

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.213+553.67

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ
 $M_2O-CdO-SiO_2$ ($M-Li, Na, K$)

К. А. КОСТАНЫН, Г. Т. ШАХМУРАДЯН и С. Г. ДЖАВУКЦЯН

Поступило 13 II 1973

Исследованы области стеклообразования в системах $Li_2O-CdO-SiO_2$, $Na_2O-CdO-SiO_2$, $K_2O-CdO-SiO_2$.

В литевой системе стеклообразные составы занимают сравнительно небольшую область по сравнению с натриевыми и калиевыми.

Рис. 1, табл. 2, библиограф. ссылки 8.

Стекла, содержащие окись кадмия, по ряду причин не нашли практического применения, чем объясняется наличие небольшого числа работ по исследованию в этой области.

Имеющиеся в литературе данные показывают, что по своему влиянию на многие свойства стекол окись кадмия занимает промежуточное положение между окислами цинка и свинца [1]. Поэтому систематическое исследование влияния окиси кадмия на физико-химические свойства стекол может иметь не только научное, но и практическое значение.

Настоящая работа посвящена исследованию областей стеклообразования в системах $Li_2O-CdO-SiO_2$, $Na_2O-CdO-SiO_2$ и $K_2O-CdO-SiO_2$. Данные по стеклообразованию в этих системах в литературе отсутствуют.

Область стеклообразования в системе $Li_2O-CdO-B_2O_3$ определена Мазелевым [2]. В системах $CdO-Bi_2O_3-B_2O_3$, $CdO-Bi_2O_3-SiO_2$ и $CdO-Bi_2O_3-GeO_2$ отмечены обширные области стеклообразования [3], что позволило авторам сделать вывод о вхождении атомов кадмия и висмута в структурную сетку стекла в качестве стеклообразователя.

Варка подлежащих исследованию стекол производилась в электрической печи с силитовыми нагревателями в корундовых тиглях емкостью 10 мл. Шихта составлялась из расчета на 10 г стекломассы. Применялись карбонаты щелочных металлов и кадмия марок «х. ч.» и «ч. д. а.» и предварительно промытый водой и соляной кислотой кварцевый песок Новоселовского месторождения.

Результаты химического анализа некоторых из сваренных стекол приведены в табл. 1. Они показывают удовлетворительное соответствие составов сваренных стекол с синтезированными. На рисунке представлены области стеклообразования соответственно в литевых, натриевых

и калиевых системах. Границы стеклообразования в системах M_2O-SiO_2 и $CdO-SiO_2$ приведены на основе литературных данных [1].

Таблица 1

Химический состав некоторых стекол по синтезу и анализу

Na ₂ O, вес. %		K ₂ O, вес. %		SiO ₂ , вес. %	
по синтезу	по анализу	по синтезу	по анализу	по синтезу	по анализу
14,58	14,45	—	—	75,35	76,05
13,82	13,59	—	—	67,05	67,92
13,17	14,50	—	—	59,55	59,38
—	—	19,62	17,80	62,56	62,74
—	—	18,73	18,66	55,74	55,24
—	—	17,92	18,35	49,50	48,82

