF_6	188,30	Al_2O_3^1	0,730
F	19,00	Плавиковый шпат	CaF_2	78,07	Na_2O^1	0,929
P_2O_5	142,08	Трикальций фосфат	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	310,29	SiO_2^1	0,920
P_2O_5	142,08	Фосфат кальция, двузамещ.	CaHPO_4	136,11	CaO	0,542
P_2O_5	142,08	Метафосфат натрия	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	156,04	CaO	0,412
SnO_2	150,70	Окись олова	SnO_2	150,70	Na_2O	0,199
ZrO_2	122,60	Окись циркония	ZrO_2	122,60	—	—
$3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$	362	Т а л ь к	$3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	380,16	—	—
As_2O_3	198,0	Трехокись мышьяка	As_2O_3	198,0	—	—

1 Вводимый стеклообразователь рассчитан на окисел, хотя он содержится в глаушителе, как фторид.

окси калия. Натриевая селитра легко расплавляется на влажном воздухе. Разложение ее заканчивается при 725° , т. е. примерно на 200° ниже, чем калиевой селитры. Благодаря низким температурам разложения селитры не оказывают сильного окисляющего действия в процессе варки стекла, особенно если варка происходит при высокой температуре и продолжается долго. Главное действие селитры производят в период развара шихты, окисляя органические вещества и сульфиды, присутствующие в материалах шихты.

Трехокись мышьяка нитратами переводится в пятиокись и является сильным окислителем по отношению к некоторым красителям, причем действие ее растягивается на весь период варки. По отношению к ряду красителей, как например хромовому ангидриду и окиси марганца, трехокись мышьяка является восстановителем и переводит эти окислы в окислы низшей валентности (стр. 86).

Восстановители. В качестве восстановителей, добавляемых в шихту, находят применение уголь, различные углеродистые вещества и порошки металлов, окислы которых не окрашивают стекла.

Уголь, как восстановитель, применяют лишь в виде древесного угля, так как каменные угли содержат значительное количество железа и серы, вызывающие окраску стекла. Уголь является весьма сильным восстановителем, и при введении его в шихту, не содержащую красителей, в количестве свыше $0,2\%$, обычно появляется желтая сульфидная окраска. При значительном содержании красителей, способных восстанавливаться, образование сульфидов начинается при большей добавке угля. Древесный уголь для введения в шихту должен быть измельчен и отсеян от частиц крупнее $1-2$ мм.

Древесные опилки часто предпочитают углю благодаря более легкой их дозировке и более удобному обращению с ними. При восстановлении древесными опилками не столь легко образуется сульфидная окраска, так как большие количества воды, выделяющиеся при сгорании опилок, разлагают сульфиды. Неудобство опилок — непостоянное содержание в них влаги, быстро изменяющееся в зависимости от влажности помещения. Контроль на влажность опилок следует поэтому производить непосредственно перед составлением шихты. Опилки должны быть отсеяны от частиц крупнее $2-3$ мм.

Вместо опилок применяют также и другие обугливающиеся вещества, как-то: сахар, муку и пр. Применение этих веществ не имеет особых преимуществ, хотя сахар, например, благодаря постоянству состава, допускает более точную дозировку и может быть, в случае надобности, очень равномерно распределен в шихте (раствор).

Винный камень или кислый виннокислый калий ($\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) представляет собой кристаллический белый порошок; однако в стеклоделии применяют более дешевый неочищенный винный камень, который благодаря загрязнению органическими веществами окрашен в бурый цвет. Как восстановитель, винный камень нашел специальное применение при изготовлении рубиновых стекол,

особенно медного рубина. Вместо винного камня применяют иногда также винную кислоту. Преимуществ перед другими восстановителями (древесными опилками или сахаром) винный камень и винная кислота не имеют.

Соединение олова, а именно закись олова (SnO), оловянная соль ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и оловянные опилки (Sn) часто применяются при изготовлении рубинов. Роль их в этих стеклах — не только как восстановителя, но повидимому, и как защитного коллоида, препятствующего образованию крупных коллоидных частиц. При полной замене соединений олова другими восстановителями хороший медный рубин, во всяком случае, не удастся получить.

Олово может находиться в стекле как в виде двухвалентного, так и более устойчивого — четырехвалентного. Поэтому, в отличие от большинства других восстановителей, соединения двухвалентного олова (SnO , SnCl_2) оказывают восстанавливающее действие до самого конца варки. Соединения олова являются слабыми восстановителями и прибавленные даже в больших количествах не вызывают обычно образование сульфидов. Порошок, металлического олова приходится готовить на заводе, для чего пользуются хрупкостью олова, нагретого почти до температуры его плавления. Олово расплавляют, выливают в фарфоровую ступу и быстро разбивают пестиком до превращения в порошок, который затем отсеивают от крупных частиц. Закись олова и оловянная соль приобретаются готовыми. Первая представляет собой порошок серого цвета; оловянная соль или двуххлористое олово — кристаллы белого цвета. Оловянная соль сильно гигроскопична, легко окисляется и требует хранения в банках с притертыми пробками или в запаянных жестянках.

Металлическая сурьма по своему действию сходна с оловом. В стекле сурьма может находиться в трех- и пятивалентной форме. Так как более устойчивой в стекле оказывается трехвалентная сурьма, то она не производит такого восстанавливающего действия, как двухвалентное олово и поэтому в качестве восстановителя сурьма применяется в виде металла, хотя по отношению к некоторым красителям (CrO_3 , Mn_2O_3) и трехокись сурьмы является восстановителем. Сурьма хрупка и легко размалывается на бегунах. Как восстановитель она применяется в стеклоделии все же редко.

Металлические алюминий и магний являются чрезвычайно сильными восстановителями, причем действие их заканчивается в первый период варки. Некоторое применение они находят лишь для получения сульфидно окрашенных стекол (FeS). Преимущество их в этом случае перед органическими восстановителями то, что они при стогрании не образуют газообразных продуктов, а стекло плавится более спокойно и не пенит.

В качестве восстановителей иногда применяются также аммонийные соли кислот, не содержащих кислорода, главным образом хлористый аммоний, применение которого рекомендуется при изготовлении увиолевых стекол. Хлористый аммоний, являясь также осветлителем, вводится, наряду с хлористым натрием, в шихты,

требующие восстановительных условий варки, когда введение обычных осветлителей (мышьяк, селитра) исключается.

По отношению к некоторым красителям (CrO_3 , Mn_2O_3) хорошим восстановителем является трехокись мышьяка (см. стр. 86), действие которой продолжается до окончания процесса варки.

В таблице 15 приведено для удобства расчетов количество кислорода, которое требуется для полного окисления 1 весовой части различных восстановителей. Следует заметить, однако, что углерод не всегда сгорает до CO_2 , а частью выделяется в виде CO . Такие восстановители, как Al и Mg частично испаряются в виде металла. Кроме того и сила восстановления различных веществ различна. Поэтому расчеты по замене одного восстановителя другим могут служить лишь для ориентировки.

Т а б л и ц а 15

Количество кислорода, отнимаемое восстановителями

Материал для введения в шихту			Количество весовых частей кислорода, требуемого на 1 весовую часть восстановителя ¹
Наименование	Формула	Молекулярный вес	
Уголь	C	12,0	2,70
Древесные опилки	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	342,2	1,12
Винный камень	$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	188,1	0,40
Винная кислота	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	150,0	0,50
Олово металл	Sn	118,7	0,80
Закись олова	SnO	134,7	0,10
Оловянная соль	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	225,7	0,07
Сурьма металл	Sb	120,2	0,20
Алюминий металл	Al	27,1	0,90
Магний металл	Mg	24,3	0,70

ГЛАВА ШЕСТАЯ

ВАРКА И РАЗДЕЛКА ЦВЕТНЫХ И ГЛУХИХ СТЕКОЛ

1. Стекловаренные печи

Для варки цветных и глухих стекол применяются печи самых разнообразных типов и размеров, начиная от малых одnogоршковых и кончая ваннами большой емкости. Специально для варки цветного стекла стекловаренные печи обычно не проектируются, а используются печи, применяемые для варки тех же сортов неокрашенного стекла. Главная масса цветного стекла варится все же в горшковых, а не в ваннных печах, что объясняется не столько

¹ Количество кислорода рассчитано для окисления: H — до H_2O , C — до CO_2 и металлов — до оксидов.

непригодностью ванн печей для варки высококачественных цветных стекол, сколько отсутствием потребности в большом количестве стекла, окрашенного в какой-либо один определенный цвет. Частый же переход от варки в ванне стекла одного цвета к другому представляет значительные трудности и непроизводителен. Ванные печи нашли поэтому применение в производстве массовых дешевых изделий, главным образом бутылок и консервной тары, стекло для которых окрашивается в оранжевый, коричневый или зеленый цвет, причем в качестве красителей применяются наиболее дешевые природные красители, а основное сырье обычно содержит значительные количества железа. Для этих же изделий за границей, главным образом в Америке, часто закрашивают стекло в ванне в желто-розовый цвет при помощи селена (розалин).

Изделия из криолитового молочного стекла, главным образом осветительная арматура, изготавливаются теперь в громадных количествах, поэтому здесь также оказывается целесообразным применение ванн печей. Благодаря легкоплавкости и большой кристаллизационной способности криолитовое стекло требует специфических условий варки и выработки. Наиболее пригодными здесь оказались весьма неглубокие ванны небольшой емкости с относительно высокой температурой в выработочной части ^{111, 112}.

Благоприятно складываются обстоятельства также для варки в ванной печи листового сигнального стекла, некоторые сорта которого (желтый, зеленый и красный) требуются в большом количестве. Чернятинским заводом НКПС была освоена варка желтого (сульфидного) сигнального стекла в 25-тонной ванне с выработкой его машиной Фурко ¹¹³. В настоящее время заводом использована часть канала Фурко, кюльдесак и одна подмашинная камера которого переконструированы на варочную часть, а вытягивание стекла производится второй машиной. Является показательным, что такая небольшая ванна с одной машиной Фурко покрывает за 2 месяца работы годовую потребность СССР в желтом листовом сигнальном стекле.

В 1939 году бригадой ГОИ под руководством автора было поставлено на том же Чернятинском заводе производство красного (медный рубин со сплошной окраской) листового сигнального стекла. Небольшая самостоятельная ванна емкостью 8 тонн стекло-массы была выделена с другого конца канала Фурко. Варка происходит в кюльдесак, переоборудованном в варочную часть. Вытягивается стекло последней (10-й) машиной канала, причем в шахте машины происходит и наводка рубина. Для создания требуемого для наводки режима шахта утеплена и в нее подведены две газовые горелки.

Перечисленными выше случаями листового сигнального, молочного и бутылочного стекла и ограничивается главным образом область применения ванн печей для варки цветного стекла.

Для наиболее ответственных и качественных стекол (свето-фильтры) применяют одно-двухгоршковые печи, в которых наиболее легко осуществляется требуемый режим и не приходится считаться с условиями варки стекла другого состава, находящегося

в прочих горшках. Однгоршковые печи являются необходимыми при производстве цветного оптического стекла, так как это соответствует условиям варки оптического стекла (мешание, студка).

Для варки менее ответственных цветных стекол как технических, так и декоративных (сортовых — посудных) применяют многгоршковые печи, причем по условиям производства часто приходится одновременно варить стекла различных составов и различной окраски. В производстве посудного, а также технического цветного стекла весьма распространено изготовление изделий путем наклада, причем слой окрашенного стекла составляет лишь небольшую часть от общей толщины изделия. Белое стекло в этом случае экономичнее варить в ванной печи. Горшковая печь с цветным стеклом должна быть, конечно, расположена в непосредственной близости от выработочной части ванной печи.

Конструкция печей для варки цветного стекла должна предусматривать возможность получения температуры до $1470-1500^{\circ}$ и позволять легко менять характер пламени.

2. Составление шихты

Приготовление шихты цветных стекол в общем не отличается от таковой для неокрашенных стекол. Существенно важным является точная дозировка и хорошее распределение в шихте красителей, количество которых иногда бывает весьма незначительным. Для отвешивания красителей следует применять весы, обеспечивающие точность навески до $0,3-0,5\%$.

Красители, вводимые в шихту в весьма незначительных количествах, целесообразно для удобства отвешивания заранее разбавлять каким-либо материалом шихты (лучше всего сухой просеянной содой) с таким расчетом, чтобы содержание красителя в смеси составляло 1% или 10% . В этом случае вместо 1 г красителя берут соответственно 100 или 10 г смеси. Для лучшего распределения в шихте малых количеств красителя применяют также достаточно разбавленные водные растворы. Отмеренным количеством такого раствора смачивают часть отвешенного для шихты песка, который затем в случае надобности подсушивают и смешивают с остальной шихтой. Такой способ всегда применяют для введения в шихту соединений золота и серебра.

Какой бы краситель и в каких бы количествах ни применялся, его не следует вводить непосредственно в шихту, а прежде необходимо перемешать с частью песка до получения однородно окрашенной массы и лишь затем смешивать с остальной шихтой, причем и здесь о достаточном распределении красителя судят по однородности окраски шихты.

Шихтная мастерская должна быть обеспечена достаточным количеством инвентаря, чтобы для шихт с различными красителями имелись отдельные колоды для смешения шихт и носилки. Особенно важно иметь отдельные колоды и носилки для шихт, содержащих кобальт и хром, так как благодаря большой красящей силе этих красителей достаточно небольших остатков шихты, чтобы

вызвать нежелательную закраску стекла другого сорта. При составлении шихты с другими красителями посуда должна, во всяком случае, весьма тщательно очищаться от остатков предыдущей. При смешении шихты в смесительных барабанах, особенно если они имеют лопасти и крылья, необходима перед составлением новой шихты очистка их путем прогонки смесителя вхолостую с песком.

3. Варка

Режим варки цветных стекол в ряде случаев ничем не отличается от режима варки стекол тех же составов, не содержащих красителей. Сюда относятся стекла, окрашиваемые небольшими количествами кобальта, никеля и урана. В других случаях отличие в режиме варки заключается в создании особо окислительной или восстановительной атмосферы печи, что достигается регулировкой подачи газа и воздуха, а также уменьшением или увеличением тяги дымовой трубы.

Шихты, требующие окислительных условий варки, выделяют обычно значительные количества кислорода и поэтому пеняют. Особенно сильное вспенивание наблюдается при варке стекол, содержащих большое количество марганца. Слабо пеняют стекла, окрашиваемые железом, хромпиком и медью. Сильное вспенивание происходит также при варке стекол, окрашиваемых сульфидами. Во избежание переливания стекла через край горшка, а также для ускорения провара такие шихты следует засыпать часто, но небольшими порциями. При варке пенящих шихт не удастся обычно довести стекломассу до полного осветления. При попытке поднять температуру печи наступает вследствие термической диссоциации красящих окислов новое вспенивание, количество пузырей резко увеличивается, а стекло часто идет через край горшка. Чистая проба получается лишь после полного разложения красителя, что, в случае окраски марганцем или сульфидами, сопровождается почти полным исчезновением окраски.

Пенящиеся стекла, как правило, весьма быстро освобождаются от мошки, и проба стекла, взятая вскоре после развара шихты, содержит лишь крупные кислородные или сульфидные пузырьки. При такой пробе, содержащей лишь отдельные, не слишком многочисленные пузырьки, можно начать студку стекла. Во время студки происходит полное осветление стекломассы, так как кислородные и сульфидные пузыри при понижении температуры легко растворяются в стекле, содержащем красящие окислы. Многие красители (CoO ; NiO , CuO , FeO) обуславливают сильное поглощение стеклом тепловых лучей, благодаря чему стекломасса прогревается лишь за счет конвекции тепла, но не за счет теплового излучения. Период провара таких шихт значительно затягивается поэтому по сравнению с аналогичными шихтами, не содержащими красителей. Ускорению провара таких стекол способствует многократное бурление, имеющее целью поднять наверх нижние, более холодные слои стекломассы. В тех случаях, когда многократное бурление недопустимо из-за опасения выгорания окраски, провар стекломассы достигается только за счет времени и температуры.

Бурления при помощи мокрой деревянной чурки или картофеля следует по возможности избегать для стекол, окрашиваемых марганцем и хромовым ангидридом. Окраска в этих случаях достигается окислами, неустойчивыми при высоких температурах, диссоциации которых препятствует повышенное давление кислорода в стекломассе. При бурлении чуркой таких стекол происходит обычно вспенивание стекломассы за счет освобождающегося кислорода, что сопровождается переходом красителя в низшие степени окисления и соответствующим изменением окраски. Стекла, требующие окислительных условий варки, целесообразно бурлить сжатым воздухом или лучше кислородом, подаваемым через изогнутую трубку, охлаждаемую на всем ее протяжении водой. Следует избегать бурления стекол, окрашенных сульфидами, элементарным селеном и стекол, глушенных фторидами, так как всякое бурление способствует здесь выгоранию окраски. При варке этих стекол бурление при помощи деревянной чурки применяют специально с целью „выжечь“ краситель при перекраске или при чрезмерном заглушении стекломассы. Следует отметить, что во всех перечисленных выше случаях, когда бурление является нежелательной операцией, стекла достаточно хорошо гомогенизируются и осветляются без бурления, так как шихты всех этих стекол, за исключением розалина, до конца провара выделяют большие количества газов, перемещающихся стекломассу, причем крупный пузырь, остающийся в стекле к концу провара, полностью исчезает при студке. Для всех других стекол, содержащих красители, нечувствительные к атмосфере печи или требующие восстановительных условий варки, бурление не вредит окраске и может производиться многократно.

Варка оптического цветного стекла, применяемого обычно для изготовления точных светофильтров, не отличается в общем от варки оптического неокрашенного стекла, за исключением изложенных выше условий атмосферы печи и характера освещения. Механическое перемешивание стекломассы, являющееся характерной операцией оптического стекловарения, производится таким же образом и в случае варки цветного оптического стекла. Перемешивание стекла, как известно, способствует выделению растворенных в нем газов, и стекла, содержащие красители в виде кислородных соединений, неустойчивых при высоких температурах (Mn_2O_3 , CrO_3 , SiO и др.), обычно сильнее диссоциируют при размешивании стекла. Размешивание таких стекол не следует начинать слишком рано и при высокой температуре печи. Наиболее рациональным в этих случаях является кратковременное размешивание, производимое при снижающейся температуре (студка).

Операция студки цветного стекла не представляет каких-либо особенностей. Правда, стекла, поглощающие благодаря содержанию красителей тепловые лучи, стынут более медленно, и период студки их затягивается.

При варке цветных стекол в многогоршковых печах возникают затруднения из-за необходимости одновременной варки стекол, требующих различных режимов, так как на заводах, даже специально занятых производством цветных стекол, редко бывает, чтобы во

всех горшках печи одновременно варилось стекло какого-нибудь одного цвета. Большая часть горшков обычно бывает занята неокрашенным белым стеклом и лишь в нескольких горшках производится варка цветных стекол, причем одновременно варятся самые разнообразные составы. Бывает, что в печи одновременно варятся криолитовое, молочное стекло, требующее низкой температуры, окрашенное марганцем фиолетовое стекло, требующее окислительных условий, и медный рубин, для которого необходима высокая температура и восстановительное пламя. Результатом такой варки бывает брак цветного стекла: молочное стекло выгорает, фиолетовое — обесцвечивается и становится полосатым, а рубин принимает бурый, печеночный вид.

По условиям производства часто бывает необходимо варить одновременно различные цветные стекла, однако, при правильно составленном расписании варок, все же в значительной степени можно уменьшить разнообразие варящихся одновременно сортов и, во всяком случае, избежать одновременной варки таких противоположных по условиям варки сортов, как фиолетовые и рубиновые. В производстве сортового посудного стекла всегда необходимо иметь в запасе достаточное количество различных сортов цапф, служащих для наклада. В этом случае всегда можно избежать неудобной в данное время варки стекла какого-либо цвета. Наибольшие неприятности бывают, когда спешно требуется варка медного рубинового стекла, так как условия его варки наиболее отличны от условий варки других стекол, и готовые рубиновые цапфы могут успешно вывести из затруднений.

Помимо подбора пригодных для совместной варки сортов стекол, при составлении расписания следует принимать во внимание и возможную „закраску“ горшков. В горшках, в которых варилось зеленое хромовое или темное кобальтовое стекло, даже после подчистки нельзя плавить белые или слабо окрашенные, например желтые и розовые стекла. В новых горшках следует начинать варить бесцветные или наиболее слабо окрашенные стекла с такими красителями, которые легко выгорают (сернистые соединения, марганец), и лишь затем переходить к варке стекол, окрашенных в темные цвета. Варку составов, наиболее сильно разъедающих горшки (криолитовое, черное), также лучше приурочить к концу, перед ставкой новых горшков. В случае неожиданной порчи горшка, например с темносиним или черным стеклом, варку этого стекла следует перенести в наиболее закрашенный горшок, а в новом горшке начать варку белого или слабо окрашенного стекла.

В качестве примера покажем, как должно составляться расписание варок. Пусть в восьмигоршковой печи за 12 варок требуется сварить: 8 горшков молочного криолитового стекла, 4 марганцевого фиолетового, 7 голубого медного, 4 желто-зеленого хромового, 3 желтого сульфидного, 6 синего кобальтового, 2 черного, 2 серого, 2 коричневого (окись железа и пиролюзит) и 8 медного рубина. В четырех горшках постоянно варится белое неокрашенное стекло. Расписание варок может быть составлено, как показано в таблице 16.

Т а б л и ц а 16

№№ варок	№ № горшков								Условия варки
	1	2	3	4	5	6	7	8	
1	Белое	Белое	Белое	Белое	Белое	Белое	Фиолет.	Голубое медное	Окислительное пламя. Невысокая температура
2	"	"	"	"	Молочное	Молочное	То же	То же	
3	"	"	"	"	То же	То же	То же	То же	
4	"	"	"	"	То же	То же	То же	То же	Восстановит. пламя. Невысокая темпер.
5	"	"	"	"	То же	То же	Синее	То же	
6	"	"	"	"	Желтое	Желтое	"	Желтое	
7	"	"	"	"	Зеленое хром.	Рубин	"	Рубин	Восстановительное пламя. Высокая температура
8	"	"	"	"	То же	"	"	"	
9	"	"	"	"	То же	"	"	"	
10	"	"	"	"	То же	"	"	"	Окислительное пламя. Невысокая температура
11	"	"	"	"	Серое	Коричневое	Черное	Голубое медное	
12	"	"	"	"	"	То же	То же	То же	

Варку молочных стекол лучше, конечно, перенести в наиболее сильно разъеденные горшки из-под белого стекла. Согласно этому расписанию, более тщательной подчистки боем белого стекла требует только 8-й горшок после 5-й варки. Из прочих горшков каждый раз при переходе на новый сорт должно быть лишь тщательно вычерпано стекло предыдущей варки. Шихты белых стекол приходится иногда изменять, подгоняя их по плавкости к цветным.

В некоторых случаях все же бывает невозможно, по условиям производства, избежать совместной варки составов, требующих различных условий. В таких случаях атмосферу печи следует держать по возможности нейтральной или слабо окислительной и в шихты, требующие окислительных условий, вводить больше селитры, а в шихтах, требующих восстановительных условий, увеличивать содержание восстановителей.

При совместной варке мягких (легкоплавких) и жестких (тугоплавких) составов — первые засыпают на несколько часов позднее вторых. Более тугоплавкими составам можно делать меньшее количество засыпок, т. е. наваривать неполные горшки, а также увеличивать количество боя или же не дорабатывать тугоплавкое стекло до дна горшка. Мягкие молочные криолитовые стекла, особенно предназначенные для наклада и содержащие поэтому большое количество криолита, при продолжительной варке легко выго-

рают и становятся прозрачными, а потому, как правило, засыпаются позднее других шихт.

