

Министерство высшего и среднего специального образования БССР

ВИТЕВСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

УДК 666.10.019

№ гос. регистрации 76029254

Инв. № **Б607612** 30.ИЮН7

" СОГЛАСОВАНО "

Директор Борисовского
стеклозавода им. Дзержинского

А.П. Гайдук

"31" декабря 1976г.

" УТВЕРЖДЕНО "

Проректор по научной
работе доц., к.т.н.

В.Е. Горбачик

"31" декабря 1976г.

ОТЧЕТ

по научно-исследовательской работе "СОЗДАНИЕ ГАММЫ ОКРАШЕННЫХ
СТЕКЛ НА ОСНОВЕ ХРУСТАЛЬНОГО СТЕКЛА С СОДЕРЖАНИЕМ 24 МАС.% Р₂O
и ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОПТИМАЛЬНЫХ СОСТАВОВ"

(заключительный этап)

Шифр темы: КД-76-86

Начальник научно-исследовательского
сектора инж.

И.Е. Правдивый

Зав.кафедрой, доц. к.т.н.

С.Г. Ковчур

Руководитель темы, ответственный
исполнитель, доц.к.т.н.

С.Г. Ковчур

Витебск, 1976г.

Библиотека ВГТУ



научно-исследовательской работы "СОЗДАНИЕ ГАММЫ ОКРАШЕННЫХ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ ХРУСТАЛЬНОГО СТЕКЛА С СОДЕРЖАНИЕМ 24 МАС.% РЬО И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОПТИМАЛЬНЫХ СОСТАВОВ" С.Г.Ковчура, В.Н.Потоцкого, Т.А.Малковой

В работе систематизирована теория поля лигандов и спектров поглощения ионов переходных металлов в стеклах. Проведена классификация цветных стекол в зависимости от размера частиц. Описаны и систематизированы работы по окрашиванию стекла NiO , CoO , PbO , Cr_2O_3 , MnO , CuO , Cu , Fe_2O_3 , UO_2 , S и ее соединениями Cd , Se и его соединениями. Приведены сочетания и концентрации для получения окрашенных стекол.

На основе производственного стекла синтезированы окрашенные стекла в количестве 324 составов 12 серий, т.е. получена широкая гамма окрашенных стекол, пригодных для массового производства стеклоизделий сортовой посуды и художественных изделий.

На оптимальных составах проведены исследования физико-химических, технологических и термических свойств. Установлено, что PbO оказывают положительное влияние на эти свойства.

Рис. 30, таблиц 23, библиографий 61, стр. 156.

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

1. КОВЧУР С.Г. – ст.науч.сотр. осуществление научного руководства по данной теме, проработка литературы на патентную чистоту, систематизация теории окрашивания стекол, синтез окрашенных стекол на основе производственного стекла, варка стекол в лабораторных условиях, исследование физико-химических, технологических и теоретических свойств синтезированных стекол, написание отчета.
2. ПОТОЦКИЙ В.Н. – лаборант, подготовка сырьевых материалов, составление шихт для варки окрашенных стекол, изготовление оснастки для формования образцов, участие в выработке и формовании образцов, подготовка образцов к проведению исследований, участие в проведении экспериментальных исследований.
3. МАЛКОВА Т.А. – мл.науч.сотр., проведение расчетов на ЭКВМ, составление таблиц, выполнение чертежей, печатание отчета, по теме, вписывание формул во все экземпляры отчета.