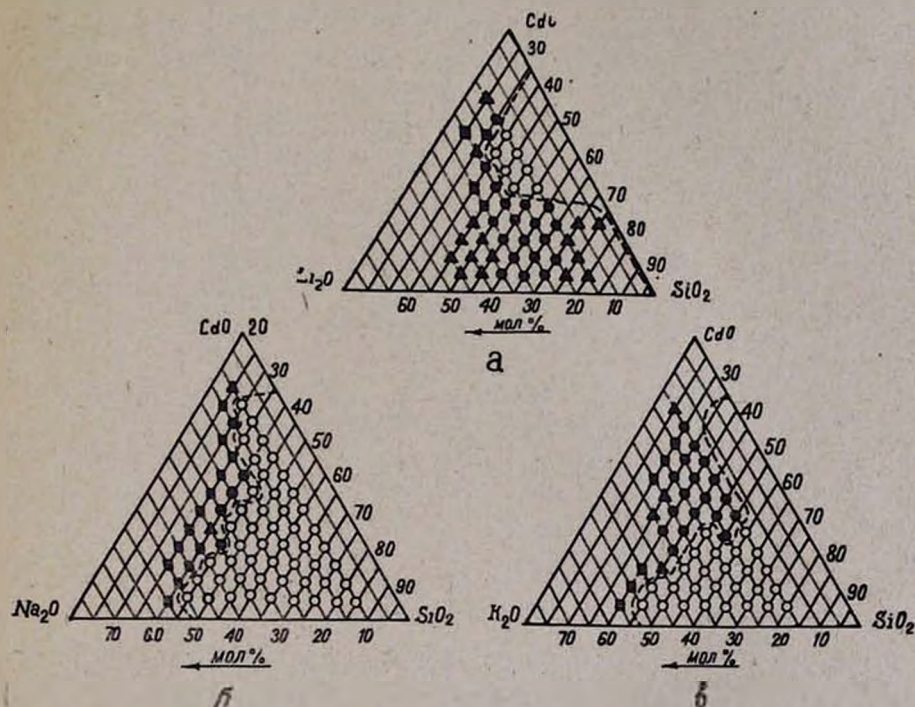


Рис. а — Область стеклообразования в системе $Li_2O-CdO-SiO_2$; б — область стеклообразования в системе $Na_2O-CdO-SiO_2$; в — область стеклообразования в системе $K_2O-CdO-SiO_2$. ○ — чистое стекло, ● — стекло + кристалл, ▲ — закристаллизованное стекло, □ — спек.

Области стеклообразования в исследованных системах ограничены следующими пределами (мол. %): $Li_2O-CdO-SiO_2$, Li_2O — 15—20, CdO — 30—45 и SiO_2 — 40—55; $Na_2O-CdO-SiO_2$, Na_2O — 0—50, CdO — 0—65 и SiO_2 — 35—100; $K_2O-CdO-SiO_2$, K_2O — 0—50, CdO — 0—25 и SiO_2 — 35—100.

В литиевой системе стеклообразные составы занимают сравнительно небольшую область по сравнению с натриевыми и калиевыми, в которых имеется довольно обширная область стеклообразования. Существенная разница между ними заключается еще и в том, что в натриевой и калиевой системах область стеклообразования как бы начинается от SiO_2 , в то время как в литиевой богатые кремнеземом стекла не образуются. Более того, введение CdO в литий-силикатные стекла (до 5 мол. %) приводит к их кристаллизации.

Система $\text{K}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ по кристаллизации несколько отличается от соответствующей натриевой системы. В ней имеется большая область, в которой расплав застывает в виде двух фаз: стеклообразной (верхний слой) и кристаллического осадка. Такое явление наблюдается в составах, содержащих больше 25 мол. % CdO . Рентгеноструктурным анализом установлено, что эти осадки состоят в основном из окиси кадмия и незначительного количества метасиликата кадмия CdSiO_3 . Участки образования застывшего расплава в виде двух фаз (верхнее—стекло, нижнее—кристалл) имеются и в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$, однако в значительно узкой области составов, причем осадки состоят из ортосиликата кадмия (Cd_2SiO_4), окиси и метасиликата кадмия.

Сравнение областей стеклообразования в системах $\text{M}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ [4], $\text{M}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ и $\text{M}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ [5] показывает, что во всех случаях по величине области стеклообразования кадмиевые системы занимают промежуточное положение между системами $\text{M}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ и $\text{M}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$, что хорошо иллюстрируется данными табл. 2 (поверхность стеклообразования в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ условно принята за единицу).

Таблица 2

Система	ZnO	CdO	PbO
$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	1,0	1,5	2,0
$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	1,4	2,5	2,8
$\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	1,5	2,3	2,9

Данные, приведенные в табл. 2, показывают как качественный характер, так и связь между областью стеклообразования и величиной $J = 2z/r^2$ (J — ион-кислородное притяжение, z — число элементарных положительных зарядов, r — сумма ионных радиусов катиона и кислорода), отмеченную и для области стеклообразования в германатных системах [6].