Для регулирования процесса варки следует считаться и с распределением температуры в печи. Часто бывает, что одна сторона печи постоянно имеет более высокую температуру, чем другая; горшки, расположенные ближе к горелкам, также имеют иную температуру, чем средние. Этими обстоятельствами также следует пользоваться и засыпать более тугоплавкие шихты в горшки, находящиеся в наиболее горячем месте.

При подгонке цвета и густоты окраски следует, прежде чем начинать варку еще неиспытанного состава в большом горшке, проверить рецепт путем пробной варки в небольшом тигле, вместимостью 2—3 кг шихты. Особенно важно производить также пробные варки для проверки правильности расчета стекол, содержащих одновременно несколько красителей, как например серых нейтральных, цвет которых сильно зависит от качества красителей и от условий варки. Таким же образом может быть проверен, а в случае надобности и изменен коэффициент термического расширения стекла, и последнее может быть испытано на пригодность для наклада (стр. 229).

Пробные тигельные варки стекол, окраска которых легко выгорает (селеновый рубин, желтое сульфидное, молочное криолитовое), дает ненадежные результаты, так как при варке этих стекол из одной и той же шихты в тигле и в большом горшке получают, вследствие различного выгорания красителей, различные результаты. Следует отметить необходимость ведения подробных записей как отдельных испытаний на данном заводе рецептов, так и условий их варки; эти записи должны дополняться образчиками стекол. Такая коллекция образцов с детальной характеристикой условий их изготовления дает ценный материал и экономит время и затраты при разработке новых составов.

4. Выработка

Выработка цветного и глухого стекла, в зависимости от его назначения, производится самыми разнообразными методами. Выработка цветного стекла путем прессовки, отливки и прокатки не представляет каких-либо особенностей по сравнению с неокрашенным стеклом. При разделке путем выдувания значительные трудности появляются в случае темноокрашенных стекол, а также стекол, содержащих красители, поглощающие инфракрасные лучи. При темной окраске стекла мастеру-выдувальщику приходится работать наощупь, так как он не может видеть, насколько правильно продута баночка и насколько равномерно распределено в ней стекло. У недостаточно опытных выдувальщиков изделия получаются поэтому с неравномерной толщиной стенок, причем колебания в толщине изделия наблюдаются большие по его длине, чем по диаметру. Стекла, поглощающие тепловые лучи и, особенно, специально теплозащитные, также вырабатываются с трудом вследствие того, что внутренняя часть набора остывает весьма медленно,

в то время как поверхность остывает нормально. При разделке на поверхности еще слишком жидкого набора образуется корочка, которая препятствует дальнейшему формованию изделия. В этом случае многократное, не сильное подогревание набора стекла облегчает формование. Особые приемы применяются при выдувании, а также при прессовке стекол, окрашенных коллоидными красителями, и глушеных стекол в тех случаях, когда требуется получить окончательную окраску изделий без дополнительного процесса наводки. Приемы подогревания набора перед выдуванием или прессовкой таких стекол были описаны выше в разделах коллоидных красителей и глушения стекла.

Характерной особенностью выработки декоративных и сортовых цветных стекол является применение наклада. Медный и золотой, рубин и желтое стекло с серебром обычно всегда разделяются таким способом. Для наклада применяют также молочные стекла, причем их часто соединяют с цветными (например, колпаки для абажуров). Более слабые, нежные окраски, особенно розовую, фиолетовую и голубую, получают также при помощи покрывания бесцветного стекла тонким слоем цветного, так как получить равномерно окрашенное розовое или очень слабое марганцевое стекло значительно труднее, чем более темное, требуемое для наклада. Изменением толщины наклада можно из одного горшка получить изделия, имеющие окраску различной интенсивности, при одинаковой толщине стенок. В некоторых случаях требуется неравномерная окраска изделия, когда, например, сверху изделия окраска должна постепенно сходить на-нет. Это достигается соответствующим распределением набора цветного стекла на баночке бесцветного. В других случаях, напротив, требуется изготовить предметы с различной толщиной стенок, но равномерной окраски, что также возможно осуществить только при покрывании бесцветного стекла ровным слоем цветного. Не представляет особых трудностей изготовление путем наклада изделий, у которых окрашена или заглушена только нижняя часть.

Особенно эффектными получаются двух-или многослойные накладные изделия, которые подвергаются последующей обработке путем частичного травления, огранки и шлифования. При удачно подобранных отдельных цветных и молочных стеклах для многослойного наклада таким путем можно получать весьма художественные многоцветные изделия.

Помимо названных здесь преимуществ накладных стекол, расширяющих технические возможности изготовления цветных изделий, применение накладного стекла вызывается также и экономическими соображениями. При накладе расход более дорогого цветного стекла горшковой варки составляет обычно 10—15% от веса изделия; главная масса изделия изготавливается из бесцветного стекла, для которого берут наиболее простые и дешевые содово-сульфатные составы, а в случае наличия ванной печи с белым стеклом — стекло из ванны. Ввиду малого количества цветного стекла, необходимого для наклада, для его изготовления оказывается возможным применять более дорогие составы, содержащие сурик, поташ

и борную кислоту. На таких составах получают обычно более чистые и яркие окраски, и стекло имеет лучший блеск, благодаря чему при наружном накладе цветного стекла—изделие облагораживается.

Более простые светофильтры, к которым не предъявляют строгих требований, также часто изготавливаются путем наклада. К накладному стеклу для светофильтров приходится прибегать и в тех случаях, когда не представляется возможным ввести в одно стекло требуемые красители. Зеленое стекло с большим коэффициентом пропускания может быть получено, например, соединением двух стекол—одного голубого с окисью меди и другого желтого сульфидно-кадмиевого. Если же ввести окись меди непосредственно в сульфидное стекло, то образуется сернистая медь, окрашивающая стекло в бурый цвет.

Для изготовления точных светофильтров накладные стекла мало пригодны, так как при последующей шлифовке и полировке, требуемой для таких светофильтров, не удастся сохранить равномерную толщину цветного наклада.

Для изготовления изделий из накладного стекла применяется, в зависимости от рода изготавливаемых изделий, ряд методов, из которых каждый имеет свои преимущества и свои недостатки. В общем различают два способа изготовления накладных стекол, а именно: наклад из горшка и наклад с помощью цапф. Как тем, так и другим способом можно изготовить изделия с внутренним или наружным накладом цветного стекла.

При накладе из горшка мастер набирает на трубку бесцветное стекло в количестве, приблизительно нужном для изготовления изделия, выдувает из него баночку, которую погружает затем в горшок с цветным стеклом, и, вращая трубку, набирает тонкий равномерный слой стекла. После разравнивания набора баночка обычными приемами раздувается в изделие. Такой наружный наклад применяют для покрывания простого стекла окрашенным свинцовым, чтобы иметь снаружи более высококачественное стекло. Наружный наклад необходим также в тех случаях, когда изделие будет затем подвергаться узорчатому гранению и шлифовке, причем на окрашенном фоне, благодаря огранке, должен выделяться белый рисунок. При наружном накладе слой цветного стекла получается обычно менее равномерным, особенно при изготовлении крупных изделий или коляв, так как на большую баночку с трудом удастся набрать и равномерно распределить тонкий цветной слой.

Для внутреннего наклада небольшая баночка изготавливается из цветного стекла и на нее набирается требуемое для формования изделия количество бесцветного стекла. В этом случае слой цветного стекла получается более равномерным и, кроме того, он оказывается защищенным от прямого действия печных газов, воздействию которых изделие подвергается во время формования и отжига и которые оказывают иногда вредное влияние на окраску. Применяют также способ изготовления накладного стекла, при котором цветной слой располагается между двумя слоями бесцветного. Для этого на баночку из белого стекла набирается слой цветного, а за-

тем вновь набирается белое. Слой цветного стекла оказывается при этом защищенным от всяких внешних воздействий и поэтому для его изготовления можно применять недостаточно химически стойкие составы, как например стекла с большим содержанием борного ангидрида и щелочей, которые без защиты быстро разрушались бы при воздействии атмосферы.

Известные преимущества представляет изготовление наклада из цапф или, как их иногда называют, „цапок“. Цапфы представляют собой сплошные цилиндры цветного или глухого стекла и имеют обычно диаметр 3—4 см и длину 20—30 см. За границей изготовлением цапф занимаются специальные заводы, которые поставляют их стекольным заводам в большом ассортименте. У нас в СССР изготовлением цапф приходится заниматься самим заводам-потребителям, причем часто для их изготовления используется оставшееся в горшках по каким-либо причинам недоработанное цветное стекло. Стекло для цапф должно быть совершенно чистое, равномерной окраски, без свилей и пузырей, так как все эти недостатки переходят на изделия и портят их вид. Цапфы должны быть также хорошо отожжены.

Работа по покрыванию цапфами производится следующим образом. Мастер обычным способом изготавливает из белого стекла баночку, в то время как его помощник, набрав на железку небольшое количество стекла (набель), прилепляет к нему цапфу и разогревает ее конец в печи до размягчения. Сильно пристуженную баночку мастер вдавливая затем в размягченную цапфу и ножницами отрезает от цапфы нужное для наклада количество стекла. Баночка с куском цветного стекла разогревается вновь, чтобы цветное стекло расплавилось и растеклось по ее поверхности, а затем на баночку набирается необходимое количество белого стекла и обычными приемами выдувается изделие. Слой цветного стекла получается при этом с внутренней стороны; однако и с этой стороны он оказывается защищенным тонким слоем белого стекла.

Для получения цветного слоя снаружи применяется иной метод работы. Из белого стекла изготавливают небольшую баночку, которую раскрывают, отчего получается небольшой пустотелый цилиндр. Края этого цилиндра несколько отворачивают и к нему плотно прилепляют кусок цапфы. Разогреванием, закатыванием и отдуванием придают цапфе форму баночки. Полученную цветную баночку удлиняют и придают ей форму шара (рис. 98, А), а затем открывают при помощи ножниц и пинцета свободный конец и превращают шар в своего рода колокол (рис. 98, Б). На другой трубке из бесцветного стекла изготавливается шарообразная баночка, внешний диаметр которой лишь немного меньше внутреннего диаметра заготовленного из цапфы колокола. Эта баночка вставляется затем, как показано на рисунке, внутрь колокола. Мастер раздувает баночку белого стекла до тех пор, пока она полностью не соединится с цветным колоколом. После этого цветной колокол отбивают от его трубки, заготовка снова разогревается, выравнивается и раздувается в изделие. Существенным является, чтобы между белой баночкой и цветным колоколом не остался где-нибудь воздух, так

как иначе в этом месте образуется пузырь. Описанный способ покрытия более сложен, чем предыдущий, однако у опытного мастера результаты, в отношении равномерности цветного слоя, получаются лучшими, чем при изготовлении наклада из цапф по предыдущему методу. Недостатком этого способа является остающийся на изделии след от трубки, к которой была прикреплена цапфа, а иногда и остатки белого стекла. Этот способ наклада более пригоден поэтому для изготовления цилиндров, у которых отрезается дно, а также для изделий, где этот недостаток незаметен (дно у вазы).

Более совершенное сплошное покрытие при помощи цапф получают по следующему способу. Из цапфы, как и в предыдущем случае, изготавливается на трубке тонкостенный шар со стенками равномерной толщины (рис. 98, А). Этот шар подогревают в печи до сильного размягчения верхней его половины и затем быстро машут трубкой таким образом, чтобы размягченное верхнее полушарие провисло внутрь шара, благодаря ли собственному весу или благодаря разряжению внутри шара, создаваемому мастером путем отсасывания воздуха через трубку. В образовавшийся таким образом двойной колокол вставляется баночка из белого стекла (рис. 98, В), и дальнейшая обработка производится, как и в предыдущем способе, причем наружная стенка колокола предварительно отделяется путем отмачивания по месту, отмеченному на рисунке пунктиром.

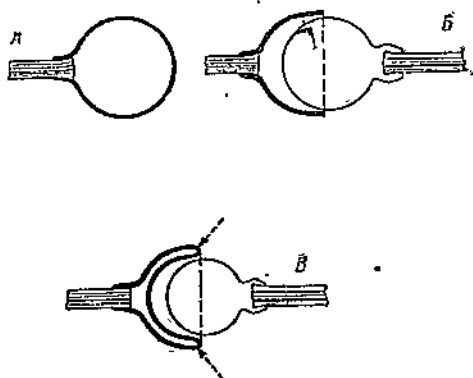


Рис. 98. Различные приемы изготовления накладных стекол.

При изготовлении накладных изделий любым способом существенное значение для удачной наклады и для прочности готовых изделий имеет соответствие коэффициентов термического расширения всех накладываемых друг на друга стекол. В тех случаях, когда цветное и бесцветное стекло одинаковы по составу и отличаются друг от друга лишь содержанием красителя (причем количество его невелико), можно быть уверенным, что накладное изделие будет достаточно прочным. В случае разных составов накладываемых друг на друга стекол, необходимо предварительно рассчитать их коэффициенты расширения. Несмотря на сходство расчетных коэффициентов расширения, следует все-таки еще практически испытать стекла на их пригодность для наклады. Для такого испытания обычными приемами изготавливают из обоих стекол накладной цилиндр, длиной около 20 см, диаметром 5—7 см и толщиной стенки около 2 мм. Оба слоя стекла должны быть, примерно, одинаковы по толщине. Этот цилиндр разрезают или раскалывают на кольца, около 3 см вышины. При очень большой разнице в коэффициентах

расширения обоих стекол цилиндр растрескивается на куски уже при приближении к нему раскаленного железка для отколки и расколоть цилиндр на кольца не удается. В этом случае стекла совершенно непригодны для соединения друг с другом. Если цилиндр удалось расколоть на кольца, и кольца остались целы, то стекла пригодны для наклада. Чтобы точнее определить разницу в коэффициентах расширения, кольца разрезают алмазом по образующей, т. е. сверху вниз. Если у наружного слоя стекла коэффициент расширения больше, чем у внутреннего, то концы кольца разойдутся; если, напротив, коэффициент расширения больше у внутреннего слоя стекла, то концы кольца окажутся сильно сжатыми или же при разрезании образуется спиральная трещина. Концы такого кольца трудно разъединить, но если это удастся, то они заходят один за другой. Если коэффициенты расширения обоих стекол приблизительно равны, то кольцо остается закрытым, при постукивании оно не дребезжит, и концы его легко можно развести. Обычно считают, что разница в коэффициентах линейного расширения обоих стекол, равная $5 \cdot 10^{-7}$, еще допустима и обеспечивает прочность накладных изделий.

Специальное исследование по этому вопросу было произведено Гельгофом и Томасом¹¹⁴, которые показали, что допустимая разность в коэффициентах расширения зависит от ряда факторов, в частности от толщины каждого слоя и от того, находится ли стекло с меньшим коэффициентом расширения внутри или снаружи. В таблице 17 приведены данные, полученные Гельгофом и Томасом, причем они относятся к кольцам, диаметром ~ 70 мм с толщиной стенки ~ 4 мм. Основное стекло имело линейный коэффициент расширения, равный $93,6 \cdot 10^{-7}$, причем слой основного стекла всегда находился внутри кольца. Накладное стекло находилось снаружи кольца и его коэффициент расширения изменялся от $83,6 \cdot 10^{-7}$ до $103 \cdot 10^{-7}$. Как следует из таблицы, коэффициент расширения накладного цветного стекла, слой которого почти всегда бывает тоньше, должен быть меньшим, чем у основного белого стекла. В этом случае разница в коэффициентах линейного расширения допустима до $8 \cdot 10^{-7}$ единиц. В случае большого коэффициента расширения у тонкого накладного стекла наклад оказывается непрочным даже при малой разнице в расширении обоих стекол. Объясняется это тем, что после охлаждения изделия стекло с меньшим коэффициентом расширения находится под влиянием сил сжатия, а с большим — под влиянием растяжения. Так как прочность стекла на сжатие значительно выше, чем на разрыв, то для тонкого слоя накладного стекла условия складываются более благоприятно при меньшем его коэффициенте расширения.

На практике, в случае разницы в коэффициентах расширения, установленной при помощи пробы с кольцами, для понижения коэффициента расширения обычно увеличивают несколько содержание в стекле кремнезема за счет щелочей. Чтобы плавкость стекла при этом не изменилась, целесообразно добавить в шихту борной кислоты, если она не вредит данной окраске. Для повышения коэффициента расширения поступают наоборот. Состав стекла также

Т а б л и ц а 17

Влияние коэффициента расширения накладных стекол на прочность колес 114

а) Коэффициент расширения накладного стекла меньше, чем основного				
№ стекла	α	Внутреннее—толстое наружное—тонкое	Равной толщины	Внутреннее—тонкое наружное—толстое
1	93,6	Не растрескивается	Не растрескивается	Не растрескивается
2	90,8	" "	" "	" "
3	90,6	" "	" "	Растрескивается
4	88,4	" "	Немного растрескивается	"
5	86,2	" "	Растрескивается	"
6	83,6	Немного растрескивается	"	"
б) Коэффициент расширения накладного стекла больше, чем у основного				
№ стекла	α	Внутреннее—толстое наружное—тонкое	Равной толщины	Внутреннее—тонкое наружное—толстое
1	93,6	Не растрескивается	Не растрескивается	Не растрескивается
7	95,3	Растрескивается	Немного растрескивается	" "
8	97,6	"	Растрескивается	" "
9	98,7	"	"	Растрескивается
10	103,0	"	"	" "

0

оказывает влияние на спаиваемость стекол друг с другом. Наиболее хорошо спаиваются между собой свинцовые стекла, а также свинцовое стекло с известковым. В этих случаях нарушение целостности изделий не наступает при большей разнице в коэффициентах расширения. Более точной подгонки коэффициентов расширения требуют жесткие стекла с большим содержанием извести.

Некоторую разницу в коэффициентах расширения накладных стекол создают иногда сознательно с целью повысить термическую прочность изделия. Например, сигнальные или молочные колпаки для мощных ламп, особенно если они работают на открытом воздухе, должны выдерживать резкие колебания температуры. Если коэффициент расширения наружного слоя таких колпаков сделать меньшим, чем у внутреннего, то колпак будет более устойчив к резкому нагреванию изнутри, что происходит при зажигании лампы, а также к резкому охлаждению снаружи (снег, дождь). Таким образом, небольшая разница в коэффициентах расширения стекол для накладки, в случае полых изделий не только допустима, но иногда и желательна. Большая точность в подборе стекол требуется при

изготовлении листового накладного стекла. Уже при незначительной разнице в расширении обоих слоев не удастся получить плоского листа. Холява, расплавленная в разводной печи совершенно плоско, вследствие разницы в сжатии обоих слоев, коробится при охлаждении. Наиболее просто можно получить совершенно плоский лист при разнице в коэффициентах расширения стекол для наклада, если расположить слой цветного или глухого стекла между двумя одинаковой толщины слоями белого стекла.

5. Отжиг и наводка

Отжиг цветных и глухих стекол не представляет каких-либо особенностей по сравнению с неокрашенными стеклами. Небольшие количества красителей, содержащихся в стекле, не влияют существенно и на температуру отжига. Лишь в случае введения больших количеств красителя, значительно изменяющих состав стекла, приходится определять температуру отжига, что представляет известные трудности из-за невозможности определить натяжения в темноокрашенных стеклах оптическим путем. Для таких стекол температуру отжига определяют косвенным путем, обычно по температуре деформации палочки стекла данного сорта.

Для накладных изделий режим отжига устанавливают по стеклу, толщина которого больше, т. е. обычно по белому. Для наводки окраски стекол, содержащих коллоидные красители, используют печи отжига. В производстве таких стекол стремятся получить изделия окрашенными уже при их формовании. В этом случае требуется лишь нормальный отжиг. Если изделия не наводятся при формовании или наводятся недостаточно, то в печи отжига приходится поддерживать более высокую температуру, близкую к температуре размягчения, и выдерживать изделия до приобретения ими требуемой окраски. Время и температура наводки определяются предварительными лабораторными или производственными опытами.

Наводку стекол для точных светофильтров, допуска на кривую поглощения у которых обычно весьма малы, производят теми же методами, как и отжиг оптического стекла. Если температура наводки превышает температуру деформации стекла, то заготовки пересыпают песком или кизельгуром. Порча поверхности таких заготовок приставшими песчинками не имеет значения, так как они все равно будут подвергаться шлифовке и полировке.

ГЛАВА ОДЕДЬМАЯ

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ПРОЗРАЧНЫХ И ГЛУХИХ СТЕКОЛ РАЗЛИЧНОЙ ОКРАСКИ

Приведенные в предыдущих главах данные о поглощении отдельных красителей и о влиянии различных факторов на окраску, дают достаточный материал для расчета шихты стекла с требуемым

спектральным поглощением и содержащего два и более красителей. В большинстве случаев может быть заранее рассчитана с достаточной точностью кривая спектрального поглощения или пропускания и определен цвет стекла в стандартной трехцветной системе. Пример такого расчета будет дан в следующей главе.

В большинстве случаев состав основного стекла не играет большой роли в окраске стекла, поэтому как правило мы ограничиваемся лишь общими указаниями о составе шихт, о применяемых концентрациях красителей и об условиях варки.

В производстве цветного стекла следует по возможности придерживаться наиболее простых кальций-натриевых или кальций-калиево-натриевых составов и для различной окраски применять по возможности один и тот же состав основного стекла. Это вызывается не только экономическими соображениями, но, главным образом, соображениями упрощения ряда производственных условий (одинаковые условия варки, отжиг, коэффициент расширения накладных стекол и избежание путаницы боев).

Составы рекомендуемых шихт приводятся нами лишь в тех случаях, когда требуемая окраска не может быть получена на произвольном составе основного стекла. Для таких стекол приходится применять часто весьма сложные составы (рубины, увиолевые стекла), однако и в этом случае не следует постоянно менять принятый состав стекла в каждом случае получения неудовлетворительной окраски, а обратить внимание на технологический процесс.

1. Стекла фиолетовые и пурпурные

Окраска стекла в фиолетовый цвет, особенно для декоративных целей, применяется редко. Значительно чаще окрашивают стекло в пурпурный цвет, причем ряд получаемых пурпурных оттенков называют розовым, фиолетовым, лиловым, сиреневым.

Чаще всего применяют окись марганца, с помощью которой можно получить пурпурную (фиолетовую) окраску любой интенсивности, а также селен (розалин), позволяющий получать лишь слабо окрашенные стекла.

Цвет марганцевых стекол мало зависит от состава основного стекла, а потому обычно применяют простые составы. Изменить оттенок марганцевого стекла можно добавкой кобальта или железа. При добавке к марганцевому стеклу окиси кобальта уменьшается пропускание в красной части спектра, и цвет стекла становится более синим. При большей добавке кобальта ($3\% \text{Mn}_2\text{O}_3 + 0,3\% \text{CoO}$) стекло становится темным и пропускает только фиолетовые лучи и крайние красные.

При добавке к марганцевому стеклу окиси железа уменьшается пропускание в фиолетовой части спектра, и стекло приобретает сначала более красноватый оттенок, а при увеличении содержания железа цвет переходит в коричнево-красный („вейн-рот“, цвет красного вина). Добавка окиси железа должна быть умеренной (до 15--20% от содержания Mn_2O_3), так как она восстанавливает окись марганца до почти бесцветной закиси. Так как часть марганца

в присутствии окиси железа обесцвечивается, то количество марганца в шихте следует значительно увеличить. При слишком большой добавке окиси железа (40—50% от количества Mn_2O_3) получается желтое или коричневое стекло, содержащее только Fe_2O_3 и MnO .

Для изготовления чисто пурпурного (розового) стекла с помощью элементарного селена необходимо применять калиевые составы или калиево-натриевые со значительным преобладанием калия. Натриевые стекла окрашиваются в желтовато-розовый цвет.

Кроме широко применяемых марганца и селена, силикатные стекла могут быть окрашены в фиолетовый и пурпурный цвет неодимом, никелем (если применяется калиевое основание), а фосфатные стекла — титаном.