С О Д Е Р Ж А Н И Е

Глава I	6
I.1. Основные понятия	6
I.2. Разложение на части спектров поглощения ионов с различными состояниями валентности _	9
I.3. Теория спектров комплексов переходных металлов	12
I.4. Теория поля Лиганда	13
I.4.1. Влияние полей лиганда на единственный d -электрон.	15
I.4.2. Ионы с несколькими d -электронами.	21
I.4.3. Методы определения сильного и слабого поля.	25
I.4.4. Матрицы полной энергии для d^n -систем в окта- и тетраэдрических полях	27
I.4.5. Диаграммы энергии для d^n -систем	28
I.4.6. Интенсивность и ширина полос поглощения	33
I.5. Теория молекулярных орбиталей _	36
I.5.1. Связь между методами изучения поля лиганда и молекулярной орбитали	36
I.5.2. Процессы переноса заряда.	41
I.6. Поглощение Cr^{3+} в стекле.	43
I.6.1. Поглощение Cr^{3+} в кристалле и растворе	44
I.6.2. Поглощение Cr^{3+} в натрий-известково-кремнеземистом стекле	46
I.6.3. Моделирование значения Δ стекла и раствора.	49
I.7. Экспериментальное объяснение спектров поглощения ионов переходных металлов в стеклах	51
I.7.1. d^1 - системы	52
I.7.2. d^2 - системы.	55
I.7.3. d^3 - системы	57
I.7.4. d^4 - системы	58

I.7.5.	d^5	- системы	59
I.7.6.	d^6	- системы	65
I.7.7.	d^7	- системы	67
I.7.8.	d^8	- системы	69
I.7.9.	d^9	- системы	71
I.8.	Основные выводы		73
Г л а в а II			76
Г л а в а III Окрашивание стекла отдельными красителями			79
3.1.	Окрашивание стекла никелем		79
3.2.	Окрашивание ионными красителями, присутствующими в стекле в одной степени окисления		79
3.2.1.	Окрашивание стекла никелем		79
3.2.2.	Окрашивание стекла кобальтом		81
3.2.3.	Окрашивание стекла редкоземельными элементами		82
3.3.	Окрашивание стекла ионными красителями с переменной ва- лентностью		85
3.3.1.	Окрашивание стекла хромом		85
3.3.2.	Окрашивание стекла марганцем		87
3.3.3.	Окрашивание стекла церием		88
3.3.4.	Окрашивание стекла медью		90
3.3.5.	Окрашивание стекла железом		91
3.3.6.	Окрашивание стекла ванадием		92
3.3.7.	Окрашивание стекла ураном		93
3.4.	Молекулярные красители		96
3.4.1.	Окрашивание стекол серой и ее соединениями		96
3.4.2.	Углеродистые желтые стекла /янтарные/		97
3.4.3.	Кадмиевые желтые стекла		98
3.4.4.	Получение сурьмяного рубина		100
3.4.4.	Окрашивание селеном и его соединениями		101
3.4.5.	Селеновый розалин		102

3.4.6. Селеновые оранжевые стекла и селеновые рубины	105
3.5. Коллоидные красители	109
3.5.1. Окрашивание стекла золотом	110
3.5.2. Окрашивание стекла серебром	113
3.5.3. Окрашивание стекла металлической медью	114
Глава IV	
Окрашивание стекла комбинациями красителей	118
4.1. Получение окрашенных стекол	118
4.2. Комбинации красителей, не влияющих друг на друга	120
4.3. Комбинации красителей, влияющих друг на друга	121
4.3.1. Комбинации ионных красителей	121
4.3.2. Комбинации молекулярных и ионных красителей	124

ГЛАВА I

ТЕОРИЯ ОКРАШИВАНИЯ (ПОЛЯ ЛИГАНДА) И СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В СТЕКЛАХ

1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Лигандами, или донорными группами в химии координационных (комплексных) соединений принято называть группу нейтральных молекул или ионов, непосредственно связанных с ионом или атомом металла, в более или менее устойчивом, несущем заряд агрегате, называемом комплексным ионом.

Предполагают, что донорные группы-лиганды координированы центральным ионом-акцептором, — с образованием внутренней координационной сферы.

Число лигандов, определенным образом расположенных в пространстве и непосредственно связанных с центральным ионом, называют координационным числом этого иона. Чаще всего сталкиваются с координационными числами 4 и 6, однако для ряда комплексообразователей установлены координационные числа 2, 3, 5, 7 и 8.

Группу атомов (молекулу, или ион), которая может связываться с одним и тем же ионом металла несколькими из своих атомов, называют хелатообразующей, или полидентатной донорной группой — полидентатным лигандом.

