

ВЫЯВЛЕНИЕ РОЛИ СВИНЦА В СВИНЦОВО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ НА ОСНОВАНИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

О. К. ГЕОКЧЯН и К. А. КОСТАНЯН

Поступило 25 IV 1974

В литературе имеется сравнительно большое число работ по электропроводности расплавленных стекол [1—4], авторы которых наблюдали увеличение электропроводности стекол системы $PbO-SiO_2$ с увеличением содержания окиси свинца. Наблюдаемые на изотермах электропроводность—состав изломы они связывали либо с существованием сиботаксических групп (микрообластей) [1, 2, 3], либо с наличием индивидуальных молекул орто- и метасиликата свинца [3, 4].

Следует отметить, что установление влияния состава на электропроводность по изотермам не всегда является полным, т. к. может оказаться, что сравниваются свойства стекол, находящихся в различных состояниях. Поэтому сравнение электропроводностей целесообразно производить при постоянной вязкости, что, как справедливо отмечается в [5], полнее характеризует структурно-агрегатное состояние стекла.

На рисунке приведена зависимость электропроводности расплавленных стекол системы $PbO-SiO_2$ от содержания окиси свинца при постоянных вязкостях (сплошные кривые) и температуре (пунктирная кривая). Из приведенных на рисунке изоком видно, что введение до 45—50 мол. % PbO приводит к незначительному увеличению, а дальнейшее его прибавление—к резкому уменьшению удельной электропроводности. Выше указанного предела следует предполагать существование катионов свинца в виде стеклообразователя, что и может быть причиной резкого уменьшения электропроводности.

О существовании ионов свинца в виде стеклообразователя свидетельствуют данные ИК спектров и рентгеноструктурного анализа свинцово-силикатных стекол и соответствующих кристаллических соединений [6—10].

Все эти данные подтверждают, что стеклообразующее свойство PbO объясняется поляризуемостью иона Pb^{2+} . Последняя приводит к тому, что связи $Pb-O$ характеризуются большой направленностью.

Весьма интересные данные получены Брейом [11—12] при исследовании структуры стекла методом ядерного магнитного резонанса. По Брейу [11], ядро ^{207}Pb не обладает квадрупольным моментом, однако

резонанс претерпевает химическое смещение, связанное с состоянием химических связей атома свинца. Предельными в области химических сдвигов являются чисто ионная и чисто ковалентная связи.

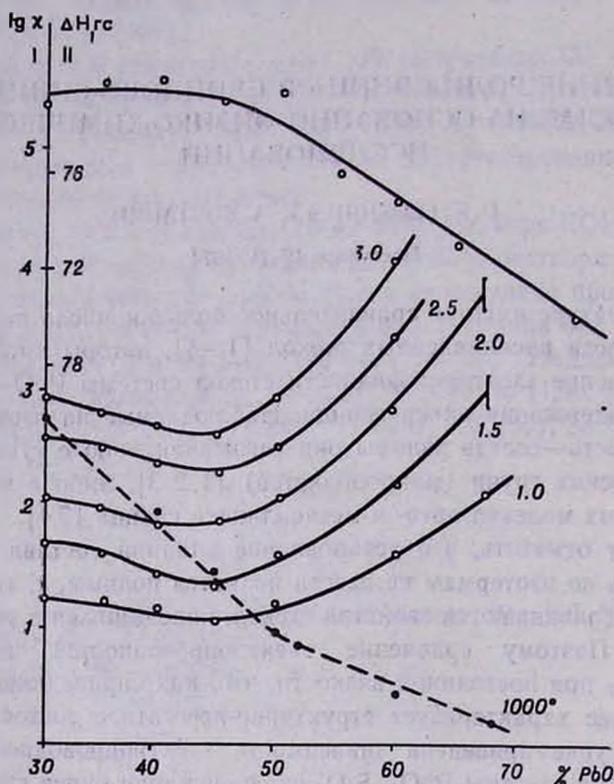


Рис. Изокомы удельной электропроводности стекол системы $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ в зависимости от содержания PbO . Цифры на кривых соответствуют значениям $\lg \eta$ (по [13]). Значения химического сдвига ЯМР ^{207}Pb взяты из [11].

Для наглядности на рисунке представлены значения химического сдвига для стекол системы $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ в зависимости от содержания PbO по данным [11] (верхняя кривая). Из рисунка видно, что при низком содержании PbO значение сдвига больше, что характерно для ионной связи свинца. Увеличение содержания PbO приводит к быстрому уменьшению сдвига, характерного для орторомбической и тетрагональной PbO , связь в которой носит более ковалентный характер, как в пирамидах PbO_4 . В пределах составов порядка 45–50 мол. % PbO наблюдается резкий излом кривых химического сдвига, связанный с изменением химической связи от ионной к ковалентной.

Приведенные данные хорошо согласуются с нашими данными по проводимости и еще раз подтверждают наши предположения о суще-

ствовании катионов свинца в виде стеклообразователя в многосвинцовых стеклах.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- 1 К. С. Евстропьев, Физико-химические свойства тройной системы окись натрия—окись свинца—кремнезем, Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 83.
- 2 Л. С. Хейнман, Л. И. Рыбаков, Изв. АН СССР, ОТН, 11, 1685 (1949).
- 3 J. O'M. Bockris, G. W. Mellors, J. Phys. Chem., 60, 1321 (1956).
- 4 К. А. Костянян, О. К. Геокчян, Арм. хим. ж., 21, 330 (1968).
- 5 Р. С. Сарингулян, К. А. Костянян, Стеклообразное состояние, Изд. «Наука», Л., 1971, стр. 288.
- 6 М. Мидлер, Н. Ж. Крайдл, Стеклообразное состояние, Изд. «Наука», Л., 1971, стр. 139.
- 7 Р. Л. Мюллер, ЖТФ, 25, 236, 276, 1566, 1567 (1955).
- 8 Г. Роусон, Неорганические стеклообразующие системы, Изд. «Мир», М., 1970, стр. 113.
- 9 К. Fajans, N. J. Kriedl, J. Amer. Ceram. Soc., 31, 105 (1948).
- 10 J. E. Slanworth, Phys. Properties of Glass, Clarendon Press, Oxford, 1950.
- 11 Ф. Ф. Брей, Стеклообразное состояние, Изд. «Наука», М.—Л., 1965, стр. 237.
- 12 М. Lerental, P. J. Bray, Phys. and Chem. of Glasses, 6, 4 (1965).
- 13 А. С. Коновалов, К. С. Евстропьев, ЖФХ, 15, 1 (1941).