Кобальт в малых концентрациях окрашивает стекло в синий цвет, а в больших ($> 0,5\%$ при 2 мм толщины) в сине-фиолетовый. Это обусловлено пологим ходом кривой поглощения кобальта в сине-зеленой части спектра и значительным уменьшением пропускания синих и зеленых лучей с увеличением концентрации. С помощью кобальта на некоторых боро-силикатных стеклах с высоким содержанием борного ангидрида (стр. 92), а также на некоторых фосфатных можно получить красно-пурпурную (розовую) окраску.

2. Стекла синие

Для окраски стекла в синий цвет применяются почти исключительно окись кобальта и окись меди. Окись кобальта, кроме синих и фиолетовых, пропускает также крайние красные лучи, поэтому цвет синих кобальтовых стекол имеет некоторый пурпурный оттенок. Окись меди, кроме синих, пропускает также зеленые лучи, поэтому стекла, окрашенные окисью меди, имеют сине-зеленый или голубой цвет. Наиболее чистая синяя окраска получается при одновременном введении в стекло окиси кобальта и окиси меди. Окись меди, сильно поглощая красные лучи, уничтожает пропускание кобальтовых стекол в этой части спектра. Отношение $CoO:CuO$ обычно составляет примерно 1:10, хотя часто ограничиваются и меньшей добавкой окиси меди. Для окраски пригодны любые составы, однако следует иметь в виду, что окись меди окрашивает калиевые стекла и, особенно, свинцово-калиевые и стекла с борной кислотой в зеленый цвет благодаря увеличению поглощения в синей и фиолетовой части спектра. Такое же изменение окраски происходит и при увеличении концентрации окиси меди в стекле. Наибольшим относительным пропусканием синих лучей (чисто голубой цвет) обладают кальций-натриевые стекла, содержащие небольшое количество меди.

Из кобальтовых стекол наиболее широкую область пропускания в синей части спектра имеют бариевые и особенно свинцовые составы. С помощью одного кобальта можно окрасить стекло в чисто синий цвет, применяя в качестве основного боросиликатное стекло с большим содержанием B_2O_3 и малым содержанием щелочей и добавляя в шихту хлористый натрий (стр. 92).

Кроме этих красителей для окраски в голубой цвет можно применять закись железа, которая в видимой части спектра имеет такую же кривую поглощения, как и окись меди. Трудность получения в стекле всего введенного железа в виде закиси ограничивает применение таких стекол лишь некоторыми специальными случаями.

Молибденом и вольфрамом в синий цвет могут быть окрашены фосфатные стекла, однако на практике эти красители не применяются для получения синих стекол.

3. Стекла зеленые

Для окраски стекла в различные зеленые цвета применяется почти исключительно окись хрома или окись хрома вместе с окисью меди.

Хромовые стекла, сваренные в окислительных условиях, содержат значительное количество хрома в виде хромового ангидрида и, сильно поглощая фиолетовые и синие лучи, относительно много пропускают красных лучей. Цвет такого стекла зелено-желтый. При введении в шихту восстановителей или большого количества мышьяка (1—1,5%) и при варке в восстановительных условиях — весь хром получается в виде трехокси. Стекло имеет максимум пропускания около $\lambda = 550$ м μ и желто-зеленую окраску. Для получения чисто зеленого цвета необходима добавка окиси меди. В этом случае варку следует вести в окислительных условиях с тем, чтобы получить в стекле возможно большую часть хрома в виде CrO_3 , что обеспечит сильное поглощение в фиолетовой и синей части спектра. Добавленная окись меди отрежет красную часть спектра, и полученное стекло будет иметь зеленую окраску. Максимум пропускания такого стекла находится около 525 м μ , причем, в зависимости от относительных количеств меди и хрома и условий варки, он может значительно сдвигаться в ту и другую часть спектра. Отношение $\text{CuO}:\text{CrO}_3$ в шихте зеленых стекол составляет обычно 3—4 (например, 0,5% CrO_3 — 2% CuO). Следует иметь в виду, что окись меди в присутствии хрома значительно меньше диссоциирует и поглощает, примерно, вдвое больше, чем когда хром в стекле отсутствует. Для получения зеленых стекол с помощью хрома и меди пригодны любые составы, хорошие результаты получаются на простых кальций-натриевых составах.

Окраска стекла в зеленый цвет может быть получена и путем комбинирования других красителей, окрашивающих в голубой и желтый цвет, например UO_3 — CuO , CdS — FeO .

Окись урана с окисью меди применяется для окраски в слабый зеленый цвет дорогих стекол для художественных изделий (например, UO_3 1—1,5%, CuO 0,5—1%).

Зеленое стекло с большим общим коэффициентом пропускания можно получить, введя в желтое кадмиевое стекло (CdS) закись железа. Закись железа имеет почти такую же кривую спектрального поглощения, как и окись меди, а сернистый кадмий более круто, чем хромовый ангидрид, отсекает фиолетовую часть спектра, причем гра-

нида поглощения CdS может быть получена в любой части спектра. Во избежание образования сернистого железа необходимо применять составы с большим количеством окиси цинка ($> 10\%$) и не вводить очень больших количеств железа. Недостатком этих стекол является сложность их изготовления (наводка) и необходимость применять дорогие составы, содержащие окись цинка и сернистый кадмий. Вводить в кадмиевое желтое стекло окись меди вместо закиси железа нельзя, так как при этом образуется сернистая медь. Такое зеленое стекло можно изготовить лишь путем наклада на желтое кадмиевое стекло голубого медзого.

Кобальт совместно с желтыми красителями мало пригоден для получения зеленых стекол, так как зеленые лучи кобальт поглощает довольно сильно, и получаемые таким путем зеленые стекла обладают малым общим коэффициентом пропускания и, кроме того, пропускают крайние красные лучи.

В зеленый цвет можно окрасить стекло одной окисью меди, применяя ее в очень больших концентрациях (стекло для наклада), а также применяя стекла с большим содержанием окиси свинца или борного ангидрида.

Смесь окислов железа ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$) также окрашивает стекло в зеленый цвет различных оттенков, зависящих от отношения в стекле $\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$. Кривая спектрального поглощения весьма полого, и стекло имеет значительную относительную плотность в зеленой части спектра, поэтому получаемые окраски мало насыщены и неяркие. Окислами железа окрашивают лишь дешевые, главным образом бутылочные стекла, в которых железо присутствует часто как загрязнение сырья.

Соединения ванадия и, особенно, празеодима, вследствие высокой стоимости весьма редко употребляются для окраски стекла в зеленый цвет; применение их ограничено лишь некоторыми специальными светофильтрами.

4. Стекла желтые и коричневые

В желтый цвет окрашивают красители, поглощающие фиолетовую или фиолетовую и синюю часть спектра. Если краситель обладает при этом пологой кривой поглощения, т. е. заметно поглощает по всему спектру, то получается коричневое окрашивание.

Для окраски в желтый цвет применяется целый ряд красителей. Наиболее крутую кривую спектрального поглощения и, наиболее чистую, яркую окраску дает сернистый кадмий. Изготовление таких стекол было детально описано выше (стр. 166).

Серебро в коллоидальном состоянии также окрашивает стекло в довольно яркий желтый цвет. Окрашивание им также было подробно описано выше (стр. 189).

Более дешевые стекла окрашиваются сернистым железом (стр. 135), кривая спектрального поглощения которого значительно более полого; стекло обладает заметным поглощением по всему видимому спектру. Цвет стекла поэтому не чисто желтый, а коричнево-желтый. Более чистая желтая окраска получается при

малой концентрации красителя. При большей добавке сульфата и сильном восстановлении стекло окрашивается в коричневый цвет.

Для окраски посудных и декоративных изделий часто применяют хромовый ангидрид, который в чистом виде окрашивает стекло в яркий желтый цвет, но на практике, вследствие неизбежной диссоциации, часть CrO_3 переходит в Cr_2O_3 , и стекло приобретает заметный зеленоватый оттенок. Варку желтого хромового стекла следует производить по возможности в окислительных условиях, чтобы возможно большая часть хрома осталась в виде CrO_3 .

Для окраски более дорогих стекол применяют уран, который, кроме желтой окраски, сообщает стеклу зеленую флюоресценцию. Стекла с большим содержанием окиси свинца окрашиваются ураном в яркий цвет и не флюоресцируют.

Желтая и коричневая окраски могут быть получены также с помощью окиси железа и марганца. Концентрации этих красителей должны быть подобраны таким образом, чтобы железо при помощи Mn_2O_3 было полностью окислено до окиси, окрашивающей стекло в желтый цвет, а марганец полностью восстановлен до закиси, которая, хотя и слабо, также окрашивает стекло в желтый цвет. При малых количествах окиси железа стекло окрашивается в желтый цвет, а при больших — в коричневый (см. рис. 53 г, стр. 117). Отношение между содержанием окиси железа и окиси марганца в шихте, необходимое для получения желтой окраски, зависит от условий варки и, при недостаточном количестве окиси марганца вследствие образования закиси железа, стекло окрашивается в желто-зеленый или зеленый цвет. Окрашивание при помощи железа и марганца часто применяют в ваннах печах для бутылочного стекла.

В таблице 18 показаны по Мюллеру¹¹⁵ окраски, которые обычно получаются в горшковых и ваннах печах при различном отношении $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Mn}_2\text{O}_3$ в шихте. Желтую окраску можно также получить с помощью никеля, применяя в качестве основного натриево-боросиликатное стекло с большим содержанием борной кислоты (стр. 92). Желто-коричневая окраска может быть получена

Т а б л и ц а 18

Окраска стекла, получаемая с помощью Fe_2O_3 и Mn_2O_3 ¹¹⁵

Содержание в шихте в %		Ц в е т с т е к л а	
Окись железа	Окись марганца	Сваренное в горшке	Сваренное в ванне
0,75	3,5	Светложелтый	Зелено-желтый
1	2	Желто-зеленый	Яркозеленый
2	2	Зелено-желтый	Почти совершенно зеленый
2	4	Яркий золотисто-желтый	Желто-зеленый
2,25	6,5	Светлокоричневый	Светлый, но неяркий
1	7—8	Темный оранжевый	Грязноватый, светлый

с помощью селенида железа. Однако на практике ни никель, ни селенид железа для получения желтых и коричневых стекол не применяют, так как такие окраски могут быть получены более простым и дешевым способом.

5. Стекла оранжевые

Для окраски в оранжевый цвет применяют в общем те же красители, что и для окраски в желтый: сернистый кадмий с добавкой селена, сернистое железо и окись железа вместе с окисью марганца.

Наиболее чистая и яркая окраска получается при применении сернистого кадмия и селена, относительные количества которых должны быть подобраны таким образом, чтобы граница пропускания ($\lambda_{гр}$) лежала в пределах 540—580 м μ . Более дешевые оранжевые стекла, но с более пологой кривой спектрального поглощения могут быть получены при введении в шихту сульфата и восстановителей (FeS). При малой концентрации (небольшая добавка восстановителя) получаются желтые стекла; при более сильном восстановлении окраска переходит в оранжевую. Для получения желтых и оранжевых стекол вводить соединения железа не следует. При очень сильном восстановлении сульфата и, особенно, при введении в шихту соединений железа окраска переходит в коричневую.

Окись железа, введенная вместе с окисью марганца в некоторых соотношениях, также окрашивает стекло в золотисто-желтый и оранжевый цвет (табл. 18).

Способом цементации с помощью серебра также можно окрасить стекло в довольно яркий оранжевый цвет. Окрашиваемое стекло должно содержать для этого значительные количества окислов с переменной валентностью, лучше всего достаточное количество окиси сурьмы (5—10%).

Стекло для дорогих посудных и декоративных изделий часто окрашивают в оранжевый цвет с помощью золота вместе с каким-либо желтым красителем. Такие окраски имеют иногда специальные названия („танго“, „аврора“ и т. д.). Желтый краситель должен быть введен в достаточном количестве, количество же золота должно быть взято очень небольшое.

Из желтых красителей для бессвинцовых составов применяют уран (0,5—1% UO_3) и реже сернистый кадмий с добавкой серы (0,7—1,0% $CdS + 0,2—0,4\%$ S). Для свинцовых составов применяют уран (1—3% UO_3) и серебро (0,05—0,10% Ag). Золото вводят в количестве—0,005—0,008%.

6. Стекла красные

Окрашивание в красный цвет достигается только с помощью коллоидных красителей—золота, меди, сернистой сурьмы и селена с сернистым кадмием. Получение таких стекол было подробно изложено в разделе коллоидных красителей.

Из красных стекол селеновый рубин, благодаря крутой кривой

спектрального поглощения и возможности получить границу пропускания в любой части спектра, находит применение как для изготовления светофильтров, так и различного рода посудных и декоративных изделий. Недостатком его является склонность к образованию печенки при многократных выгреваниях набора стекла, что требуется при изготовлении сложных выдувных изделий.

Медный рубин применяется главным образом как дешевое красное сигнальное стекло и менее пригоден для изготовления посудных изделий. Золотой рубин, напротив, применяется преимущественно для изготовления декоративных изделий, окрашенных в цвета от самого нежного розового до насыщенного красного.

7. Стекла серые

Серые нейтральные стекла, т. е. не имеющие цветного оттенка, получают при равномерном поглощении стеклом света по всему видимому спектру. Красителя для получения серых стекол нет, и эти стекла изготавливаются путем введения в шихту одновременно нескольких красителей.

С помощью изученных красителей не удастся получить стекло, равномерно поглощающее по всему спектру; спектральное поглощение нейтральных серых стекол представляется не в виде прямой линии, параллельной оси длин волн, а в виде ломаной или изогнутой линии более или менее приближающейся к прямой.

В тех случаях, когда характер кривой поглощения не имеет значения, а важно лишь отсутствие цветного оттенка, изготовление серого стекла не представляет особых трудностей. Необходимо лишь правильно подобрать два таких красителя, которые дают „дополнительную“ друг к другу окраску (стр. 29). Следует иметь в виду, что при окраске стекла смешение цветов является субтрактивным, и результирующий цвет зависит не только от цвета вводимых в стекло красителей, но и от характера их кривых спектрального поглощения. Дополнительные до белого (серого) в этом смысле являются, например, следующие пары красителей: $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} + \text{NiO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} + \text{Se}$.

При помощи двух красителей часто не удастся получить серое стекло, не имеющее какой-либо, хотя бы и слабый, цветной оттенок. Тогда необходимо добавить в надлежащем количестве третий краситель, который наиболее сильно поглощал бы лучи, соответствующие данному цветному оттенку.

Серое стекло, не обладающее равномерным поглощением, по спектру, представляется серым лишь в определенной толщине и при определенном источнике света (солнце, электрическая лампа накаливания). При изменении толщины или при изменении характера освещения такое серое стекло приобретает цветной оттенок.

При изготовлении декоративного серого стекла некоторый цветной оттенок даже желателен, как например, фиолетовый или синеватый (стальной—серый цвет) и другие. Более нейтральное серое стекло требуется для изготовления дымчатых очков, так как стекла, имеющие побочные оттенки, не позволяют правильно

определять окраску рассматриваемых через них предметов. В некоторых случаях, как например для изготовления нейтральных клиньев для фотометрических целей, требуются серые стекла, обладающие по возможности равномерным поглощением во всех частях видимого спектра. Подбор концентраций красителей для таких стекол весьма сложен и требует проведения ряда опытных варок, сопровождаемых измерением спектрального поглощения.

Несмотря на введение ряда красителей, даже в лучших серых нейтральных стеклах колебание в плотности на отдельных участках спектра достигает 30% и больше. На рис. 99 показаны кривые показателя поглощения двух нейтральных серых стекол N G—1 и N G—5, фирмы Шотт.

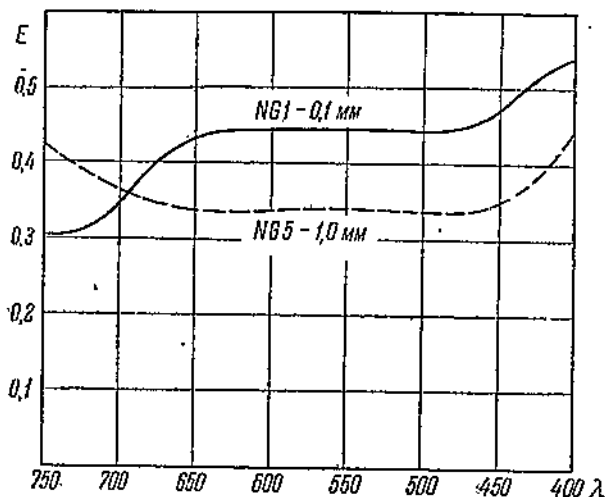


Рис. 99. Спектральные кривые показателя поглощения нейтральных серых стекол фирмы Шотт.

Для изготовления серых стекол пригоден целый ряд красителей. Как уже указывалось выше, зеленая окраска, вызываемая смесью окислов железа ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$), хорошо может быть нейтрализована с помощью никеля, марганца или элементарного селена. Названные красители, как известно, применяются для так называемого «физического» обеспечивания стекла, которое осно-

вано на нейтрализации цветного оттенка, содержащего окислы железа стекла, и достигается введением красителей, сообщающих дополнительную окраску. При больших концентрациях красителей избыточное поглощение становится резче, и получение темносерого стекла труднее, чем светлосерого. При помощи окислов железа и никеля, например, легко можно получить светлосерое стекло; при увеличении же концентрации или при увеличении толщины стекло приобретает красный оттенок и для получения темносерого стекла необходимо добавить окись меди или другой краситель, сильно поглощающий красные лучи.

Серые стекла, полученные с помощью окислов железа и элементарного селена, имеют желтый оттенок и для уничтожения его необходима добавка кобальта.

Серое стекло можно получить путем комбинирования и других красителей. Зеленое стекло с максимумом пропускания $\lambda = 500 - 525$ мμ можно, например, получить с помощью окиси меди и хрома, а добавкой к нему красителей с дополнительной окраской — никеля,

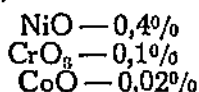
марганца или селена — можно нейтрализовать окраску и получить серое стекло.

Тарди¹¹⁶ сообщает о возможности изготовить серое стекло с весьма равномерным пропусканием по спектру путем введения в силикатно-фосфатное стекло двух красителей — титана (пурпурная окраска) и железа (зеленая окраска).

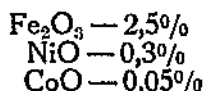
При изготовлении серых стекол не удастся обойтись без применения неустойчивых в процессе варки красителей, могущих находиться в стекле в различных степенях окисления (Cr, Mn, Fe, Cu).

Ввиду необходимости при изготовлении серых стекол применять неустойчивые красители, не представляется возможным дать определенную рецептуру таких стекол. Укажем лишь примерные концентрации красителей для получения серых стекол с показателем поглощения около 0,5. Эти данные могут служить лишь для ориентировки при проведении опытных варок серых стекол.

I. Кальций-калиево-натриевое основное стекло:



II. Кальций-натриевое основное стекло:



Варка серых стекол должна производиться в окислительных условиях.

8. Стекла черные

Черное стекло получается при введении красителей, вызывающих полное поглощение всех световых лучей. Такое полное поглощение стеклом света может быть достигнуто увеличением количества красителей в шихте серого стекла. Черное стекло можно получить и при помощи одного лишь красителя, прибавленного в очень больших количествах, так как многие красители поглощают по всему спектру.

Наиболее удобным красителем для получения черного стекла является марганец. Благодаря диссоциации окиси марганца во время варки стекла и переходу ее в слабо окрашивающую закись, марганец приходится вводить в очень больших количествах. Часто встречаются рецепты черных стекол, содержащие 20 и больше процентов пиролюзита. Для понижения диссоциации окиси марганца в шихту черного стекла целесообразна добавка хромпика (см. рис. 44), который, кроме того, дает дополнительное поглощение в красной и фиолетовой частях спектра.

При одновременном введении в шихту пиролюзита и хромпика можно ограничиться сравнительно небольшими количествами их и получить дешевое черное стекло высокого качества. Преимуществом таких черных стекол являются также их хорошие вырабо-

точные свойства, так как ни марганец, ни хром не поглощают тепловых лучей, и стекло легко поддается разделке путем выдувания. Массивное листовое черное стекло, предназначенное для изготовления различных досок для столов, письменных приборов, вывесок, а также для прессовки массивных изделий, может быть окрашено весьма небольшими количествами красителей. Для этих целей обычно оказывается достаточно введение 2—3% пиrolюзита и 1,5—2% хромпика. Для выдувного стекла, которое не должно просвечивать уже в толщине 0,5—1 мм, достаточно ввести 3,5—5,0% пиrolюзита и 2—2,5% хромпика. Варку следует вести, как и варку других марганцевых стекол, в окислительных условиях.

Еще более дешевое черное стекло можно получить с помощью закиси и сульфида железа. В шихту вводят 3—5% окиси железа, 2—3% сульфата и большое количество угля или древесных опилок. Такое стекло, благодаря закиси железа, плохо пропускает тепловые лучи, медленно стынет и непригодно для выдувания. В очень тонких слоях стекло имеет зеленый цвет.

В шихты черных стекол можно прибавлять значительные количества стекольного боя или даже производить варку на одном бое, добавляя лишь красители. Целесообразно использовать при этом смешанный бой различных цветных стекол.

Черное стекло следует варить в старых, уже наиболее сильно закрашенных горшках из-под других цветных стекол, так как после черного стекла не удастся хорошо очистить горшок.

9. Стекла глухие цветные

Глухие окрашенные стекла изготавливаются более редко, чем цветные прозрачные или глухие белые и служат почти исключительно для изготовления различного рода декоративных изделий, как-то: отливок или прессовки досок, подставок, облицовочных плиток, для штамповки бус, пуговиц и других мелких предметов. В качестве посудного стекла, а также для изготовления осветительной арматуры окрашенные глухие стекла применяются редко, причем в последнем случае предпочитают изготавливать путем накладки двухслойные изделия, в которых внутренний слой представляет белое молочное стекло, а наружный—прозрачное цветное (абажуры). Окраска глухих стекол производится путем добавки в шихту молочного стекла тех же красителей, как и для прозрачных цветных стекол.

Цвет сильно заглушенных стекол обусловлен лучами, отраженными от поверхности и лучами, отраженными от глушащих частиц. Белый свет, падая на поверхность окрашенного глухого стекла, проникает лишь на небольшую глубину в толщу стекла, при этом часть света избирательно поглощается красителем. Встречая на своем пути частицы глушителя, заключенные в массе стекла, световые лучи отражаются от них в различных направлениях, и большая часть их выходит обратно, причем прежде чем выйти на поверхность, лучи снова проходят слой окрашенного стекла и снова изменяются в своем спектральном составе. Частицы глушителя,

лежащие близко от поверхности, будут отражать мало измененный белый свет, частицы же, лежащие глубже, отбросят лучи, сильно измененные в своем спектральном составе. Так как к цветным лучам, отражаемым от частичек, лежащих далеко от поверхности, присоединяется белый цвет, отраженный частицами, лежащими у поверхности стекла, а также благодаря избирательному отражению и рассеянию цветных лучей глушащими частицами цвет глухого стекла отличается от цвета прозрачного стекла, окрашенного тем же красителем.

Для получения окраски определенной интенсивности в случае глухого стекла требуются большие количества красителей, чем в случае прозрачного. Чем сильнее заглушено стекло, тем больше должна быть и добавка красителей, так как в этом случае световые лучи проникают на меньшую глубину и отражаются главным образом от частиц, лежащих у поверхности, следовательно, проходят меньший путь в окрашенной среде.

Благодаря неизбежной примеси белого цвета, отраженного от верхних слоев глухого стекла, получение насыщенных цветов глухих стекол возможно лишь с красителями, имеющими крутой ход кривой спектрального поглощения (например, CdS), и то лишь при условии введения их в больших концентрациях. Большинство красителей обладает пологими кривыми поглощения и окрашенные ими глухие стекла получают или белесоватыми, при малой концентрации красителя, или слишком темными — при большой концентрации. Более насыщенную окраску имеют слабо глушенные стекла; такие стекла производят и более приятное впечатление, они, как говорят, имеют „глубину“.