Сравнение кристаллохимических данных ионов цинка, кадмия и свинца показывает, что по величине ионного радиуса и координационного числа ($R_{\text{Zn}^{2+}} = 0,83$, $R_{\text{Cd}^{2+}} = 0,9$ и $R_{\text{Pb}^{2+}} = 1,26 \text{ \AA}$ [1] и соответственно координационные числа 4—6,6 и 8—12) кадмий является типичным модификатором.

Следует иметь ввиду и то, что ион двухвалентного свинца образует сильно деформированные тетраэдры, сочетание которых с кремниевыми является причиной образования довольно широкой области стеклообразования, богатой окисью свинца [7].

Таким образом, в ряду $Zn^{2+}-Cd^{2+}-Pb^{2+}$, исходя из ионных радиусов и координационных чисел, вероятность образования четвертой координации идет на нет; однако характер химической связи и увеличение поляризуемости катиона является причиной возникновения у иона свинца четверной координации. Образование же четверной координации у иона кадмия, исходя из приведенных данных, является также вероятным, хотя по своему характеру тетраэдры CdO_4 должны сильно отличаться от тетраэдров PbO_4 и ZnO_4 . Не исключено также и образование сильно деформированного октаэдра CdO_6 , который может частично встраиваться в кремне-кислородный каркас как его составная часть. Все это зависит также и от действия щелочного иона; в одном случае он способствует такому встраиванию (например, ион натрия), в другом, препятствует (ион лития), а в случае иона калия окись кадмия, достигая некоторого насыщения, выделяется как отдельная фаза. Таким образом, щелочной ион в данном случае оказывает решающее влияние на область стеклообразования. Между тем, если исходить из правила Винтера-Клайна [8], согласно которому стеклообразование возможно при $P/A > 2$ (где P —сумма p -электронов, а A —сумма атомов), щелочные ионы никакого влияния на стеклообразование не должны иметь, т. к. сумма p -электронов у них равна нулю.

Обычно, в трехкомпонентных системах M_2O-MO —стеклообразователь область стеклообразования увеличивается от лития к калию [6]. В данном случае область стеклообразования в натриевой системе, как это видно из рис. 6, в и данных табл. 2, больше области стеклообразования калиевой системы, являющейся результатом вышеотмеченного выделения кристаллической фазы CdO в калиевой системе.

Все вышеизложенное говорит о сложности процесса стеклообразования, обуславливающимся многими факторами, и, по-видимому, для его характеристики нельзя исходить из одного фактора.

ԱՊԱԿԵԳՈՅԱՅՈՒՄԸ $M_2O-CdO-SiO_2$ ($M=Li, Na, K$) ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐՈՒՄ

Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Հ. Տ. ՇԱՄՈՒՐԱԴՅԱՆ և Ս. Գ. ԶԱՎՈՒԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է $Li_2O-CdO-SiO_2$, $Na_2O-CdO-SiO_2$ և $K_2O-CdO-SiO_2$ համակարգերում ապակեզուցման տիրույթները:

GLASS FORMATION IN $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$
AND $\text{K}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ SYSTEMS

K. A. KOSTANIAN, H. T. SHAKHMOURADIAN and S. G. JAVOUKTSIAN

Formation of glass in $\text{M}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Аппен, Химия стекла, Изд. Химия, Л., 1970.
2. Л. Я. Мазелев, Сб. научн. тр. БПИ, Минск, 1968, стр. 58.
3. B. V. J. Rao, J. Amer. Ceram. Soc., 45, 555 (1962).
4. В. В. Варгин, В. Э. Мишель, С. Г. Джавукцян, Уч. зап. Ер. ГУ, 1969, стр. 105.
5. Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, Н. И. Курцева, Диаграммы состояния силикатных систем, Спр., Изд. Наука, Л., 1965.
6. А. Д. Акопян, К. А. Костанян, Арм. хим. ж., 23, 990 (1970).
7. N. I. Kralde, W. A. Weje, Glass Industry, 23 (9-12), 42 (1953).
8. А. Винтер-Клайн, Стеклообразн. сост., Тр. IV. Всес. совещ., Изд. АН СССР, М.—Л., 1965.