Известно два типа координационных соединений — комплексов: нейтральные и ионные.

Нейтральные комплексы не имеют заряда и образованы либо центральным атомом металла со степенью окисления, равной нулю, окруженным нейтральными лигандами, либо они образованы центральным ионом металла, окруженным противоположно заряженными лигандами, число которых достаточно для образования нейтрального комплекса причем последний случай наиболее распространен. В ионных же комплексах молекула содержит, по крайней мере, один комплексный ион. Это наиболее обычный тип комплексного соединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fajans, K., *Naturwiss.*, II, 165, 1923.
2. Weyl, W. A., "Цветные стекла", *Society of Glass Technology, Sheffield* 1951.
3. Kato, S., *Sci. Pap. lust. phys. chem. Res, Tokyo*, 13, 49, 1930.
4. Mead, A., *Trans Faraday Soc.*, 30, 1052, 1934.
5. Shibata, Y., *Spectrochemistry J., Tokyo* 1935.
6. Tsuchida, R., *J. chem. Soc. Japan*, 13, 388, 1938.
7. Linhard, M., Weigel, W., *J. anorg. Chem.* 266, 49, 1951.
8. Hartmann, H., *Ilse, F. E., Z. phys. chem.*, 197, 239, 1951.
9. Bethe, H., *Ann. Physik*, 3, 133, 1929
(перевод)
10. Van Vleck, J. H., *Physiol Rev*, 41, 208, 1932
11. Hartmann, H., *Ilse, F. E., Z. Naturf.*, 6a, 751, 1951.
12. Bates, J., Douglas, R. W., *Trans. Soc. Glass. Tech.*, 43, 289, 1959.
13. Richardson, F. D., "Стекловидное состояние", Шеффилдский университет, p. 63, 1955.
14. Michal, E. J., Schumann, R., *J. Metals*, N. Y., 4, 723, 1952.
15. Bates, J., , неопубликованная работа.
16. Tanabe, Y., Sugano, S., *J. Phys. Soc. Japan*, 9, 753, 766, 1954.
17. Schlapp, P., Rennie, W. M., *Physiol Rev.*, 41, 194, 1932; 42, 666, 1932.
18. Condon, E. U., Shortley, G. M.,
Теория атомных спектров, Cambridge, 1953.

- 133.
19. Racah, Y. *Phys. Rev.*, ,62,438,1942;
63,367,1943.
20. Orgel, L. E., *J. chem. Phys.*, ,23,1004,1819 ■
1824,1955
21. Orgel, L. E. *J. chem. Soc.*, 4756,1952.
22. Jorgensen, C. K., "Уровни энергии комплексов и
газообразных монов", I Kommission hos. Tul.
Hjellerups Forlag, København, 1957.
23. Yahn, M. A., Teller, E., *Proc. roy. Soc.*, a161,220,
1957.
24. Dunitz, J. D., Orgel, L. E., *J. Phys. Chem. Solids*,
3,20,1957.
25. Mellure, D. S., *J. Phys. Chem.*, 3,311,1957.
26. Grobe, F. J., Procter, J. P., *IV^e Congres
International du verre*
1955.
27. Sauer, H., *Ann. Phys. Paris*, 87,197,1928.
28. Spedding, F. H., Nutting, G. H., *J. chem.
Phys.*, 2,421,1934.
29. Jorgensen, C. K., *Acta chem. scand.*,
9,405,1955.
30. Kumar, S., *Centr. Glass Ceram. Res
Inst. Bull* 6,3,99,1959
31. Jorgensen, C. K., *Acta chem. scand.*,
11,73,1957.
32. Jorgensen, C. K., Report to the X-th
Solway Council, Brussels, May, 1956.