При изготовлении окрашенных глухих стекол часто не только не стремятся получить равномерную окраску, но искусственно вызывают образование чередующихся пятен и полос различной окраски и различной степени заглушенности, наподобие мрамора, яшмы и других поделочных минералов. Для получения таких стекол в различных горшках варят различно окрашенные составы и вычерпывают часть стекла из одного горшка в другой и обратно, после чего несколько размешивают стекломассу. Вычерпывание и размешивание должны производиться в достаточно вязком состоянии и незадолго перед выработкой, так как иначе стекла продиффузируют одно в другое и окраска получится более или менее равномерной. Лучших результатов можно достичь замешиванием в горшок с готовым стеклом кусков боя различной величины с другой окраской. Коэффициенты расширения сменяемых стекол должны быть, конечно, близкими. Лучший вид имеют стекла, полученные смешением составов одной окраски, но с различным количеством глушителя или различающиеся лишь по концентрации красителя.

Для окраски пригодны любые составы глухих стекол. На практике обычно применяют составы, глушенные фтористыми или фосфорнокислыми глушителями. Для наклада применяют наиболее глухие из криолитовых стекол или же свинцовые стекла, глушенные мышьяком.

При варке стекла температуру печи держат в зависимости от типа окрашиваемого глухого стекла. Шихты, содержащие фтористые соединения, засыпают позднее других и в более холодные горшки; составы с фосфорнокислыми солями варят при более высокой температуре. Добавка в шихту селитры или восстановителей, а также окислительное или восстановительное пламя требуются в зависимости от прибавляемых красителей.

Ниже, при описании окраски в различные цвета, мы не приводим составов шихт, так как изменить шихты молочного стекла добавкой красителей, селитры или восстановителей, на основании уже приведенных выше данных по окраске прозрачных стекол, не представляет затруднений.

Окраска в *пурпурный* или *фиолетовый* цвет получается при помощи окиси марганца. Для окраски более пригодны не слишком глухие составы. Для более синего (лилового) цвета в шихту добавляют небольшие количества окиси кобальта. Для слабо заглушенного стекла количество окиси марганца составляет 2—5%. Стекла, глушеные фосфорнокислыми соединениями, менее пригодны для окраски марганцем, так как они требуют высокой температуры варки, благодаря чему окись марганца легко переходит в неокрашивающую закись. Золото окрашивает слабо глушеные стекла в розовый цвет, более глухие стекла окрашиваются им в сиреневый цвет. С селеном (розалин) получаются слабые оттенки тельного цвета.

Для окраски в *синий* цвет применяют окись кобальта, окись меди или оба красителя вместе. Кобальт дает цвета от голубого (0,03—0,10%) до темносинего (0,4—1,0%), с окисью меди получают голубые и зеленоватые бирюзовые тона. Для большего сходства с бирюзой прибавляют небольшие количества окиси кобальта (2—3% CuO и 0,05—0,07% CoO). Окись кобальта вместе с окисью меди дает наиболее красивые цвета; в различных соотношениях эти красители часто применяются для окраски глухих составов.

В *зеленый* цвет окрашивают обычно окисью хрома с добавкой окиси меди или кобальта. Одна окись хрома или с добавкой лишь небольших количеств окиси меди дает желто-зеленый цвет. Зеленая окраска получается при большей добавке окиси меди (1% хромпика и 2—3% окиси меди). Окись хрома вместе с кобальтом дает сине-зеленые, так называемые „турецкие“ цвета (1,5% хромпика и 0,15% окиси кобальта).

Окраска глухих стекол в *желтый* цвет более трудна, чем окраска прозрачных. Окись железа совместно с пиролюзитом дает при малых количествах желтоватый цвет слоновой кости; взятые в больших количествах эти красители окрашивают в грязно-желтый и коричневый цвет. Окраска сернистым железом также не дает чистого тона. Для получения чистой и яркой желтой окраски наиболее пригоден сернистый кадмий с небольшой добавкой серы. В этом случае целесообразно не применять глушителей, а концентрацию сернистого кадмия взять настолько большой, чтобы при данном методе выработки или при последующей наводке образовалась печенка.

Для окраски в *коричневый* цвет применяют обычно окись железа совместно с пирролюзитом в определенной пропорции. Цвет кофе с молоком получается при введении 2% окиси железа и 4% пирролюзита, каштановый — при 1,5% окиси железа и 5% пирролюзита, темнокоричневый при 3,5% окиси железа и 10% пирролюзита. Отношение железа и марганца, необходимое для получения того или иного цвета, в сильной степени зависит от режима варки и должно устанавливаться предварительными пробными варками.

Для окраски глухого стекла в яркий *оранжевый* и *красный* цвет пригоден лишь селен с сернистым кадмием. Глухое стекло, окрашиваемое селеном и сернистым кадмием, как и прозрачное, должно содержать достаточное количество окиси цинка. В качестве глушителей применяют криолит вместе с небольшим количеством плавикового шпата. При изменении относительных количеств селена и сернистого кадмия можно получить цвет от оранжевого до темнокрасного. Применение печеночных стекол, не содержащих глушителей, так же как и для желтых стекол, окрашиваемых одним сернистым кадмием, дает хорошие результаты. Для окраски в *красный* и *оранжевый* цвет глухих стекол другие красители непригодны. Медный рубин, в частности, благодаря глушению принимает неприятный кирпично-красный и буроватый цвет.

Для окраски в *серый* цвет берут смеси красящих окислов. Основным красителем служит окись никеля, которая окрашивает глухие стекла в серый цвет с лиловым оттенком. Мышино-серый цвет получается при помощи окиси никеля и окиси железа. Для получения различных оттенков серого цвета применяют окись никеля с добавками окиси меди, пирролюзита, окиси кобальта.

В *черный* цвет глухие стекла не окрашивают, так как любое черное стекло непрозрачно для световых лучей и добавка глушителя не требуется.

10. Стекла, пропускающие ультрафиолетовые лучи

Из всех стекол чистый плавленый кварц или кварцевое стекло является наиболее прозрачным для ультрафиолетовых лучей. Такой же высокой прозрачностью обладают сплавленная борная и фосфорная кислота. Граница пропускания этих веществ при толщине слоя 3 мм лежит около 185 мμ. Из этих чистых веществ практическое применение нашло лишь кварцевое стекло, которое и применяется в качестве фильтров, пропускающих коротковолновые ультрафиолетовые лучи. Стекла, полученные путем плавления чистой борной или фосфорной кислоты, являются чрезвычайно гигроскопичными и не могут быть использованы на практике.

При сплавлении кремневой, борной или фосфорной кислоты с основаниями получают стекла, обладающие значительно меньшей прозрачностью в ультрафиолетовой части спектра, при этом чем выше процентное содержание вводимого основного окисла, тем больше смещается граница пропускания к видимой области. Весьма сильно снижают пропускание ультрафиолетовых лучей окись железа и дву-

окись титана, неизбежно присутствующие во всех промышленных стеклах. Благодаря окислам железа и титана, содержащиеся в качестве загрязнений в сырых материалах, а также попадающим из огнеупорных материалов, обычные промышленные стекла, как зеркальное, оконное и даже оптическое в толщине 2 мм, не пропускают лучей с длиной волны ниже 310—300 мμ.

По вопросу о влиянии состава и других факторов на прозрачность стекла для ультрафиолетовых лучей опубликовано весьма

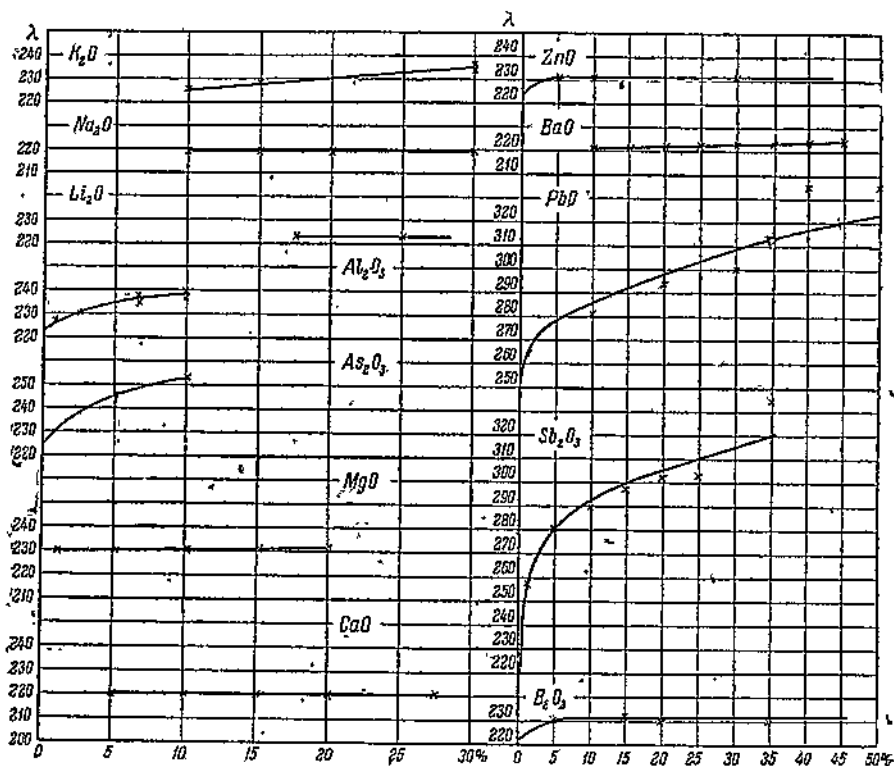


Рис. 100. Влияние различных окислов на границу пропускания в ультрафиолетовой области стекла, состава: 80% $(\text{SiO}_2 + \text{R}_2\text{O})$, 20% B_2O_3 и 82% $[\text{SiO}_2 + \text{RO}(\text{R}_2\text{O}_3)]$, 18% Na_2O и 13%.

большое количество экспериментальных работ. Следует отметить, однако, что выводы, сделанные различными авторами, весьма противоречивы и недостаточно надежны, так как в большинстве случаев опытные варки стекол проводились в небольших шамотных тиглях, и содержание окислов железа в сравниваемых стеклах было весьма различным. Между тем незначительные колебания в содержании железа и, особенно, в степени его окисления оказывают часто значительно большее влияние на прозрачность стекла для ультрафиолетовых лучей, чем состав стекла или другие факторы.

Надежные данные о влиянии отдельных стеклообразователей на

границу пропускания стекла были получены Фриц-Шмидтом, Гельгофом и Томасом¹³. Все варки стекол проводились в платиновых тиглях из чистейших материалов и лишь в кварцевом песке содержание Fe_2O_3 составляло 0,0046%. Влияние щелочей изучалось на серии стекол, составленных по формуле $(\text{SiO}_2 + \text{R}_2\text{O}) - 80\%$ и $\text{B}_2\text{O}_3 - 20\%$, где R_2O щелочной окисел — Li_2O , K_2O или Na_2O . Для изучения влияния двух- и трехвалентных окислов серии стекол были составлены по формуле $[\text{SiO}_2 + \text{RO}(\text{R}_2\text{O}_3)] - 82\%$ и $\text{Na}_2\text{O} - 18\%$, где RO или соответственно R_2O_3 представляли: MgO , CaO , BaO , ZnO , PbO , B_2O_3 , Al_2O_3 , Sb_2O_3 , As_2O_3 .

На рис. 100 показано положение границы пропускания стекол в зависимости от процентного содержания вводимого окисла. Данные относятся к образцам толщиной 1 мм и к источнику — ртутной дуге.

Как видно из диаграмм, K_2O значительно сильнее чем Na_2O перемещает границу пропускания к видимой области. Данные для литевых стекол мало точны вследствие их склонности к расстекловыванию, но, повидимому, литевые стекла более прозрачны, чем натриевые.

Граница пропускания стекла состава $\text{SiO}_2 - 82\%$ и $\text{Na}_2\text{O} - 18\%$ лежит около 220 мμ. При замещении в этом стекле кремнезема двух- и трехвалентными окислами граница пропускания в большей или меньшей степени перемещается к видимой области. Для стекол с окислами магния, кальция, бария и цинка граница лежит ниже 240 мμ при любом содержании этих окислов, причем кальциевые и бариевые стекла оказываются наиболее прозрачными. Окись свинца сильно уменьшает пропускание и, при содержании $\text{PbO} - 2\%$, граница смещается до 270 мμ. Из трехвалентных окислов борный ангидрид оказывает незначительное влияние на границу пропускания, глинозем и трехокись мышьяка значительно уменьшают прозрачность, а окись сурьмы уменьшает пропускание так же сильно, как и окись свинца.

Из работы Шмидта, Гельгофа и Томаса следует, что стекла, содержащие лишь компоненты SiO_2 , B_2O_3 , BaO , CaO и Na_2O , должны обладать высокой прозрачностью для ультрафиолетовых лучей и граница пропускания обычных известково-натриевых стекол, практически не содержащих окислов железа и титана, должна лежать около 230 мμ.

Влияние содержания окиси железа на прозрачность стекол для ультрафиолетовых лучей изучалась теми же авторами (рис. 59), а более детально — Старки и Тернером³⁰ на стекле состава $\text{SiO}_2 - 75\%$, $\text{CaO} - 10\%$, $\text{Na}_2\text{O} - 15\%$, к которому добавлялась окись железа в количестве от 0,05 до 1,0%. Варки производились в платиновом тигле и в полученных стеклах аналитически определялось содержание как окиси, так и закиси железа. Содержание закиси железа во всех стеклах было незначительным и составляло в среднем 7% от общего содержания железа, выраженного в Fe_2O_3 .

На рис. 101 показано изменение границы пропускания пластинки стекла толщиной в 2 мм в зависимости от содержания окиси железа, а также изменение пропускания для длины волны $\lambda - 297$ мμ

Как видно из диаграмм, прозрачность стекла в ультрафиолетовой части спектра особенно резко падает при введении незначительных количеств окиси железа; по мере увеличения ее содержания изменение прозрачности идет медленнее.

Что касается влияния закиси железа на изменение пропускания стеклом ультрафиолетовых лучей, то, как уже отмечалось выше (стр. 121), сколько-нибудь точных данных об этом не имеется вследствие невозможности получить в стекле только закись железа без Fe_2O_3 или FeS , сильно поглощающих ультрафиолетовые лучи. Имеющиеся данные (Рюттенауер¹¹⁷, Розе¹¹⁸, Старки и Тернер⁸¹, Гельгоф¹⁸ и др.) во всяком случае показывают, что закись железа поглощает значительно слабее, чем окись.

Различие в поглощении ультрафиолетовых лучей солями окиси и закиси железа было весьма наглядно показано Розе¹¹⁸ для подкисленных водных растворов. Граница пропускания раствора соли

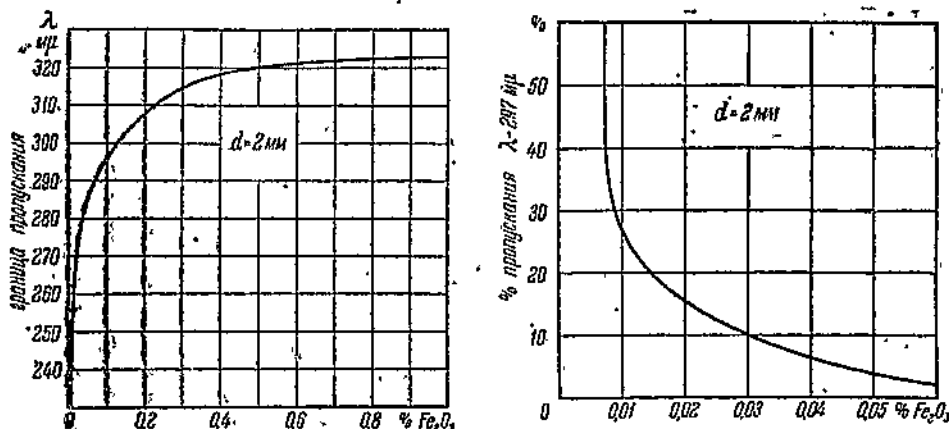


Рис. 101. Влияние содержания железа на прозрачность в ультрафиолетовой области стекла, состава: $\text{SiO}_2 - 75\%$, $\text{CaO} - 10\%$, $\text{Na}_2\text{O} - 15\%$.

окиси железа лежала около 320 $\text{m}\mu$, а граница пропускания раствора соли закиси при удельной концентрации находилась лишь около 230 $\text{m}\mu$. Розе считает, что поглощение, вызываемое окисью железа, примерно в 100 раз больше, чем поглощение закиси. Данные о влиянии окиси титана на поглощение стеклом ультрафиолетовых лучей были приведены выше (рис. 67, стр. 131). Кривая зависимости границы пропускания от содержания TiO_2 имеет более пологое течение, чем такая же кривая для Fe_2O_3 , и окись титана в малых концентрациях, какие встречаются в стекле как загрязнения, значительно менее вредна, чем окись железа.

В вопросе о прозрачности стекол для ультрафиолетовых лучей существенное значение имеет соляризация или „старение“ стекол, выражающееся в понижении прозрачности, наступающем под действием солнечного света или излучения искусственных источников света, содержащих много ультрафиолетовых лучей (ртутные лампы, угольная дуга). Вследствие соляризации граница пропускания многих

увиолевых стекол перемещается под влиянием солнечного освещения к видимой области на 20—30 м μ , а пропускание для области биологически активных лучей (λ —297—302 м μ) уменьшается часто в два-три раза, при этом обычно наблюдается появление слабой желтой окраски. Ртутная лампа оказывает еще более сильное действие. Согласно исследованиям ряда авторов, старение вызывают лишь те ультрафиолетовые лучи, которые поглощаются данным стеклом, и чем меньше длина волны излучения источника, тем сильнее вызываемая им соларизация. Если стекла, прозрачность которых уменьшилась под влиянием облучения, подвергнуть нагреванию до 300—500°, то их первоначальная окраска, а также прозрачность для ультрафиолетовых лучей восстанавливаются. Прозрачность стекол, облученных коротковолновыми ультрафиолетовыми лучами (ртутная лампа), частично может быть восстановлена путем облучения более длинноволновыми ультрафиолетовыми лучами (солнечный свет).

Несмотря на большое количество исследований, посвященных вопросу старения увиолевых стекол, процессы, обуславливающие старение, недостаточно выяснены. Большинство авторов считает, что старение стекол под влиянием облучения обусловлено переходом слабо поглощающей ультрафиолетовые лучи закиси железа в сильно поглощающую окись. Стекла, практически не содержащие железа, а также стекла, сваренные в сильно окислительных условиях, почти не изменяют своей прозрачности после излучения.

Рюттенауер¹¹⁷ определил изменение прозрачности под влиянием облучения для биологически активных лучей двух тождественных стекол, сваренных в различных условиях:

Условия варки	Прозрачность	
	До облучения	После облучения
Окислительная атмосфера	100	96
Восстановительная атмосфера . .	162	111

Старки и Тернер¹¹⁹ путем химического анализа определили содержание окиси и закиси железа в образцах промышленных увиолевых стекол до и после их облучения светом угольной дуги. Оказалось, что отношение закиси железа к общему количеству железа в стекле, выраженному в виде Fe_2O_3 , уменьшилось с 48% и 31% — до облучения, до 18% и 21% — после облучения.

Розе¹¹⁸, исследуя характер кривых пропускания увиолевых стекол до и после облучения, показал, что изменение кривых обусловлено увеличением содержания в стеклах окиси железа за счет закиси.

По нашим исследованиям, особенно сильно стареют мягкие, богатые содержанием щелочей стекла даже в том случае, когда они варились в окислительных условиях. Кислые боросиликатные стекла значительно меньше изменяют свою прозрачность под влиянием облучения. Наряду с переходом закиси железа в окись, под влиянием облучения происходит, по видимому, образование весьма сильно поглощающего феррита ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), который легче возникает в более основных стеклах, чем в кислых.

Тот факт, что старение обусловлено не только переходом закиси железа в окись подтверждается также исследованиями Дузинга и Цинке¹²⁰, которые показали, что кислые боросиликатные стекла мало изменяют в результате облучения свою прозрачность и практически одинаково как при содержании Fe_2O_3 — 0,01%, так и при содержании его 0,0003%. Пропускание ультрафиолетовых лучей у мягких стекол, содержащих большое количество окиси натрия, изменялось сильнее, причем наиболее сильно изменило прозрачность стекло с наименьшим содержанием железа.

Изложенное выше о влиянии различных факторов на пропускание стеклами ультрафиолетовых лучей, а также данные о влиянии состава стекла на образование в нем различных соединений железа (стр. 114) позволяют подойти к рациональным составам увиолевых стекол и условиям их варки.

Стекла, прозрачные для ультрафиолетовых лучей, должны изготовляться из отборного сырья, по возможности свободного от окислов железа и титана. Фирма Корнинг патентует, например, метод очистки кремнезема, предназначенного для варки увиолевого стекла, заключающийся в перегонке кремнезема в виде SiF_4 и в последующем разложении его водой на SiO_2 и HF .

Жильный кварц, размолотый на бегунах и обработанный на холоду соляной кислотой, является во всяком случае более доступным материалом и содержит от 0,004 до 0,008% Fe_2O_3 . Лучшие обогащенные пески с содержанием железа 0,010—0,015% также являются пригодными для варки увиолевого стекла. Для уменьшения количества железа, переходящего в стекло из горшка, желательно применение горшков с кианитовыми, глиноземистыми и, особенно, с высокоглиноземистыми синтетическими, защитными намазками.

Состав увиолевых стекол может варьировать в широких пределах, причем в качестве окислов, дающих наиболее прозрачные стекла, могут применяться SiO_2 , B_2O_3 , BaO , CaO и Na_2O . Следует все же отдать предпочтение наиболее кислым составам с малым содержанием щелочей, так как в этих стеклах не образуются ферриты, чрезвычайно сильно поглощающие ультрафиолетовые лучи, а большая часть железа находится в виде закиси. Под влиянием облучения кислые стекла, как уже отмечалось выше, мало изменяют прозрачность, а при содержании железа < 0,01% прозрачность их при облучении практически не изменяется.

Следует или нет вести варку в сильно восстановительных условиях с целью получения большей части железа в виде закиси, зависит от назначения увиолевого стекла. Если фильтры предназначаются для работы с источниками, богатыми коротковолным ультрафиолетовым излучением, то применение стекол, сваренных в сильно восстановительных условиях, не имеет смысла, так как прозрачность их за несколько часов облучения снизится до прозрачности стекол, сваренных в окислительных условиях. Для стекол, подвергающихся действию лишь солнечного света, а тем более для оптических стекол, предназначенных для астрономической оптики, варка стекол в восстановительных условиях желательна, так как падение

прозрачности стекол под влиянием солнечной радиации растягивается на период в несколько лет.

При проведении варки увиолевого стекла в сильно восстановительных условиях весьма целесообразным оказывается введение в состав стекла окиси цинка, которая препятствует образованию сернистого железа (см. стр. 137), сильно поглощающего ультрафиолетовые лучи. При сильном восстановлении стекол, не содержащих окиси цинка, они, благодаря образованию FeS , приобретают слабый желтоватый оттенок, и прозрачность их для ультрафиолетовых лучей резко падает. При окислительных условиях варки применение окиси цинка нецелесообразно, тем более, что цинксо-

держивающие стекла при высокой температуре сильно разъедают шамотный череп и обогащаются железом.

Как показали произведенные нами анализы и спектральное исследование большого количества образцов заграничных увиловых стекол, лучшими действительно являются боросиликатные стекла с малым содержанием щелочей. Наиболее высокой прозрачностью из силикатных стекол обладало стекло „Согех D“, фирмы Корнинг. По химическому составу оно подобно стеклу пирекс и лишь несколько мягче его. На рис. 102 приведены кривые пропускания стекла „Согех D“ и увиолевого стекла фирмы Шотт, представляющего собой также боросиликат натрия, но с высоким содержанием B_2O_3 и Na_2O . Стекло фирмы Корнинг, кроме более высокой прозрачности, имеет еще то преимущество, что практически не изменяет свою прозрачность при облучении.

Содержание железа в лучших увиловых стеклах, как показывают анализы, лежит в пределах 0,010—0,020%.

На основании большого количества проведенных нами производственных варок увиловых стекол можно рекомендовать следующие составы:

Состав шихты на 100 кг стекла (в кг)

	I	II	III
Песок	79,0	74,0	74,0
Борная кислота	25,7	19,5	3,5
Глинозем	1,0	1,0	—
Мрамор молотый	—	—	15,2
Сода	9,4	25,6	26,5
Хлористый натрий	1,0	1,0	1,0

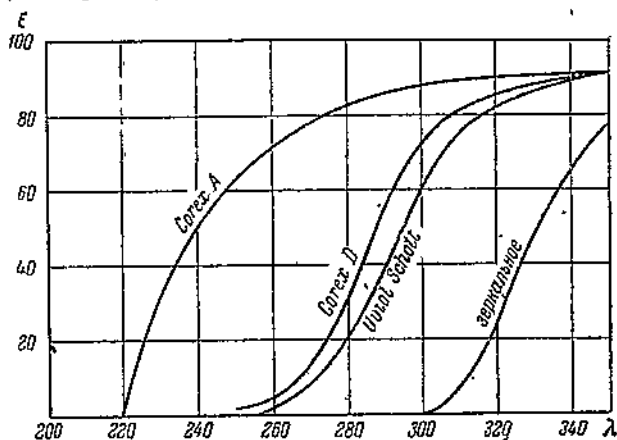


Рис. 102. Спектральные кривые пропускания увиловых стекол и зеркального стекла.

Рассчитанный состав стекол (в %)

	I	II	III
SiO ₂	79,0	74,0	74,0
B ₂ O ₃	14,5	11,0	2,0
Al ₂ O ₃	1,0	1,0	—
CaO	—	—	8,5
Na ₂ O	5,5	15,0	15,5

Стекло I, при равном содержании железа, обладает большей прозрачностью, чем стекла II и III, но требует продолжительной варки при высокой температуре ($\cong 1500^\circ$) и склонно к образованию шлифов, как и другие стекла, содержащие много борной кислоты и мало щелочей. Шамотный материал весьма слабо разведается этим составом. Химическая и, особенно, термическая стойкость стекла — высокая. Оно хорошо сваривается с молибденом и пригодно для изготовления трубок для ртутных увиолевых ламп.

Составы II и III значительно более легкоплавки и более удобны в производстве. При содержании Fe₂O₃ порядка 0,02% они обладают прозрачностью, примерно, как увиолевое стекло Шотта (рис. 102). При желании восстановить железо до закиси необходимо ввести в составы II и III 1—3% окиси цинка и добавить 0,15—0,20% древесного угля. При этом необходимо применять шихтные материалы, свободные, по возможности, от SO₂. В случае, если проба, взятая во время варки, будет иметь желтоватый оттенок (FeS), стекло необходимо основательно бурлить мокрой деревяшкой до вспенивания стекломассы и до изменения оттенка пробы на голубой (FeO). Варку всех увиолевых стекол, особенно в период засыпки шихты, следует производить при слабо восстановительном или нейтральном пламени.

Силикатные увиолевые стекла не пропускают коротковолновых ультрафиолетовых лучей, излучаемых ртутно-кварцевыми лампами или угольной дугой, но лучшие сорта их почти полностью пропускают ультрафиолетовое излучение солнца, достигающее земной поверхности ($\lambda > 295$ мμ).

Помимо применения для чисто лабораторных целей, силикатные увиолевые стекла имеют применение главным образом там, где нужно использовать биологически активные лучи солнца или искусственных источников излучения (область Дорно, от λ —297 до λ —302 мμ).

Для изготовления стекол, пропускающих более коротковолновые ультрафиолетовые лучи, был предложен ряд составов, главным образом борных и не содержащих щелочей — стекла Локка¹²¹, стекла Фрича и Линдемана¹²², но они не нашли практического применения.

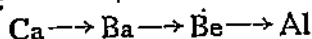
Большой практический интерес представляют разработанные за последнее время *фосфатные увиолевые стекла*, прозрачные до λ —220 мμ и ниже. По нашим исследованиям в фосфатных стеклах, особенно тугоплавких и содержащих большое количество P₂O₅, легко образуется закись железа, даже без добавки восстановителей. При сильном восстановлении таких стекол сульфид железа в них все же не образуется. Закись железа в фосфатных стеклах свя-

зана, повидимому, очень прочно, так как они стареют в значительно меньшей степени, чем силикатные.

Фосфатные увиолевые стекла получили известность со времени выпуска фирмой Корнинг (1926 г.) стекла „Corex A“, представляющего собой метафосфат кальция ($\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$), сплавленный с добавкой 5% борного ангидрида и с органическими восстановителями. Это стекло в толщине 2 мм прозрачно до $\lambda = 220$ м μ (см. рис. 102). Химическая стойкость его по отношению к воздействию атмосферы удовлетворительна, но крепкими кислотами, даже на холоду, стекло быстро разлагается. Несмотря на содержание железа 0,02—0,03%, стекло стареет менее, чем силикатные увиолевые стекла. В последние годы на фосфатные увиолевые стекла самого разнообразного состава в различных странах выдано большое число патентов.

По нашим исследованиям, стекла с границей пропускания около 220 м μ могут быть получены путем плавления чистых метафосфатов Ca, Ba, Al, Be, а также этих метафосфатов с добавкой метафосфатов щелочей и их различных смесей. Содержание железа не должно превышать 0,03%, и необходима значительная добавка восстановителей в шихту.

Стекла из метафосфата кальция или бария варятся при температуре 1150—1200°; они чрезвычайно жидки, обладают большой кристаллизационной способностью и пригодны для выработки только путем отливки. Стекла из метафосфата бериллия и, особенно, из метафосфата алюминия более тугоплавки (температура варки 1350—1450°), более вязки; их можно, хотя и с трудом (кристаллизация), вырабатывать путем выдувания. Химическая стойкость их возрастает в порядке:



Как и в случае силикатных стекол, более кислые фосфатные стекла с высоким содержанием P_2O_5 обладают большей прозрачностью. В таких стеклах легче образуется и прочнее удерживается закись железа. Выработочные свойства их также улучшаются. С увеличением содержания P_2O_5 химическая стойкость ухудшается, поэтому из кислых фосфатных стекол достаточной химической стойкостью обладают лишь те, которые содержат барий, бериллий и, особенно, алюминий, сильно повышающий стойкость.

Для изготовления увиолевых стекол с границей пропускания около 220 м μ можно рекомендовать следующие составы:

Состав шихты на 100 кг стекла (в кг)

	I	II
Метафосфат алюминия	65	15,6
Метафосфат бария (безводн.)	10	67,3
Ортофосфорная кислота (65%, P_2O_5)	32	41,1
Борная кислота	8	5,3
Сахар	0,5	0,5

Рассчитанный состав стекла (в %)

	I	II
P_2O_5	77,6	59
BaO	5,2	3
Al_2O_3	12,5	3
BaO	5,2	35

Метафосфаты алюминия и бария можно заменить в шихтах гидратом окиси алюминия и углекислым барием и соответствующим количеством фосфорной кислоты. Шихты при этом получают жидкими и требуют предварительного высушивания. Фосфорную кислоту можно вводить также в виде аммонийной соли, что значительно удобнее, так как шихта получается сухая. Часть фосфорной кислоты во всяком случае целесообразно ввести в виде фосфата аммония, который действует во время варки восстанавливающе.

Состав I требует температуры варки около 1450° . Стекло варится и осветляется достаточно хорошо.

Состав II варится при $1200-1250^{\circ}$. Стекло весьма жидко, довольно легко кристаллизуется и выработка его может производиться лишь путем отливки.

Для варки пригодны обычные шамотные горшки, хотя горшки с глиноземастыми намазками, как и для силикатных увиолевых стекол, имеют значительные преимущества.

Фосфатные стекла с более высокой прозрачностью могут быть получены из особо чистых материалов на составах с очень высоким содержанием P_2O_5 . Стекло, содержащее окись бериллия и окись лития и P_2O_5 90%, сваренное в корундизовых тиглях (спеченный Al_2O_3), имеет границу пропускания 195—200 мμ.

Темные („черные“) увиолевые стекла, пропускающие ультрафиолетовые лучи и почти не пропускающие видимых, находят последнее время большое применение для целей люминесцентного анализа, для создания декоративного освещения и для различного рода лабораторных исследований.

Такие стекла могут быть получены путем добавки к неокрашенному силикатному или фосфатному увиолевому стеклу окислов кобальта и никеля. Другие красители непригодны, так как сильно понижают прозрачность стекла в ультрафиолетовой части спектра. Кривые спектрального поглощения CoO и NiO в видимой части спектра для стекол различного состава приводились выше (рис. 31 и 34, стр. 90 и 94). Положение границы пропускания в ультрафиолетовой области, в зависимости от процентного содержания CoO и NiO , показано на рис. 33 и 37. Из этих данных видно, что на калиевых составах с помощью одного никеля, а на натриевых стеклах с помощью никеля и кобальта могут быть получены стекла, сильно поглощающие большую часть видимого спектра и пропускающие ультрафиолетовые лучи. Как кобальт, так и никель обладают малым поглощением в крайнем красном и крайнем фиолетовом конце спектра, поэтому темные увиолевые стекла обычно пропускают эти лучи.

С целью получения наиболее темных увиолевых стекол нами был проведен ряд варок стекол, составленных по формуле: $R_2O \cdot RO(B_2O_3) \cdot 5SiO_2$, где R_2O было K_2O или Na_2O , а $RO—CaO$, BaO , ZnO . Стекла окрашивались 1% CoO или 2% NiO и для них определялось отношение поглощения в крайней красной $D_{\lambda}—700$ мμ и крайней фиолетовой ($D_{\lambda}—404$ мμ) части спектра к поглощению в ультрафиолетовой области ($D_{\lambda}—366$ мμ). Полученные данные приведены в таблице 19.

Т а б л и ц а 19

№№ по пор.	Молекулярный состав стекла	Краситель %		$D_{\lambda \text{ мкм}}$			Отношение	
		CoO	NiO	700 мμ	404 мμ	365 мμ	$D_{\lambda 700}/D_{\lambda 365}$	$D_{\lambda 404}/D_{\lambda 365}$
1	$1\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2$	1	—	0,39	0,065	0,0072	54	9
2	—	—	2	0,167	0,475	0,0178	9	27
3	$1\text{K}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2$	1	—	0,35	0,055	0,0144	24	4
4	—	—	2	0,31	0,384	0,0188	17	15
5	$1\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{BaO} \cdot 5\text{SiO}_2$	1	—	0,39	0,035	0,008	49	7
6	—	—	2	0,20	0,48	0,0178	11	27
7	$1\text{K}_2\text{O} \cdot 1\text{BaO} \cdot 5\text{SiO}_2$	1	—	0,54	0,043	0,019	28	2
8	—	—	2	0,38	0,37	0,022	17	17
9	$1\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{ZnO} \cdot 5\text{SiO}_2$	1	—	0,55	0,062	0,020	28	3
10	—	—	2	0,17	0,436	0,0188	9	23
11	$1\text{K}_2\text{O} \cdot 1\text{ZnO} \cdot 5\text{SiO}_2$	1	—	0,31	0,046	0,0112	28	4
12	—	—	2	0,39	0,164	0,0154	25	11
13	$1\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$	1	—	0,497	0,06	0,017	29	4
14	—	—	2	0,19	0,31	0,05	4	6
15	$1\text{K}_2\text{O} \cdot 1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$	1	—	0,646	0,06	0,03	22	2
16	" "	—	2	0,466	0,13	0,028	17	5

Наиболее сильным относительным поглощением в крайней красной части спектра, как видно из таблицы, обладают натриево-кальциевые и натриево-бариевые стекла, окрашенные кобальтом. Крайние фиолетовые лучи наиболее сильно поглощают те же стекла, окрашенные никелем. Так как для получения ультрафиолетового излучения применяются главным образом ртутные лампы, которые не дают излучения в крайней красной области, то для большинства целей оказываются пригодными стекла, содержащие лишь никель или никель с небольшой добавкой кобальта.

Силикатные темные стекла предназначены, главным образом, для выделения наиболее интенсивной ртутной линии $\lambda = 366$ мμ. Вторую по яркости линию ртути $\lambda = 313$ мμ эти стекла пропускают сильно ослабленной и то лишь при условии незначительного содержания в стекле железа ($\leq 0,02\%$).

Хорошие темные увиолевые фильтры, в частности для целей люминесцентного анализа, могут получиться из известково-натриевого (8% CaO; 16% Na₂O) или бариево-натриевого (20% BaO, 15% Na₂O) стекла, содержащего 3—3,5% NiO и 0,5% CoO. Рабочая толщина фильтра 3 мм. Кривая пропускания такого фильтра показана на рис. 103.

Для изготовления темных увиолевых стекол с большим пропусканием ультрафиолетовых лучей пригодны лишь фосфатные составы. Фосфатные стекла окрашиваются никелем в желтый цвет и поглощают главным образом синие лучи, а зеленые и красные хорошо пропускают. Поэтому для получения темных стекол необходимо применять большие количества кобальта, а для поглощения синих лучей вводить никель. Темное стекло с границей пропуска-

ния около $\lambda = 250$ м μ (3 м μ) может быть получено введением 2,5% CoO и 0,5—1% NiO в состав II, приведенный на стр. 253. Кривая пропускания такого стекла показана на рис. 103.

Темные фосфатные увиолевые стекла, по сравнению с силикатными, пропускают больше видимых лучей.

11. Стекла, поглощающие ультрафиолетовые лучи

Стекла, поглощающие ультрафиолетовые лучи, применяются главным образом для изготовления очков, защищающих глаза от вредного ультрафиолетового излучения солнца, или искусственных источников света.

Изготовление сильно окрашенных стекол, поглощающих ультрафиолетовые лучи, не представляет затруднений, так как многие

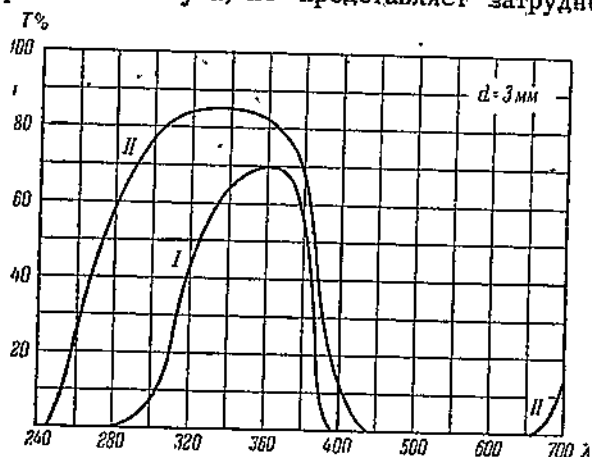


Рис. 103. Спектральные кривые пропускания темных („черных“ увиолевых стекол): I — силикатное стекло, II — фосфатное стекло.

красящие окислы сильно поглощают ультрафиолетовые лучи. Большие трудности представляет изготовление слабо окрашенных или бесцветных защитных стекол. Такие стекла могут быть изготовлены путем введения в состав больших количеств окиси свинца, титана или сурьмы, или их различных комбинаций. При введении небольших количеств окиси железа (0,1—0,2%) в стекла, содержащие много свинца или титана, поглощение в ультрафиолетовой области сильно увеличивается, но при этом появляется слабое желтоватое окрашивание стекла.

Значительно большего поглощения ультрафиолетовых лучей вплоть до видимой области спектра можно достичь путем введения в состав весьма слабо окрашивающих окислов церия (CeO_2) и ванадия (V_2O_5) и более сильно окрашивающего хромового ангидрида.

Согласно кривой рис. 70 (стр. 134), граница пропускания стекла толщиной 1 мм, содержащего 2% окиси церия, лежит около 340 м μ . Чтобы получить эту же границу пропускания с помощью окиси титана, нужно ввести его около 20% (рис. 67 стр. 131).

При содержании от 2 до 3% CeO_2 стекла толщиной в 2 мм практически бесцветны; начиная с 4% CeO_2 они приобретают желтоватый оттенок, а свыше 10% становятся коричневыми. Пяти-

окись ванадия поглощает ультрафиолетовые лучи еще сильнее. Стекло с 1% V_2O_5 поглощает так же, как стекло с 5% окиси церия (рис. 65, стр. 130) и слабо окрашено в желтый цвет.

Хромовый ангидрид, весьма сильно поглощая ультрафиолетовые лучи, даже при малом его содержании (0,2—0,4%) сообщает стеклу интенсивную желтую окраску.

Не приводя здесь рецептуры стекол, поглощающих ультрафиолетовые лучи, укажем лишь, что такие стекла с весьма разнообразными поглощающими свойствами могут быть рассчитаны на основании приведенных в главе III данных о поглощении отдельных красителей в видимой и ультрафиолетовой области. Так как красящие окислы сильно поглощают ультрафиолетовые лучи, лишь когда они находятся в состоянии более высокой валентности (SeO_2 , V_2O_5 , TiO_2 , CrO_3 , Fe_2O_3), то защитные от ультрафиолетового излучения стекла должны вариться при возможно более окислительных условиях.

Кроме перечисленных выше окислов металлов, сильное поглощение ультрафиолетовых лучей вызывают сернистые соединения FeS и CdS . Цинковые стекла, содержащие CdS , могут быть получены как слабо окрашенными, так и практически бесцветными ($\lambda_{гр} \sim 400$ м μ). Содержание сернистого кадмия должно быть таким, чтобы в результате прессовки из жидкого стекла (с одного набора) или путем литья получались бесцветные пластинки, которые затем наводятся при возможно более низкой температуре до появления слабой желтой окраски, заметной лишь в большой толщине.

12. Стекла, пропускающие инфракрасные лучи

В инфракрасной области спектра, как в ультрафиолетовой, наиболее прозрачным является кварцевое стекло (рис. 104). Оно практически не поглощает до 2,8 μ . Начиная отсюда, прозрачность уменьшается и к 5 μ достигает весьма малой величины. На кривой поглощения выступают две полосы с максимумами около 3,3 μ и 4,3 μ .

Кривая показателя поглощения обычного зеркального стекла приведена также на рис. 104. На кривой имеются два максимума поглощения $\lambda=2,9$ μ и $\lambda=3,6$ μ .

Влияние различных стеклообразующих окислов на поглощение стеклом инфракрасных лучей изучали Шмидт, Гельгоф и Томас¹⁸, которые показали, что влияние большинства основных окислов заключается в усилении полос поглощения 2,9 и 3,6 μ и в их некотором смещении. Влияние окиси титана и циркония на прозрачность для инфракрасных лучей незначительно. Наиболее сильное понижение прозрачности из неокрашивающих окислов вызывает борный ангидрид. Стекло с 40% B_2O_3 сильно поглощает, начиная с 2,8 μ , а выше 3,5 μ обладает весьма малой прозрачностью (рис. 104).

На практике стекла с повышенной прозрачностью для инфракрасных лучей специально не изготавливаются, так как не представляется возможным сколько-нибудь значительно повысить

прозрачность в инфракрасной области обычного зеркального стекла.

Для различного рода лабораторных исследований, для фотографирования в инфракрасных лучах и для других целей представляют интерес темные (черные) стекла, пропускающие инфракрасные лучи.

Наиболее полного поглощения видимых лучей, при хорошем пропускании инфракрасных, можно достичь, окрашивая стекло селеном и сернистым кадмием (селеновый рубин), а также при помощи больших количеств окиси марганца (марблит), сильно поглощающей видимые лучи при хорошем пропускании инфракрасных (рис. 46). Селеновый рубин с границей пропускания около 720 мμ,

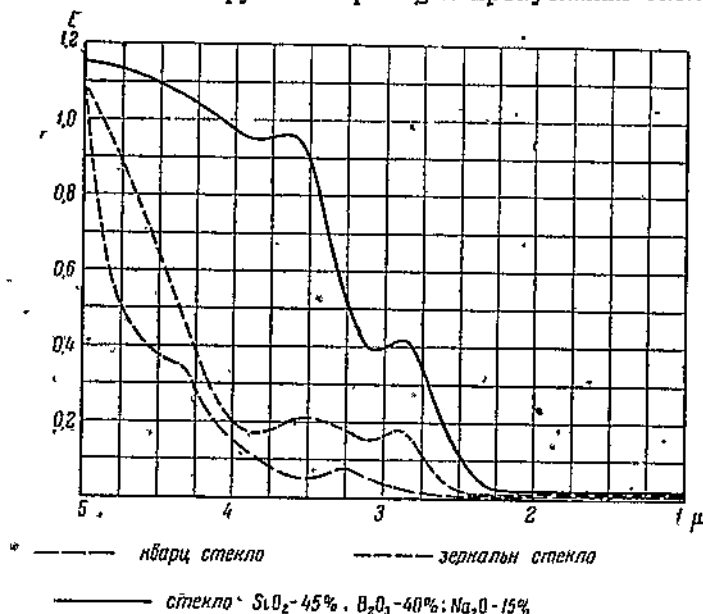


Рис. 104. Кривые показателя поглощения различных стекол в инфракрасной области.

пропускающий инфракрасные лучи так же, как неокрашенное стекло, можно получить на составах с большим содержанием окиси цинка ($>10\%$), не содержащих или содержащих лишь небольшое количество борного ангидрида. Вполне пригодным является состав I, приведенный на стр. 184. Концентрация красителей подбирается таким образом, чтобы стекло находилось на границе области образования печенки (рис. 90), причем относительное содержание селена должно быть достаточно высоким (рис. 89). Сваренное стекло, во избежание образования печенки, должно быть выработано путем прессовки и наведено при высокой температуре, но непродолжительное время.

Марганцевое стекло (марблит), при соответствующей концентрации окиси марганца, может быть получено более темным, чем селено-кадмиевое стекло, однако кривая поглощения его в инфра-

красной части спектра более пологая (рис. 46), чем у селенового рубина, и оно хорошо пропускает, начиная с $\lambda=1000-1100$ м μ .

В качестве основного, пригодного любое, в частности известково-натриевое стекло. Количество окиси марганца берется 3—5% и для понижения ее диссоциации вводят 1,0—2,0% хромпика. Хромовый ангидрид и окись хрома не поглощают инфракрасных лучей, пропускаемых марганцевым стеклом (см. рис. 48), и введение хромпика мало сказывается на пропускании инфракрасных лучей, позволяя в то же время значительно снизить содержание марганца и получать более устойчивую окраску. Условия варки черного марганцевого стекла — обычные для марганцевых стекол.

13. Стекла, поглощающие инфракрасные лучи

Стекла, поглощающие инфракрасные лучи, находят главное применение в качестве теплозащитных фильтров и применяются там, где требуется защитить освещаемые предметы от действия теплового излучения солнца или искусственных источников освещения (оконное стекло, фильтры в проекционных установках и др.). Большое применение находят они также для изготовления очковых стекол, необходимых для защиты глаз от вредного действия инфракрасных лучей при работе у различного рода печей.

В большинстве случаев требуется, чтобы стекло, поглощающее тепловые лучи, было по возможности бесцветным и пропускало возможно больше световых лучей. Лишь очковые стекла, предназначенные для работы у высоко температурных печей (мартен, стекловаренные печи) и для работы по сварке металлов, должны пропускать от 0,01 до 5% видимого излучения.

Как было показано выше, неокрашенное стекло значительно поглощает инфракрасные лучи, начиная с 2,8 μ , а выше 5 μ , при толщине стекла 2—3 мм, поглощение практически полное (рис. 104). В коротковолновой инфракрасной области (0,75—2,8 μ) поглощают лишь окрашивающие окислы, главным образом из группы железа (Fe, Co, Ni). Наименьшее относительное поглощение световых лучей вызывает закись железа, которая чрезвычайно сильно поглощает инфракрасные лучи (рис. 52). В современных слабо окрашенных теплозащитных стеклах применяется поэтому почти исключительно закись железа.