33. Meclure, D. S., "Физика твердого состояния",
9,399,1959.
34. Jorgensen, C. K., Acta chem. scand.,
8,1505,1954.
35. Limwood, H. Z., Weyl, W. A., J. opt. Soc.
Amer., 32,443,1942.
36. Orgel, L. E., J. chem. Phys., 23,1958,1955.
37. Rabinowitch, E., Stockmayer, W. H.,
J. Amer. chem. Soc., 64,335,1942.
38. Varguine, V. V., Weinberg, F. J.,
IV^e Congress International du verre 1955.
39. Schlö, H. Z., Z. phys. Chem.,
3,222,1955.
40. Moore, H., Prasad, S. N., Trans. Soc.
Glass Tech., 33,336,1949.
41. Aglan, M. A., Moore, H., Trans. Soc.
Glass Tech., 39,351,1955.
42. Holmes, O. G., Meclure, D. S.,
J. chem. Phys., 2,1686,1957.
43. Ballhausen, C. J., Jorgensen, C. K.,
Acta. chem. scand., 9,377,1955.
44. Moore, H., Winkelmann, H.,
Trans. Soc. Glass Tech., 39,215,1955.
45. Bjerrum, J., u gp. Acta chem. Scand.,
8,1275,1954.
46. Jorgensen, C. K., Acta chem. scand.,
9,1362,1955.
47. Jorgensen, C. K., Acta chem. scand.,
10,887,1956.

48. *Hill, N. S., Nyholm, R. S., Pauling, P., Nature*, 182, 168, 1958.
49. *J. Bates, Modern Aspects of the Vitreous State* том. 2, 1962.
50. С.Г.Ковчур, А.П.Гайдук "Журнал "Промышленность Белоруссии", № 9, 1970.
51. С.Г.Ковчур, А.П.Гайдук, А.С.Король, Е.В.Ухина, Исследование тепловой работы, технологических параметров и физико-химических свойств стекломассы печи № I Борисовского стеклоза-вода, отчет по теме № II, ВТИЛП, г.Витебск, 1970.
52. С.Г.Ковчур, А.П.Гайдук, Я.В.Шкляр "Журнал "Промышленность Белоруссии", № 4, 1971г.
53. С.Г.Ковчур, А.П.Гайдук Журнал прикладной спектроскопии, том XVII, № 5, 1972г.
54. С.Г.Ковчур, А.П.Гайдук Журнал "Стекло и керамика", № 6, 1972.
55. С.Г.Ковчур, А.П.Гайдук Журнал "Стекло и керамика", №12, 1972.
56. С.Г.Ковчур, А.И.Ольшанский, А.П.Гайдук, Е.В.Ухина "Исследова-ние влияния моторного топлива на технологию варки и качество хрустального стекла", "Стекло и керамика" № 7 1975г.
57. С.Г.Ковчур, А.П.Гайдук, Н.Н.Ермоленко "Тезисы докладов всесо-юзного совещания "Пути улучшения качества стекло изделий и интенсификации технологических процессов сортового и тарного стекло". Всесоюзное совещание, Березовка 5 и 6 июня 1975г.
58. С.Г.Ковчур, А.П.Гайдук, А.С.Король, Е.В.Ухина, Синтез и иссле-дование новых стекол, содержащих редкоземельные элементы и переходные металлы. Отчет по научно-исследов. теме № 75, ВТИЛП, 1975г.
59. С.Г.Ковчур, А.И.Ольшанский, З.Е.Ковчур, Н.Н.Ермоленко, А.П.Гай-дук, Е.В.Ухина Влияние продуктов улетучивания хрустальной ших-

ты на шамотные огнеупоры насадок регенераторов" Журнал "Стекло и керамика", № 6, 1976г.

40. С.Г.Ковчур "Влияние гидродинамических факторов на скорость химической полировки стекла в ламинарном и турбулентном потоке" С.Г.Ковчур, Журнал "Стекло", № 2 (149), стройиздат, М., 1976г.

41. С.Г.Ковчур, Н.Н.Ермоленко, А.П.Гайдук О комплексном подходе к вопросу повышения производительности стекловаренных печей. Республиканский межведомственный сборник "Стекло, ситаллы и силикаты", № 6, 1976г.

Библиотека ВГТУ