Существующие теплозащитные стекла можно разделить на два типа — силикатные и фосфатные.

Силикатные теплозащитные стекла для получения по возможности всего введенного железа в форме закиси, притом без образования сильно окрашенного сульфида железа, должны содержать окись цинка (см. стр. 137). Необходимое количество окиси цинка зависит от кислотности применяемого состава (SiO_2 , B_2O_3), от чистоты материалов (содержание соединений серы), от количества вводимой окиси железа и от того, насколько полно необходимо восстановить железо до закиси.

Если применяемый состав достаточно тугоплавок, содержит много SiO_2 и B_2O_3 , с материалами шихты вносится не более

0,01% серы и содержание FeO в стекле не превышает 1%, — то оказывается достаточным введение в состав 3—5% ZnO . Для мягких, богатых щелочами составов, при содержании $\text{FeO} \sim 2\%$, требуется 10% окиси цинка и более.

Для полного поглощения инфракрасных лучей при толщине стекла 2 мм требуется значительное количество закиси железа. На практике в теплозащитные стекла вводят, однако, лишь 1—2% FeO , так как при дальнейшем увеличении ее содержания пропускание в инфракрасной области уменьшается непропорционально уменьшению пропускания в видимой части спектра. В ряде случаев теплозащитные стекла подвергаются резкому нагреванию и к ним предъявляются требования высокой термической стойкости. В этих случаях применяют составы стекол, обладающих малым коэффициентом термического расширения, т. е. составы, содержащие борную кислоту и мало щелочей. Приведем два состава теплозащитных силикатных стекол:

Состав шихт на 100 кг стекла (в кг)

	I	II
Песок	70	69,4
Борная кислота	14,2	—
Окись алюминия	2,0	1,0
Углекислый барий	3,9	—
Окись цинка	9,0	12,0
Сода	11,0	25,7
Окись железа	1,5	1,5
Оловянные опилки	0,20	0,20
Винный камень	0,60	0,60
NaCl „	1,0	1,0

Рассчитанный состав стекла (в %)

	I	II
SiO_2	70,0	69,4
B_2O_3	8,0	—
Al_2O_3	2,0	1,0
BaO	3,0	—
ZnO	9,0	12,0
Na_2O	6,4	16,0
FeO	1,35	1,35
SnO_2	0,25	0,25

Состав I требует продолжительной варки при высокой температуре печи ($\sim 1500^\circ$). Стекло, благодаря содержанию борной кислоты, окрашено не в голубой, а в слабо зеленый цвет. Линейный коэффициент расширения стекла $50 \cdot 10^{-7}$, и стекло обладает большой термической стойкостью.

Состав II по плавкости приближается к обычным известково-натриевым стеклам. Цвет его голубой.

Варку теплозащитных стекол необходимо производить при восстановительном пламени и положительном давлении, что особенно важно во время засыпок шихты. В качестве восстановителей можно применять и другие материалы: сахар, древесные опилки и древесный уголь. Введение некоторого количества олова все же весьма желательно, так как, действуя на протяжении всего периода варки, оно предохраняет железо от окисления. Кривые показатели погло-

ждения (на 1 мм толщины) и кривые пропускания (3 мм толщины) приведены для обоих стекол на рис. 105.

Как видно из диаграмм, стекло I (кривая 1) при меньшем поглощении в видимой части спектра, сильнее поглощает инфракрасные лучи, чем стекло II (кривая 2).

Фосфатные теплозащитные стекла обладают по сравнению с силикатными преимуществом меньшей окрашенности и меньшего

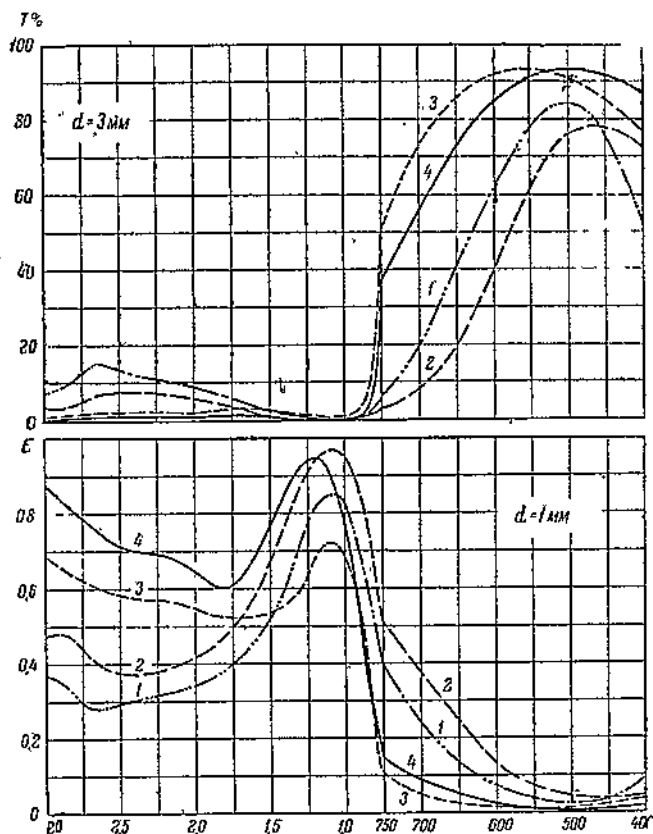


Рис. 105. Спектральные кривые пропускания и показатели поглощения теплозащитных стекол: 1 и 2 — силикатные стекла, 3 и 4 — фосфатные стекла.

поглощения видимых лучей при большем поглощении инфракрасных. Значительное поглощение инфракрасных лучей у фосфатных стекол, не содержащих окрашивающих окислов, начинается примерно с 2 μ. Железо в форме закиси получается в фосфатных стеклах более легко, и даже при сильном восстановлении сернистое железо не образуется.

Для изготовления теплозащитных фосфатных стекол вполне пригодны составы увиолевых стекол, приведенные на стр. 253. В шихты необходимо ввести 1,5—2,0% окиси железа и увеличить

количество восстановителя. Вследствие низкой температуры варки состава II (стр. 253) восстановление железа до закиси более трудно и в пищу желательна добавка металлического олова (0,5—1%), а также введение части фосфорной кислоты в виде фосфата аммония.

Кривые показателя поглощения (1 мм толщины) и пропускания (3 мм толщины) для стекол, сваренных с добавкой 1,5% окиси железа и восстановителей, приведены на рис. 105 (кривые 3, 4).

14. Стекла, пропускающие и поглощающие лучи Рентгена

Стекла, пропускающие лучи Рентгена, применяются для изготовления окошечек в рентгеновских трубках, так как обычные стекла, из которых изготавливается сама трубка, плохо пропускают рентгеновские лучи, особенно коротковолновые.

Стекла, поглощающие рентгеновские лучи, применяются для защиты от этих лучей, вредно действующих на живой организм.

По данным о поглощении рентгеновских лучей веществом, наиболее прозрачными для этих лучей будут стекла, содержащие элементы с малым атомным весом, точнее — с малым порядковым номером по таблице Менделеева. Показатель поглощения стекла E может быть вычислен, исходя из положения, что он складывается из показателей поглощения отдельных элементов по закону аддитивности и является функцией порядкового номера ¹²³.

Наиболее прозрачными являются стекла, содержащие окислы: Li_2O , BeO и B_2O_3 . Применение таких стекол запатентовано Х. и Ф. Линдеманом ¹²⁴. Эти стекла легкоплавки, варятся обычно в лабораторных условиях в платиновых тиглях. Недостатком их является большая кристаллизационная способность и малая химическая стойкость; для защиты от действия влаги их приходится покрывать защитным слоем лака.

Менее прозрачно для рентгеновских лучей, но обладает большей химической стойкостью и менее кристаллизуется стекло Шотта, состава: SiO_2 39%, B_2O_3 30%, Al_2O_3 20%, Na_2O 10%, As_2O_3 0,4%.

Для изготовления стекол, защитных от рентгеновских лучей, применяются окислы элементов с большим атомным весом, главным образом PbO и BaO .

Стекла защитные от рентгеновских лучей принято характеризовать коэффициентом защиты, выражаемым отношением толщины свинца к толщине данного стекла с одинаковым поглощением.

Защитные от рентгеновских лучей стекла представляют собой тяжелые флинт-стекла с содержанием около 60% PbO , и изготовление их ничем не отличается от изготовления флинт-стекол. Коэффициент защиты такого стекла составляет, примерно, 0,25 независимо от характера рентгеновских лучей.

При замене в свинцовом стекле некоторого процента окиси свинца окисью бария, как указывает Лонг ¹²⁵, значительно увеличивается коэффициент защиты для лучей, излучаемых при мощности до 120 киловольт на клеммах трубки.

Согласно французскому патенту № 639768, наибольшим преи-

муществом обладают стекла, в которых содержание окиси свинца Р связано с содержанием окиси бария В отношением:

$$В \cdot \alpha^{(P + 350)} = 110,$$

где α — константа, которая может меняться от 1,004 до 1,006.

Стекло, содержащее 45% PbO и 17% BaO , в котором сумма тяжелых окислов составляет 62%, имеет более высокий коэффициент защиты для лучей, испускаемых трубкой Кулиджа мощностью до 200 киловольт, чем стекло с содержанием 62% PbO .

ГЛАВА ВОСЬМАЯ СВЕТОФИЛЬТРЫ

Светофильтрами называют относительно тонкие пластинки стекла или другого материала, изменяющие спектральный состав проходящего через них света. Светофильтры находят, особенно за последние годы, широкое применение в самых разнообразных областях науки и техники. В отличие от декоративного цветного стекла, где исключительное значение имеет его цвет, к стеклу для светофильтров предъявляют требования, иногда очень жесткие, в отношении спектральной кривой коэффициента пропускания. Светофильтры классифицируют или по характеру спектральной кривой коэффициента пропускания или также по спектральной кривой пропускания, но с учетом их назначения.

По характеру спектральной кривой пропускания светофильтры могут быть разбиты на следующие 5 типов:

Тип 1. Светофильтр поглощает коротковолновую часть спектра вплоть до некоторого предела и более или менее полно пропускает в длинноволновой части спектра. Отдельные виды этого типа светофильтров отличаются между собой положением границы пропускания, которая может находиться в любой части спектра. Цвет светофильтров может быть желтый, оранжевый и красный. Характерными представителями этого типа светофильтров являются стекла, окрашенные сульфо-селенидом кадмия (рис. 82).

Тип 2. Светофильтр поглощает длинноволновую часть спектра до некоторого предела и более или менее полно пропускает в коротковолновой части спектра. Цвет таких светофильтров, в зависимости от положения границы пропускания, может быть синим, синезеленым (голубым) и фиолетовым. Красителей для этого типа светофильтров известно немного и можно назвать лишь окись меди (рис. 41) и закись железа (рис. 52).

Тип 3. Светофильтр поглощает как длинноволновую, так и коротковолновую часть спектра и пропускает главным образом в средней части видимого спектра. В зависимости от положения максимума кривой пропускания цвет может быть зеленый, желто-зеленый и оранжевый. Из светофильтров этого типа можно назвать зеленые стекла, окрашенные окисью хрома (рис. 48) или окислами хрома вместе с медью.

Тип 4. Светофильтр поглощает среднюю часть спектра и пропускает в обеих крайних (красную, синюю) частях спектра. В зависимости от относительного пропускания сине-фиолетовых и красных лучей цвет стекла изменяется от красно-пурпурного до сине-фиолетового. Красители для светофильтров этого типа: окись марганца, закись кобальта, элементарный селен, золото.

Тип 5. К этому типу относятся светофильтры, которые не подходят ни к одному из предыдущих типов, например нейтральные серые стекла.

В качестве светофильтров обычно применяются окрашенные стекла, желатина и растворы, заключенные в стеклянные кюветы. В отношении разнообразия кривых спектрального поглощения органические красители, вводимые в желатину или используемые в виде растворов, имеют перед цветными стеклами значительные преимущества. Благодаря удобству обращения, постоянству и большой светопрочности, стеклянные светофильтры представляют для практики наибольший интерес.

За границей цветное стекло для светофильтров выпускается рядом фирм: Шоттом в Германии, Корнингом в Америке и Ченсом в Англии. У нас в СССР цветное стекло для светофильтров в большом ассортименте изготавливается на Изюмском заводе (Изюс). Цветное стекло для менее ответственных светофильтров, главным образом сигнальное, изготавливается и рядом других заводов.¹

Задача изготовления цветного стекла для светофильтров сводится в первую очередь к подысканию состава основного стекла, подбору красителей и их концентраций, при которых стекло в определенной толщине обладало бы требуемой кривой спектрального пропускания (поглощения). Особые трудности возникают при изготовлении светофильтров, предназначенных для поглощения красных лучей и для пропускания всего остального спектра, так как из таких красителей известны лишь окись меди и закись железа, обладающие весьма сходными и притом пологими кривыми поглощения. Если бы удалось найти краситель, который, как сульфо-селенид кадмия, позволял бы получать границу пропускания в любой части спектра, но отрезал бы при этом длинноволновую, красную часть спектра, то возможности изготовления различного типа светофильтров возросли бы в громадное число раз.

Далеко не всякая заданная кривая может быть точно воспроизведена подбором рецептуры стекла и обычно приходится ограничиваться лишь некоторым приближенным решением. Не представляется возможным дать исчерпывающие указания о подборе рецептуры стекла с заданной спектральной кривой, тем более, что задача часто имеет несколько решений. Решение обычно отыскивается интуитивно и затем уточняется рядом пробных расчетов. Рассмотрим пример расчета рецепта стекла, предназначенного для изготовления так называемого светофильтра „дневного света“.

¹ Полную характеристику цветных стекол Изюс можно найти в статьях А. И. Демкиной: „Цветное стекло Изюмского завода оптического стекла“. Журн. Техн. Физики, т. VI, вып. 3, стр. 409, 1936 г., и „Светофильтры“. Справ. книга оптика-механика, часть I. 1935 г., ОНТИ.

Этот светофильтр служит для перераспределения светового потока, даваемого обычной электрической лампой накаливания с цветовой температурой $\sim 2850^\circ$ (стандартный источник *A*) с целью приближения спектрального состава света к дневному свету (стандартный источник *B* с цветовой температурой 4800°). Такой светофильтр дневного света применяется не только в лабораторных установках, как например в колориметрических, для замены жидкостных фильтров (см. стр. 60), но находит широкое применение для изготовления осветительной арматуры в ряде цехов и мастерских, где приходится работать при искусственном освещении с красками и требуется правильно определять или подбирать различные цветные оттенки. Вследствие различного спектрального состава дневного света и света от ламп накаливания, краски или цвета, подобранные при электрическом освещении, выглядят совершенно иначе днем; при применении светофильтра дневного света в ряде случаев оказывается возможным производить работу вечером и ночью там, где прежде возможно было работать только днем (текстильные фабрики, живописные мастерские, мастерские по подбору мехов и пр.). Свет лампы накаливания содержит по сравнению с дневным много красных и желтых лучей и беден синими и фиолетовыми. Светофильтр дневного света должен поэтому возможно полно пропускать синие и фиолетовые лучи и поглощать желтые и, особенно, красные лучи. Теоретическая (расчетная) кривая пропускания и поглощения светофильтра дневного света показана на рис. 106, а.

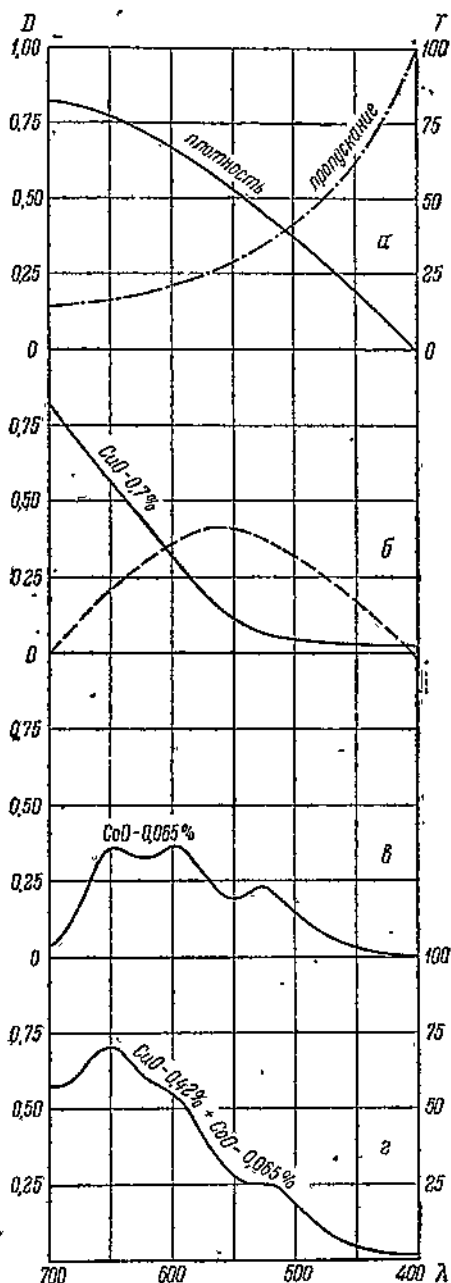


Рис. 106. К расчету концентрации красителей для стекла "дневного света".

Из красителей подобную кривую поглощения имеет только окись меди и закись железа. В качестве основного стекла возьмем наиболее простое — известково-натриевое и по данным показателя удельного поглощения окиси меди (рис. 41) подберем такую ее концентрацию, чтобы максимум плотности для толщины стекла 1 мм был равен максимуму плотности теоретической кривой светофильтра ($\lambda = 700$ мμ). Требуемая концентрация — $\text{CuO} = 0,7\%$. Как видно из рис. 106, б, кривая окиси меди лежит в общем значительно ниже требуемой кривой, причем расхождения в плотностях теоретической кривой и кривой окиси меди составляют для $\lambda = 650$ мμ около 30%, для $\lambda = 600$ мμ ~ 50%, а для $\lambda = 500$ мμ кривая имеет плотность в 8 раз меньше, чем требуется.

Для получения нужной кривой поглощения, к стеклу, содержащему 0,7% CuO, необходимо добавить еще краситель, не поглощающий крайних красных и синих лучей и поглощающий в средней части спектра. Кривая поглощения такого красителя определится, если возьмем разности ординат теоретической кривой светофильтра (рис. 106, а) и кривой нашего стекла с 0,7% CuO. Эта разностная кривая показана на рис. 106, б пунктиром.

Из существующих красителей ни один не обладает требуемой кривой поглощения, но близкую кривую имеет CoO в концентрации 0,065% (рис. 106, в).

Если к нашему стеклу с 0,7% CuO добавить 0,065% CoO, то окажется, что плотность для участка спектра около $\lambda = 650$ мμ, где глаз имеет довольно значительную чувствительность, будет слишком большой (0,93, вместо требуемой — 0,76). Более целесообразно поэтому взять несколько меньшую концентрацию меди. На рис. 106, г показана кривая поглощения полученного таким путем светофильтра, содержащего 0,42% CuO и 0,065% CoO. Пониженное поглощение в крайней красной части спектра ($\lambda = 700$ мμ) менее вредно, так как чувствительность глаза здесь значительно меньше.

Расчет концентраций красителей для стекла с такой кривой поглощения уже был приведен выше (стр. 18). В таблице 5 был приведен также расчет цвета данного стекла. Как следует из таблицы, стекло в толщине 1 мм имеет при источнике А следующие координаты цвета: $x = 0,343$, $y = 0,382$, $z = 0,275$ и следующие цветовые характеристики:

$$\lambda = 552 \text{ мμ}, P = 0,18, \tau = 38\%.$$

Светофильтр имеет таким образом все же некоторый желто-зеленый оттенок, хотя чистота или насыщенность цвета (P) — небольшая.

Улучшить кривую спектрального поглощения фильтра, т. е. приблизить ее к теоретической кривой без значительного усложнения состава основного стекла, не удастся. Это, впрочем, для большинства целей и не требуется, так как данный светофильтр достаточно хорошо приближает излучение лампы накаливания к дневному свету.

Уменьшить цветной (зеленый) оттенок фильтра и улучшить

кривую поглощения можно при некотором усложнении состава (введение PbO , BaO , K_2O) и при небольшой добавке красителя, окрашивающего в дополнительный — пурпурный цвет, в частности при добавке селена и никеля.

При расчете светофильтра мы пользовались кривой показателя удельного поглощения окиси меди. Так как при нормальной варке в производственных условиях в виде окиси остается лишь около 40% от введенной меди, а остальная переходит в неокрашивающую закись, то количество окиси меди в шихте должно быть около 1%. Для стекла, у которого рабочая толщина будет не 1 мм, а 2 мм, количество красителей следует взять вдвое меньше, т. е. CuO — 0,5% и CoO — 0,033%.

Ниже мы приведем описание ряда наиболее распространенных светофильтров и дадим общие указания об их изготовлении.

1. Светофильтры для целей сигнализации

Сигнальными стеклами называются светофильтры, применяемые для подачи световых сигналов, главным образом на железнодорожном, воздушном, водном и городском транспорте. Световой сигнал должен быть вполне отчетливым, резким, так как должна быть исключена возможность смешения его с другими сигналами. Поэтому каждый вид сигнального стекла (зеленое, красное) должен иметь определенный спектр пропускания, вполне отличный от спектра другого сигнала. Кроме того сигнальное стекло должно иметь возможно больший общий коэффициент пропускания, так как с увеличением его увеличивается расстояние, с которого виден сигнал.

Наивыгоднейшим светофильтром с точки зрения сигнализации является такой, который при выбранном источнике света дает максимальный общий коэффициент пропускания при максимальной чистоте цвета. Такие светофильтры называются оптимальными. При заданном цветовом тоне λ и чистоте цвета P оптимальный светофильтр обладает максимально возможным коэффициентом пропускания τ .

В таблице 20 даны, по вычислениям Л. И. Демкиной¹²⁶, цвет, насыщенность и коэффициент пропускания для ряда оптимальных светофильтров при источниках цвета с цветовой температурой 1900° К, 2400° К и 3000° К.

Следует отметить, что для сигнализации обычно применяются источники света с невысокой цветовой температурой, чаще мало-ваттные лампы накаливания с цветовой температурой 2400—2600° К, а иногда и керосиновые лампы с цветовой температурой 1900—2000° К.

Из таблицы видно, насколько сильно зависит общий коэффициент пропускания оптимального светофильтра от источника света, т. е. от характера распределения энергии. Все реальные светофильтры не могут иметь столь крутого хода кривых спектрального поглощения, какими должны обладать оптимальные светофильтры, а потому общий коэффициент пропускания реального светофильтра

Т а б л и ц а 20

Значения общего коэффициента пропускания оптимальных светофильтров, при источниках света с различной цветовой температурой¹²⁶

Ц в е т	λ	ρ %	τ %		
			1900°	2400°	3000°
Красный	640	100	18	12	10
	630	100	27	21	18
	620	100	41	31	26
Желтый	600	100	71	57	50
	590	100	80	80	70
	540	70	41	57	68
Зеленый	520	70	33	45	52
	510	70	27	40	46
	500	70	17	26	34
Синий	490	53	8	15	26
	480	55	3	5,5	10
	440	8	< 3	3	5
Фиолетовый	566	50	3	4	7
Пурпурный	—	9	12	26	43
Белый	—	—	—	—	—

всегда меньше, чем у оптимального. Качество светофильтра для целей сигнализации может быть характеризовано отношением коэффициента пропускания реального светофильтра к коэффициенту пропускания оптимального светофильтра того же цвета, т. е. величиной $\frac{\tau}{\tau_0}$. (Л. И. Демкина¹²⁶).

На рис. 107 приведены (Л. И. Демкина) кривые пропускания трех красных сигнальных светофильтров: I типа медного рубина; II типа селенового рубина и III — оптимального. Здесь же даны коэффициенты пропускания их и величина отношения $\frac{\tau}{\tau_0}$.

Наиболее распространенными сигнальными стеклами являются красные и зеленые, которые исключительно и применяются на водном и воздушном транспорте. На городском транспорте, кроме того, применяется еще желтый сигнал. На железнодорожном транспорте количество цветных сигналов наибольшее и здесь применяются красные, зеленые, желтые, синие и „лунно-белые“ сигнальные стекла.

Согласно ОСТа 3970, сигнальные светофильтры для НКПС, при источнике света с цветовой температурой $T = 2360^\circ \text{K}$, в отношении цвета и пропускания должны удовлетворять условиям, приведенным в таблицах 21 и 22.

Допустимые пределы колебаний в спектральном пропускании светофильтров приведены в таблице 23.

В дополнение к стандарту, НКПС в 1937 г. ввел технические условия на светофильтры, учитывающие технические возможности производства цветного стекла, а также предусматривающие иную

методику испытания. В таблице 24 приведены, согласно этим техническим условиям, минимально допустимые значения коэффициента общего пропускания для различных сигнальных светофильтров.

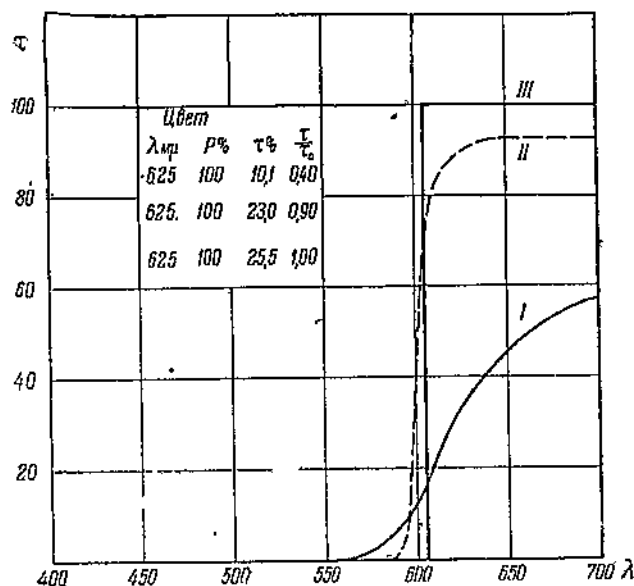


Рис. 107. Спектральные кривые пропускания красных сигнальных светофильтров: I — тип медного рубина, II — тип селенового рубина, III — оптимальный светофильтр¹²⁰.

Цвет светофильтра каждого наименования, определяемый координатами x и y , должен лежать в пределах четырехугольных участков трехцветного графика, характеризующихся значениями координат x и y его четырех угловых точек.

Т а б л и ц а 21

Пропускания сигнальных светофильтров (ОСТ 3970). Источник—2360° К

№ по пор.	Цвет	Вид	Суммарное пропускание (в %) не менее	Примечание
1	Красный	Светлые	5	Не должны пропускать света с длиной волны меньше 0,59 μ .
2	Желтый	Светлые	22	Не должны пропускать света с длиной волны меньше 0,49 μ .
3	Зеленый	Светлые	11	Не должны пропускать света с длиной волны больше 0,63 μ .
4	Синий	Светлые	2	Не должны пропускать света с длиной волны в пределах 0,58—0,69 μ .

Т а б л и ц а 22

Цветность и насыщенность цвета луча, прошедшего через сигнальный светофильтр (ОСТ 3970). Источник—2360° К

№ п/п	Цвет	Цветность (длины волн основного светового излучения) в μ	Насыщенность цвета не менее (в %)
1	Красный	От 0,63 и выше	100
2	Желтый	" 0,58—0,595	98
3	Зеленый	" 0,495—0,510	50
4	Синий	" 0,472 и ниже	70

Т а б л и ц а 23

Допустимые пределы колебаний пропускания у сигнальных светофильтров (ОСТ 3970). Источник—2360° К

Длина волны (в μ)	Пределы колебания пропускания (в %)					
	Ц в е т					
	Красный		Желтый		Зеленый	Синий
	В и д					
	Темный	Светлый	Темный	Светлый	Светлый	Светлый
0,41	0	0	0	0	0—43	57—90
0,43	0	0	0	0	15—61	53—89
0,45	0	0	0	0	26—73	40—82
0,47	0	0	0	0	35—80	18—64
0,49	0	0	0—0,5	0—1	43—83	6—30
0,51	0	0	0,6	0—8	45—78	2—12
0,53	0	0	2,5—12	5—18	32—62	0—6
0,55	0	0	9—19	12—29	17—38	0—6
0,57	0	0	16—28	21—40	9—20	0—2
0,59	0—3	0—6	21—36	32—55	0—11	0
0,61	0—16	0—24	25—42	35—59	0—5	0
0,63	14—36	23—62	28—45	40—64	0—1	0
0,65	24—47	39—76	31—47	43—67	0	0
0,67	30—52	49—85	32—47	45—67	0	0
0,69	33—54	54—89	30—48	43—68	0	0—7
0,71	33—55	54—90	25—48	37—68	0	0—35

Цвет светофильтра, за исключением лунно-белого и красного, определяется для двух источников света с цветовыми температурами 1900° К и 2600° К. Цвет, определенный для каждой из этих температур, не должен выходить за пределы четырехугольных участков графика. Значения трехцветных координат угловых точек четырехугольника для светофильтров различных наименований приведены в таблице 25, а области сигнальных светофильтров показаны на трехцветном графике рис. 108.

К сигнальным светофильтрам для городского и речного транс-

Т а б л и ц а 24

Коэффициенты пропускания сигнальных светофильтров по техническим условиям ж. д. транспорта 1937 г.

Наименование светофильтра	В и д	Марка	Коэффициент общего пропускания не менее в %	При температуре в °К
Красный	Светлый (1 сорт)	Кс	0,08	2400
	Темный	Кт	0,03	2400
Желтый	Светлый (1 сорт)	Жс	0,25	2400
	Темный	Жт	0,15	2400
Зеленый	Светлый (1 сорт)	Зс	0,12	2400
	Темный	Зт	0,06	2400
Синий		С	0,005	2400
Лунно-белый для электрических ламп		ЛБэ	0,18	2400
Лунно-белый для керосиновых ламп		ЛБК	0,08	2400

Т а б л и ц а 25

Значения цветовых координат сигнальных светофильтров по техническим условиям ж. д. транспорта 1937 г.

Наименование светофильтра, значения T_1 и T_2	Координаты графика цветов ¹							
	X_1	Y_1	X_2	Y_2	X_3	Y_3	X_4	Y_4
Красный при $T_2=2600^\circ\text{К}$	0,735	0,265	0,705	0,295	0,700	0,295	0,725	0,267
Желтый при $T_1=1900^\circ\text{К}$								
и $T_2=2600^\circ\text{К}$	0,610	0,390	0,545	0,455	0,527	0,442	0,595	0,390
Зеленый при $T_1=1900^\circ\text{К}$								
и $T_2=2600^\circ\text{К}$	0,241	0,746	0,022	0,420	0,240	0,420	0,3	0,49
Синий при $T_1=1900^\circ\text{К}$								
и $T_2=2600^\circ\text{К}$	0,091	0,133	0,144	0,03	0,165	0,065	0,160	0,190
Лунно-бел. для электроламп при $T_2=2600^\circ\text{К}$	0,425	0,375	0,425	0,405	0,3	0,33	0,3	0,3
Лунно-бел. для керосин. ламп при $T_1=1900^\circ\text{К}$	0,425	0,375	0,425	0,405	0,3	0,33	0,3	0,3

порта предъявляют менее строгие требования, так как на водном транспорте применяют лишь два сигнала (красный, зеленый), а на городском три, причем в последнем случае, и дальность действия сигнала — небольшая.

Светофильтры, пригодные для железнодорожного транспорта, вполне пригодны и для речного и городского. Желательным

¹ Коэффициенты относятся к равноэнергетическому источнику света ($x=0,333$; $y=0,333$; $z=0,333$). К нему весьма близок стандартный источник В.

является повышение коэффициента общего пропускания светофильтров за счет уменьшения чистоты цвета.

Для воздушного транспорта, напротив, требования в отношении чистоты цвета более высоки из-за дальности действия сигнала. Светофильтры этого типа не должны сильно менять цветовой тон

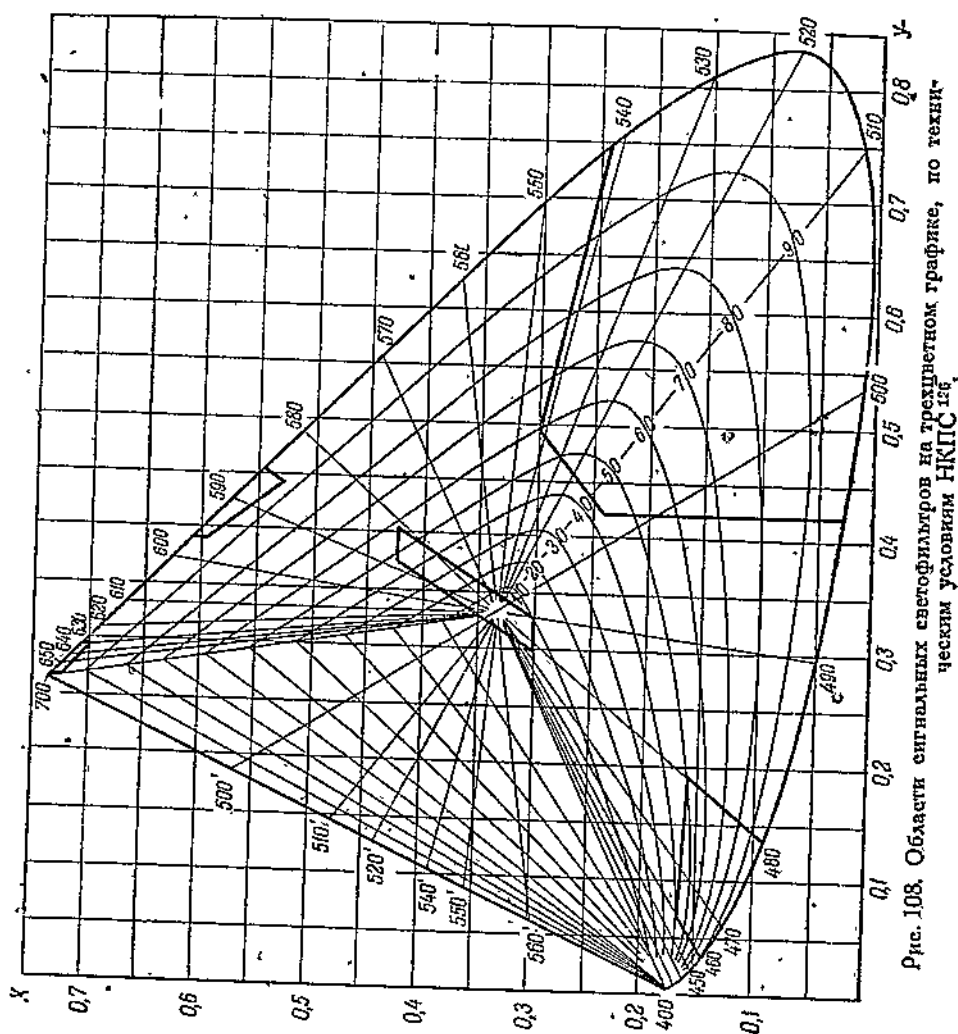


Рис. 108. Области сигнальных светофильтров на трехцветном графике, по техническим условиям НКПС 126.

при изменении атмосферных условий и увеличения расстояния между наблюдателем и сигналом.

Светофильтры для сигнализации изготавливаются в виде листового стекла, толщиной 2—4 мм, в виде линз круглой формы с гладкой или ребристой поверхностью (линзы Френеля), а также в виде различных колпаков и цилиндров. Что касается составов сигнальных стекол, то они обычно являются кальциево-натриевыми, типа применяе-

мого для изготовления соответствующего вида изделий (т. е. для листового, полого и прессованного стекла) и отличаются от последних лишь содержанием красителей. Особые, отличные от обычных технических стекол, составы применяются лишь при изготовлении красного сигнального стекла, окрашенного селеном и сернистым кадмием.

Для изготовления *красного* сигнального стекла, за исключением прессового стекла, применяется в большинстве случаев медный рубин накладной или со сплошной окраской. Медный рубин, имеющий в рабочей толщине плотность в крайней красной части ($\lambda = 690-700$ м μ) $< 0,3$ и плотность в синей части, начиная от $\lambda = 550$ м μ > 3 , имеет при источнике *A* коэффициент общего пропускания около $0,06-0,03$ и при источнике *B* — около $0,04-0,06$. Для речного транспорта целесообразно применять медный рубин с меньшей толщиной накладки с тем, чтобы плотность в максимуме ($\lambda = 550$ м μ) была равна около 2. Коэффициент общего пропускания такого рубина при источнике *A* около $0,12-0,15$. Для сигнализации на воздушном транспорте применяют в качестве красного стекла селеновый рубин с границей пропускания около $\lambda = 615-625$ м μ и со значением крутизны кривой $K > 1$. Коэффициент общего пропускания такого стекла равен при источнике *A*, примерно, $0,12-0,15$. Для городского транспорта применяется более светлый селеновый рубин с $\lambda_{гр} \sim 600$ м μ и с коэффициентом общего пропускания при источнике *A* около $0,20$. Для изготовления прессованных изделий (линзы Френеля) применяют также селеновый рубин

Желтое сигнальное стекло получают путем окраски сульфидом железа и лишь в редких случаях применяют окраску селеном с сернистым кадмием. Для изготовления высококачественного сигнального стекла с сульфидом железа следует применять материалы, по возможности свободные от загрязнения железом. Окраска получается путем введения $2-3\%$ сульфата натрия и древесного угля, количество которого регулируется таким образом, чтобы цвет стекла и коэффициент общего пропускания находился в требуемых пределах. Желтое сигнальное стекло, окрашенное сульфо-селенидом кадмия, должно иметь $\lambda_{гр}$ около 540 м μ , оно обладает при этом чрезвычайно большим коэффициентом пропускания — около $0,6$ при источнике *A*.

Зеленое сигнальное стекло окрашивается или одной окисью меди (сине-зеленое или голубое стекло) или окисью меди вместе с окислами хрома. То и другое стекло по цветному тону удовлетворяет техническим условиям на светофильтры ж. д. транспорта 1937 г.

При окраске одной окисью меди и рабочей толщине светофильтра ~ 3 мм окись меди следует ввести в количестве около 3% , рассчитывая на нормальную диссоциацию CuO во время варки. В качестве основного стекла наиболее пригодны мягкие известково-натриевые составы. При плотности для $\lambda = 690$ м μ $= 1,3$ стекло имеет общий коэффициент пропускания около $0,13$ при источнике *A* и около $0,16$ — при источнике *B*.

Стекла, окрашенные одной окисью меди, обладая сравнительно большим для зеленых стекол коэффициентом общего пропускания, имеют вследствие большой области пропускания, малую чистоту цвета, что делает их мало пригодными для ответственных случаев сигнализации. При добавке хромпика цвет стекла становится более зеленым, чистота цвета повышается, а коэффициент общего пропускания уменьшается—сначала медленно, а затем быстрее. При окраске сигнального стекла окисью меди вместе с хромпиком, можно применять весьма различные соотношения $\text{CuO}:\text{CrO}_3$. Для толщины стекла 3 мм концентрация окиси меди и хромового ангидрида в шихте составляет: $\text{CuO}—1,2—1,5\%$, $\text{CrO}_3—0,15—0,70\%$. Следует иметь в виду, что при введении в шихту хромпика диссоциация окиси меди резко уменьшается (см. рис. 39), благодаря чему для поглощения красных лучей оказывается достаточным введение в шихту столь небольших количеств окиси меди.

В случае получения стекла со слишком малым коэффициентом пропускания, обычно приходится уменьшать содержание хромпика в шихте, а в случае недостаточной чистоты цвета—увеличивать.

Для сигнализации на водном и городском транспорте более пригодны стекла с одной окисью меди или с окисью меди и небольшим количеством хромпика. Для сигнализации на воздушном транспорте требуется стекло с большим содержанием хромпика.

Синие сигнальные стекла для ж. д. транспорта изготавливаются путем введения окиси кобальта и окиси меди. Последние вводятся для поглощения крайних красных лучей, пропускаемых кобальтовым стеклом. Для толщины стекла 3 мм количество красителей должно быть взято: $\text{CoO}—0,2\%$ и $\text{CuO}—0,5\%$.

Лунно-белое сигнальное стекло получается при введении одной окиси кобальта в количестве около $0,05\%$.

Для изготовления сигнальных линз Френеля применяют иногда более сложные составы. Приводим составы шихт, применяемые заводом 3 КДО. 128

Составные части шихты	Красное	Зеленое	Желтое	Составные части шихты	Красное	Зеленое	Желтое
Песок	64,1	71,5	72,5	Окись магния . .	0,53	—	—
Сода	16,3	27,2	29,0	Оловянная соль .	0,50	—	—
Мел	1,35	9,0	12,0	Закись кобальта .	—	0,0015	—
Окись цинка . .	10,15	—	—	Сульфат	—	2,0	0,5
Борная кислота .	24,10	—	—	Полевой шпат . .	—	5,5	4,0
Сурьма металл. .	0,30	—	—	Окись меди . . .	—	2,0	—
Сернистый кадмий	1,40	—	—	Плавиковый шпат	—	—	20
Селен элементарн.	1,40	—	—	Каменный уголь .	—	—	0,4

2. Светофильтры для фотометрии

Для целей фотометрии применяется ряд светофильтров. Выше уже были рассмотрены два типа этого рода светофильтров: ней-

тральный серый (стр. 239) и фильтр дневного света (стр. 265). Задачей нейтральных серых фильтров является ослабление светового потока источника в определенное число раз. Это единственный тип светофильтра, который служит не для качественного изменения светового потока, а лишь для количественного.

Светофильтр дневного света принадлежит к типу компенсационных или выравнивающих и задачей его является поднять цветовую температуру источника A до цветовой температуры источника B . Встречается также надобность в светофильтре обратного действия, когда требуется понизить цветовую температуру источника B до цветовой температуры источника A . Кривая пропускания такого светофильтра „вечернего света“ имеет характер, противоположный кривой фильтра дневного света, т. е. светофильтр должен хорошо пропускать красные лучи, меньше — зеленые и еще меньше синие и фиолетовые. Стекло с такой кривой пропускания имеет оранжевый цвет и может быть получено окраской сульфидом железа.

Для объективной фотометрии с помощью фотоэлементов, применяются светофильтры, приближающие чувствительность фотоэлемента по спектру к кривой чувствительности глаза. На рис. 109 показаны теоретические (расчетные) кривые пропускания таких светофильтров, одного для калиевого фотоэлемента a и второго для селенового b .

Следует заметить, что фотоэлементы с внешним фотоэффектом (калиевые), даже в пределах одного типа, не имеют постоянной спектральной чувствительности и для точного фотометрирования необходимо к каждому фотоэлементу подбирать соответствующий светофильтр. Селеновые фотоэлементы значительно более постоянны.

Светофильтры с кривыми, близкими к приведенным на рис. 109, могут быть получены — первый при окраске стекла сернистым кадмием и селеном (кривая a) и второй (кривая b) при окраске закисью железа и селеном с сернистым кадмием. Второй светофильтр для селенового фотоэлемента лучше, однако, изготовить путем наклада на стекло с окисью меди ($\sim 2\%$ CuO), толщиной 1,5 мм, желто-оранжевого стекла — толщиной 0,5 мм, окрашенного селеном с сернистым кадмием.

3. Светофильтры для фотографии

Светофильтры для фотографических целей могут быть разбиты на четыре группы:

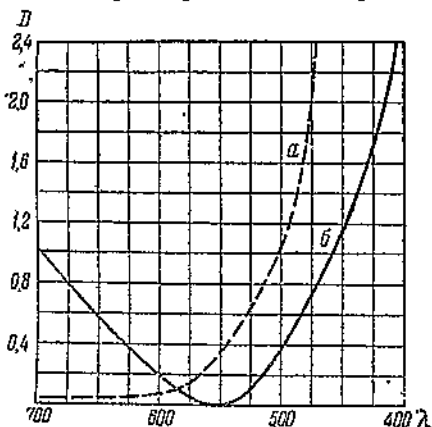


Рис. 109. Спектральные кривые оптической плотности светофильтров, приближающих спектральную чувствительность фотоэлементов к кривой чувствительности глаза: a — для калиевого фотоэлемента, b — для селенового фотоэлемента.

- 1) светофильтры для освещения фотокомнат;
- 2) светофильтры для улучшения цветопередачи фотоэмульсий;
- 3) светофильтры ландшафтные;
- 4) светофильтры для трехцветной фотографии.

1. Светофильтры для освещения фотокомнат должны пропускать небольшую область спектра, к которой нечувствительна данная эмульсия. Нормальные фотоэмульсии нечувствительны к длинным волнам видимого спектра, поэтому для работы с ними можно применять красные или оранжевые светофильтры, граница пропускания которых лежит там, где кончается чувствительность фотоэмульсии.

Для работы с фотобумагой и диапозитивными эмульсиями пригодны оранжевые стекла, окрашенные селеном с сернистым кадмием, граница пропускания которых лежит около $\lambda = 570$ мμ и выше, а также оранжевые стекла, окрашенные сульфидом железа.

Для работы с обычными неочувствленными пластинками пригоден селеновый рубин с границей пропускания $\lambda = 590$ мμ и выше и медный рубин с плотностью в максимуме ($\lambda = 550$ мμ) выше 3.

Для работы с ортохроматическими эмульсиями пригодны селеновый рубин с $\lambda_{гр} \sim 650$ мμ и темный медный рубин с плотностью для $\lambda = 650$ около 1,5.

Во всех случаях стекла, окрашенные селеном и сернистым кадмием, имеют преимущества в отношении большего коэффициента общего пропускания.

Ввиду большого разнообразия сенсibilизаторов, применяемых при изготовлении так называемых изохроматических и изопанхроматических эмульсий, невозможно дать указания о пригодности для работы с ними тех или других светофильтров. Светофильтры с заданной границей пропускания во всяком случае могут быть изготовлены при помощи селена и сернистого кадмия. Для некоторых целей оказывается пригодным темный медный рубин со сплошной окраской, в состав которого введено 0,2—0,5% CoO (для 3 мм толщины), или темный накладной медный рубин, наложенный на кобальтовое стекло с той же концентрацией. Такие стекла пропускают лишь лучи с $\lambda = 660\text{—}675$ мμ.

2. Светофильтры для улучшения цветопередачи фотоэмульсий имеют целью компенсировать излишнюю чувствительность орто- и панхроматических эмульсий к синим и фиолетовым лучам (максимум чувствительности нормальной фотоэмульсии около 300—400 мμ), которая приводит к искаженной передаче яркостей фотографируемых предметов. В качестве компенсирующих светофильтров применяют желтые и оранжевые стекла, окрашенные селеном и сернистым кадмием или сульфидом железа. Желательно иметь пологую кривую поглощения фильтра и не слишком большую плотность в сине-фиолетовой области. Для ортохроматических эмульсий желательно, чтобы светофильтр полностью пропускал зеленые лучи и имел плотность для $\lambda = 430$ мμ около 1,5. Для панхроматических эмульсий фильтр должен иметь большую плотность и частично поглощать также зеленые лучи ($D_{\lambda 500} \sim 0,4$; $D_{\lambda 430} \sim 2,0$). Характер требуемой кривой компенсационного светофильтра зави-

сит от спектральной чувствительности фотоэмульсии и может значительно отклоняться от приведенных здесь данных.

При изготовлении компенсационных, а также и других съемочных фотографических светофильтров (ландшафтные, трехцветные), которые устанавливаются в непосредственной близости от фотообъектива, следует иметь в виду, что качество стекла светофильтра в отношении однородности и отжига должно быть очень высокое, так как иначе снижается резкость фотоснимка. Варка стекла для такого рода светофильтров должна производиться, как и для оптического, с мешкой, и стекло должно подвергаться хорошему отжигу.

3. Светофильтры ландшафтные применяются при фотосъемке удаленных предметов, которые при съемке без светофильтра выходят весьма нерезкими, с недостаточными контрастами. Такая нерезкость обусловлена мутной средой атмосферного происхождения или, как часто говорят, „дымкой“. Последняя представляет собой совместное действие воздуха, пыли и тумана и обусловлена рассеиванием, главным образом, коротковолновой радиации (закон Рэлея). Борьба с дымкой при фотосъемке сводится к применению светофильтров, поглощающих коротковолновые лучи, и к производству съемки в длинноволновых лучах, для которых воздух хорошо прозрачен.

В качестве ландшафтных светофильтров наиболее пригодны стекла, окрашенные сернистым кадмием или сернистым кадмием и селеном, граница пропускания которых зависит от степени удаления основных объектов съемки, входящих в состав ландшафта, причем для съемки весьма удаленных объектов необходимо применение фотоэмульсий, хорошо очувствленных в красной, а иногда и инфракрасной части спектра.

Для воспроизведения деталей удаленных элементов ландшафта граница пропускания светофильтра связана с расстоянием от предмета съемки следующим образом ¹²⁷:

Расстояние в км:	$\lambda_{гр}$ светофильтра в мμ:
0,5	светофильтр не нужен
1	405
2	465
4	532
8	635
16	740
32	850

4. Светофильтры для трехцветной фотографии применяются с целью получения трех негативов, снятых в различных спектральных зонах — красной, зеленой и синей, которые затем служат для изготовления позитивов в натуральных цветах.

На рис. 110 сплошными линиями показаны кривые поглощения желатиновых светофильтров фирмы Геверт, считающиеся одними из лучших для трехцветной фотографии. Пунктирными линиями на том же рисунке показаны кривые светофильтров для окрашенного стекла, рассчитанные с максимальным приближением к фильтрам Геверта.

Красный светофильтр представляет собой селеновый рубин с $\lambda_{\text{гр}} = 600 \text{ м}\mu$. Синий светофильтр получается путем накладки на слабо желтое кадмиевое стекло с $\lambda_{\text{гр}} \sim 430 \text{ м}\mu$ (толщина 2 мм) бариевого или свинцового стекла, окрашенного 0,9% CoO (толщина 1 мм). Применение бариевого или свинцового стекла, окрашенного кобальтом, необходимо, так как только они обладают большой прозрачностью в синей части спектра. Зеленый светофильтр представляет собой обычное известково-натриевое стекло, окрашенное 2% окиси меди и 1,8% хромпика (толщина стекла 3 мм).

Зеленое стекло наименее удовлетворительно, так как оно обладает более широкой областью пропускания, чем требуется, про-

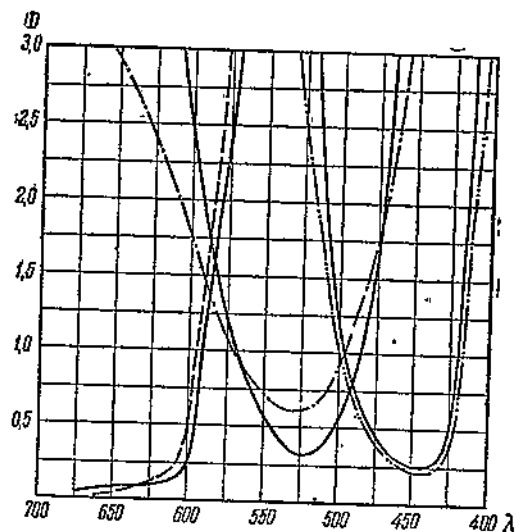


Рис. 110. Спектральные кривые оптической плотности светофильтров для трехцветной фотографии. Сплошные кривые — желатиновые фильтры (Ф. Геверт), пунктирные кривые — светофильтры из стекла.

пуская в то же время мало зеленых лучей. Кривая поглощения зеленого светофильтра может быть несколько улучшена путем комбинирования желтого стекла, окрашенного селеном и сернистым кадмием, с сине-зеленым медным стеклом (наклад). Значительного улучшения кривой в красной части спектра получить не удастся из-за отсутствия красителей, хорошо поглощающих красные лучи и пропускающих зеленые.

4. Светофильтры монохроматические

Эти фильтры применяются для выделения из излучения различных источников более или менее монохроматических пучков света, что бывает необходимо в самых разнообразных случаях (фотометрия, биология, осветительная техника и др.). Возможность выделения из спектра узких областей пропускания при помощи окрашенного стекла весьма ограничена. Это ограничение обусловлено, как указывалось выше (стр. 264), почти полным отсутствием красителей, поглощающих в красной части спектра, причем немногие имеющиеся (CuO , FeO и отчасти CoO) обладают пологим ходом кривых спектрального поглощения. Таким образом из стекла возможно изготовить светофильтры, выделяющие лишь более или менее широкие участки спектра. К таким светофильтрам относятся уже рассмотренные выше фильтры для трехцветной фотографии, которые делят видимый спектр на три части — красную, зеленую

и синюю. Комбинируя красители CrO_3 и CuO ; CuO , CoO и $\text{CdS} + \text{Se}$, можно изготовить фильтры, выделяющие различные участки в синей, сине-зеленой и зеленой областях спектра. Комбинацией NiO и CuO можно получить стекла, пропускающие только фиолетовые лучи. При помощи сернистого кадмия и селена можно изготовить светофильтры, пропускающие красные или красно-оранжевые лучи. Этим в общем и ограничиваются возможности получения монохроматических светофильтров из стекла. Для выделения инфракрасной области могут служить описанные выше стекла, окрашенные марганцем и хромом, и селеновый рубин с границей пропускания около 720 м μ (стр. 185). Ультрафиолетовую область выделяют темные увиолевые стекла (стр. 255).

Для выделения отдельных линий ртутных ламп могут быть использованы: для линии 365 м μ — темное силикатное увиолевое стекло, окрашенное NiO ; для линии 310 м μ — комбинация темного фосфатного увиолевого стекла, окрашенного CoO и NiO с тонкой пластинкой силикатного увиолевого стекла, окрашенного в желтый цвет серебром (цементация); для линии 546 м μ — комбинация стекла, окрашенного неодимом с желтым кадмиевым стеклом. Комбинацией нескольких стеклянных светофильтров можно выделить и другие линии ртутных ламп или иных источников света с линейчатым спектром (гелиевые, водородные трубки).

5. Светофильтры для защиты глаза

Светофильтры для защиты глаза от вредного действия ультрафиолетовых и инфракрасных лучей были описаны выше (стр. 256). В большинстве случаев требуется, одновременно с защитой глаза от ультрафиолетовых и инфракрасных лучей, защищаться также и от чрезмерного слепящего действия видимого излучения. В этих случаях в стекло вводят окрашивающие окислы, поглощающие инфракрасные лучи (FeO , CuO , NiO и др.), и окрашивающие окислы, поглощающие ультрафиолетовые лучи (Fe_2O_3 , FeS , CrO_3 и др.). Требуемое поглощение видимых лучей и цвет стекла достигается комбинированием красителей.

Защитные стекла для мартеншиков окрашивают главным образом кобальтом. Защитные стекла, применяемые при электро- и автогенной сварке, имеют обычно слабо выраженный зеленый цвет.

Не останавливаясь здесь на других типах светофильтров (пирометрических, колориметрических, цветокоонтрастных и др.), укажем лишь, что данные о предъявляемых к ним требованиях и о спектральных кривых можно найти, кроме специальной литературы, в книгах на русском языке: 1) Фасс, В. А. „Светофильтры“. Москва, 1936. Кинофотоиздат и 2) Гинзбург, В. А. „Светофильтры“. 1936, ОНТИ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Norton. F. H. Glass Industry. 1935, № 2, p. 45.
2. Weidert. E. Rosenhauer. K. Glasi. Berichte, 16, 1938, 51.
3. Weyl. W. Glass Industry 18, 1937 №№ 3, 4, 5.
4. Вернер А. Новые воззрения в области неорганической химии. ОНТИ, Химтеорет, 1936.
5. Dirking. H. Z. anorg. u. allgem. Chemie, 1937, Bd. 233, Heft 3, S. 321—345.
6. Hill. R., Howell. O. R. Phil. Mag. 48, 1924, S. 833.
7. Dreisch, Fb, Z. f. Physik 40, 1927, 414.
8. Вейль В. Русско-германск. вестник науки и техники, 1934, №№ 8 и 9.
9. Федотьев В. П., Лебедев А. Z. f. anorg. Chem. 134, 1924, 87.
10. Weyl. W. Thümen. E. Sprechsaal, 1933, № 2.
11. Kühl H., Rudow, Weyl W. Sprechsaal № 7, 1938.
12. Zsigmondy. R. Ann. d. Physik 4, 1901, 60.
13. Schmidt. F. Gehlhoff. G. Thomas. M., Z. f. techn. Physik 11, 1930, № 8, S. 289—326.
14. Китайгородский И. И. Крашение и глушение стекла. ОНТИ. Москва, 1935 г.
15. Суродейкин В. В. Спектры поглощения стекол различного состава, окрашенных окислами Cu, Fe, Mn, Cr, Co, Ni, U и селеном. Ж. Опт.-Мех. пром-сти, 1940 г., № 3.
16. Букаринова П. В., Варгин В. В., Вейнберг Т. И. Влияние различных факторов на диссоциацию окиси меди и хромового ангидрида в стекле. Печат.
17. Букаринова П. В., Вейнберг Т. И. Диссоциация окиси железа в стекле. Подгот. к печати.
18. Кутателадзе К. С. Диссоц. CuO , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 и CrO_3 в стекле. Диссертация (АХТИ. 1935 г.).
19. Sprechsaal 59, 1926, 846.
20. Denham. Z. f. physik. Chemie LXV (1908) Bd. 1.
21. Roberts. H. S., Smyth F. H. J. Amer. chem. Soc. 43, 1921, 1061.
22. Варгин В. В., Вейнберг Т. И. Изменение спектров поглощения, окрашенных стекол при нагревании. Подгот. к печати.
23. Bancroft. W., Neugent. B. J. Phys. Chemistry vol. XXXIII, 1929, 729.
24. Zschimmer, E., Grisar C., Meess. H. Z. f. techn. Physik 1926, № 6, S. 290.
25. Bancroft. W. Neugent. R., J. Phys. Chemistry (1929), April, p. 481.
26. Fuwa K. Jap. Cer. Soc. (1923), 366, p. 80—97.
27. Weyl. W. Turner W. S. Sprechsaal 68, 1935, № 8, S. 114.
28. Сораух. R. Ann. Chem. Physik. 8, 1926, 33.
29. Kraft. A. Glasi. Berichte 1931, № 11. 577—597.
30. Starkie. D., Turner W. S. J. Soc. Glass. Technol. 12, 1928, p. 324—332.
31. Starkie D., Turner. W. S. J. Soc. Glass. Technol. 15, 1931, p. 365.
32. Hostetter J., Sosmann B. J. Amer. Chem. Soc. 38, 1916, p. 1186.
33. Densen N., E. Turner W. S. J. Soc. Glass. Technol. XII 1938, № 94.
34. Weyl W., Thümen E. Sprechsaal, 1934, № 7, 95—97.
35. Вейнберг Т. И. Люминесценция стекла. Подгот. к печати.
36. Лохт Б. Физические свойства и варка стекла. Гизлегпром, 1938, стр. 141.

37. Glass Ind. Vol. 18, № 8, 1937.
38. Weidert E. Zeitschr. f. wissenschaft. Photographie 21, 1922, 254.
39. Лонг Б. Физические свойства и марки стекла. Гизлегпром. 1938, стр. 136.
40. Fenaroli, P. Kolloid Ztschr. 1915, № 2, 53—58.
41. Dietzel A. Glasi. Ber. (19), 9, 292—96, 1938.
42. Zschimmer E. Sprechsaal 64, 1931, №№ 28, 29.
43. Springer, L. Sprechsaal 1931, № 44.
44. Борк А. Керамика и стекло, 1930, № 9, стр. 435.
45. Weckerle, H. Glasi. Berichte 11, 1933, S. 273—285, 314—323.
46. Litzow K., Brocks G. Sprechsaal. 1935, № 4, 51.
47. Букаринова П. В. Окраска стекла сульфидами кобальта, никеля и меди. Подгот. к печ.
48. Heinrichs H. Glasi. Ber. 1928, VI, I, 51.
49. Heinrichs, H. Becker C. A. Sprechsaal 1928, № 21 S. 411.
50. Eckert, E. Zschacke F. Keram. Rund., 1928, № 11.
51. Felsner, E. Keram. Rund., 1926, № 13, S. 211.
52. Hofler, W. Glasi. Berichte, 1934, 12, 7—34.
53. Hofler W., Dietzel, A. Sprechsaal, 1936, 14, 411—21.
54. Hirsch, B., Dietzel, A. Sprechsaal, 1935, №№ 16—20.
55. Варгин В. В., Кожин Н. П. Изучение окраски стекла селеном. Отчет АКХТИ. 1935 г.
56. Pogratz, H. Glass. 1938, № 8.
57. Жуковский Г. Ю., Поляк В. В. Керамика и стекло, № 12, 1936, стр. 6.
58. Садостьянова М. В. Успехи физ. наук. т. XVIII, вып. 4, 1937.
59. Siedentopf, Zsigmondy R. Ann. d. Physik, 10, (1903), 1—34.
60. Rooksby H. P. J. Soc. Glass. Technol. 1932, 62, p. 171.
61. Scherrer, P. Nachr. d. Gött. Ges. d. Wiss. S. 98—100, 1918.
62. Silverman, A. J. Amer. Cer. Soc. 7, 1924, № 11, 795.
63. Bancroft, W. D. Appl. Colloid Chem. 1920, p. 306.
64. Garnett, J. C. Phil. Trans. 205 A. 1905, p. 251.
65. Lange, B. Veröff. aus Inst. f. Silikatforschung Berlin—Dahlem. 1930.
66. Lange, B. Glasi. Berichte 1927—1928, S. 477—486.
67. Long, B. Chemie et Ind. 1931, 4, 795.
68. Bolland, Sprechsaal, 1923.
69. Zsigmondy, R. Colloidchemie II. S. 199.
70. Riedel, L., Zschimmer, E. Ker. Rundschau 37, 1929, №№ 12, 14, 16, 32, 34, 37.
71. Auger V. Comptes rendus, 114, 1907, 222—224.
72. Gillard P., Dubrul Z. Verre et Silicates VII, 1936 №№ 28, 29, 30.
73. Лонг Б. Физические свойства и марки стекла. Гизлегпром. 1938, стр. 120.
74. Williams. A. E. Trans. Amer. Cer. Soc. 16, 1914, p. 284.
75. Букаринова П. В., Кефели А. А. Разработка состава медного рубина с крутой кривой спектрального поглощения. Подгот. к печ.
76. Варгин В. В., Кожин Н. П. Керамика и стекло, № 11, 1937.
77. Lecher O. Glass Industrie, 9, 1928, 10.
78. Mewes W. Keram. Rund. 1931, № 2, S. 20.
79. Biegelow, M. H., Silverman A. J. Amer. Cer. Soc. 5, 1933, 214—219.
80. Дауэвальтер А. Н. Керамика и стекло, 1935, № 5, стр. 30.
81. Suckstorff G. A. Glasi. Berichte VIII, 1930, Heft 5, 270.
82. Демкина А. И. Журнал техн. физики 1936, том VI, вып. 3.
83. Варгин В. В., Демкина А. И., Кожин Н. П. Влияние состава стекла на спектр поглощения селенового рубина. Подг. к печати.
84. Букаринова П. В., Кефели А. А. Термически стойкий селеновый рубин. Подгот. к печати.
85. Krak J. B. J. Amer. Cer. Soc. 12, 1929, 530.
86. Kirkpatrick F. A., Roberts G. Y. J. Amer. Cer. Soc. 2, 1919, 895.
87. Ranke C. Sprechsaal, 1931, № 23, 430.
88. Царицын М. А., Черняк М. Г. Керамика и стекло, 1936, № 11, стр. 1.

89. Бужинский И. М., Варгин В. В., Демкина А. И. Влияние концентрации CdS и Se и условий наводки на окраску сelenового рубина (подг. к печати), см. также Керамика и стекло, 1937, № 1, стр. 16.
90. Цехомская П. А. Химический контроль производства сelenового рубина. Подгот. к печати.
91. Сборник работ аналитической лаборатории 1932 г. Труды Ин-та стекла. Москва, 1933, стр. 67.
92. Hohlbaum. Zeitgemässe Herstellung Bearb. u. Verz. d. feineren Hohlglases. Leipzig, 1910.
93. Dietzel A. Glasi. Berichte 16 (9), 1938 S. 292—96.
94. Букарникова П. В., Кефели А. А. Керамика и стекло, 1939, № 8—9, стр. 28.
95. Fuwa K. J. Assoc. Jap. Ceram., 1925.
96. Springer L. Sprechsaal 68 (1935), № 30, S. 470.
97. Heydweiller, Kopfermann, Ann. d. Phys. 4, 32 (1910), 739.
98. Schulze G. Ann. d. Physik. IV. 40 (1913), 335.
99. Salagwarda. F. Sprechsaal, 65 (1932), № 17, S. 310.
100. Walter H. Sprechsaal, 64, (1931), № 47—52.
101. Schatt R. Sprechsaal, 65 (1932), № 7, S. 117.
102. Китайгородский И. И., Куровская С. М. J. Soc. Glass Technol. 1932, 62, p. 210—218, см. также: Китайгородский И. И. Крашение и глушение стекла. ОНТИ. 1935, стр. 247—250.
103. Gehlhoff G., Kalsing H., Thomas M. Z. f. Techn. Physik 1931, S. 225.
104. Lax L., Pirani M., Schönborn H. Licht u. Lampe. 1928, 173—176, 209—210.
105. Ryde J., Jates D. J. Soc. Glass. Technol. 1926, p. 274.
106. Agde G., Krause H. Z. angew. Chemie 1927, S. 525, 804, 826.
107. Hyslop J. J. Soc. Glass. Techn. 1927, p. 362—374.
108. Gehlhoff G., Thomas M. J. Soc. Glass. Technol. 1927, p. 347—362.
109. Китайгородский И. И. Крашение и глушение стекла. ОНТИ. 1935, стр. 252—261.
110. Брехонских С. М. Керамика и стекло, 1936, № 11, стр. 7.
111. Sprechsaal, 59, (1926), № 28, S. 460—461.
112. Sprechsaal, 59, 1926, № 38, S. 635.
113. Семенов В. Г. Керамика и стекло. 1936, № 11 стр. 10.
114. Gehlhoff G., Thomas M. Sprechsaal 59, 1926, № 42, S. 697—699.
115. Müller A. Sprechsaal, 1880, S. 212.
116. Tardy L. H. Revue d'Optique, 1928, p. 195.
117. Ruttenauer, Sprechsaal. 1928, 61, №№ 23, 24.
118. Rose G. Sprechsaal. 1929, 62, №№ 19, 20, 21.
119. Starkie D., Turner W. E. S. J. Soc. Glass. Technol. 1928, p. 306—324.
120. Dusing W., Zinke A. Glasi. Ber. 16, (9), 1938, S. 287—92.
121. Locke F. Glass. Ind. 7, 136 (1926).
122. Fritsch E., Lindemann F. Phys. Ztschr. 8 (1907), 518.
123. Ботвинкин О. К. Керамика и стекло, 1931, № 4, стр. 25.
124. Lindemann. Ch. u. F. Ztschr. f. Röntgenkunde 13, (1911), 141.
125. Лонг Б. Физические свойства и варка стекла. Гизлегпром. 1938, стр. 155.
126. Озоллинг И. X. Оптическая железнодорожная сигнализация. Трансжелдориздат. 1938, стр. 118—120.
127. Фаас В. А. Светофильтры. Кинофотоиздат. Москва. 1936, стр. 193.
128. Цариды М. А. Техническое стекло и его производство. Гизлегпром. 1939.

ОГЛАВЛЕНИЕ

От редактора	Стр. 3
От автора	4
Глава первая. Основные сведения по фотометрии и колориметрии.	
1. Лучистая энергия	5
2. Температурное излучение	6
3. Фотометрические величины и единицы	8
4. Прохождение света через прозрачные среды. Законы Буге-Ламберта и Бэра	10
5. Прохождение света через мутные среды	18
6. Цвета тел, системы координат для характеристики цвета	24
7. Расчет цвета по спектральной кривой пропускания или отражения	30
8. Субтрактивное смешение цветов	35
Глава вторая. Измерение поглощения и рассеяния света. Измерение цвета.	
1. Фотометры	35
2. Спектрографы и монохроматоры	41
3. Спектрофотометры	43
4. Установки для измерения поглощения в ультрафиолетовой части спектра	52
5. Установки для измерения поглощения в инфракрасной части спектра	53
6. Исследование глухих и опаловых стекол	55
7. Приборы для измерения цвета (колориметры)	58
Литература	63
Глава третья. Окраска стекла.	
I. Окраска стекла молекулярными красителями	
1. Поглощение и испускание света	—
2. Поглощение в конденсированных системах, влияние растворителя	74
3. Поглощение и комплексообразование	77
4. Природа красителя в стекле	80
5. Изменение валентности красителя, равновесия окисления - восстановления красящих окислов в стекле	83
6. Спектральное поглощение красителей в стекле и влияние на него различных факторов	86
а) Окраска соединениями кобальта	90
б) Окраска соединениями никеля	94
в) Окраска соединениями меди	97
г) Окраска соединениями марганца	103
д) Окраска соединениями хрома	108
е) Окраска соединениями железа	114
ж) Окраска соединениями урана	124
з) Окраска соединениями ванадия	129
и) Окраска соединениями титана, вольфрама и молибдена	131
к) Окраска соединениями редких земель	133
л) Окраска соединениями серы, селена и теллура	135

III. Окраска стекла коллоидными красителями.	Стр 144
1. Окраска золотом (золотой рубин)	147
2. Окраска медью (медный рубин)	153
3. Окраска селеном и сернистым кадмием (селеновый рубин и кадмиевое желтое стекло)	166
4. Окраска сернистой сурьмой (сурьминный рубин)	187
5. Окраска серебром (желтое серебряное стекло)	189

Глава четвертая. Глушение стекла.

1. Глушение фтористыми соединениями	194
2. Глушение фосфорнокислыми соединениями	203
3. Глушение соединениями мышьяка	204

Глава пятая. Сырые материалы, применяемые при окраске и глушении стекла.

1. Красители	206
2. Глушители	211
3. Окислители и восстановители	214

Глава шестая. Варка и разделка цветных и глухих стекол.

1. Стекловаренные печи	218
2. Составление шихты	220
3. Варка	221
4. Выработка	225
5. Отжиг и наводка	232

Глава седьмая. Изготовление прозрачных и глухих стекол различной окраски.

1. Стекла фиолетовые и пурпурные	233
2. Стекла синие	234
3. Стекла зеленые	235
4. Стекла желтые и коричневые	236
5. Стекла оранжевые	238
6. Стекла красные	—
7. Стекла серые	239
8. Стекла черные	241
9. Стекла глухие цветные	242
10. Стекла, пропускающие ультрафиолетовые лучи	245
11. Стекла, поглощающие ультрафиолетовые лучи	256
12. Стекла, пропускающие инфракрасные лучи	257
13. Стекла, поглощающие инфракрасные лучи	259
14. Стекла, пропускающие и поглощающие лучи Рентгена	262

Глава восьмая. Светофильтры.

1. Светофильтры для целей сигнализации	267
2. Светофильтры для фотометрии	274
3. Светофильтры для фотографии	275
4. Светофильтры монохроматические	278
5. Светофильтры для защиты глаза	279
Литература	280