

玻璃化学

(论文集)

M·范杰尔利克等 著

建筑工程出版社

81.5.8
451

玻 璃 化 学

(論文集)

郭祝焜等 譯

建筑 程出版社 出版

內容提要 在这个文集中，闡述了捷克学者們在玻璃化学与工艺学領域中的最新工作。在本文集的五篇文章中叙述了：玻璃与矽酸盐化学分析方法（包括快速分析与极譜分析），矽酸盐物理化学領域中的工作，玻璃顆粒化的方法，以及有色玻璃的制备方法。

本文集系根据M.M.波哥斯洛夫的俄譯本譯出，其中第一篇由單瑛、邢曼鉦、李家治等翻譯，第二篇由沈錫思、吳云凤、詹瓊珠、陆时言等翻譯，第三篇和第四、五篇分別由單瑛和童祐嵩翻譯。全書經郭祝崑同志校閱。

原本說明

書名 ХИМИЯ СТЕКЛА (СВОРНИК 1)
著者 (論文集)
出版者 Издательство иностранной литературы
出版地点及年月 Москва 1950

玻 璃 化 学

(論文集)

郭祝崑等 譯

編輯：朱黎明 設計：閻正堅

1958年12月第1版

1958年12月第1次印刷

5,060册

787×1092 · 1/32 · 120千字 · 印張 5 5/16 · 定价(10) 0.77 元

建筑工程出版社印刷厂印刷 · 新华書店发行 · 書号：1067

建筑工程出版社出版（北京市西郊百万庄）

（北京市書刊出版业营业許可証出字第052号）

序　　言

提供讀者們以这本捷克斯洛伐克学者工作的文集，无疑地将会引起大家的兴趣。捷克斯洛伐克是一个玻璃工业发达的国家。捷克的各种玻璃，例如晶質玻璃、大理石玻璃、窗板玻璃、顏色玻璃、刻花玻璃、以及許多其他玻璃，都曾取得广泛的声譽。在資本主义捷克的情况下，技术玻璃的生产受到了阻碍，因为那时国家的全部經濟都受着其他资本主义国家的控制。

人民捷克的玻璃工业的发展正在沿着另一条道路前进：許多国民经济部門的成長，要求主要要加强工业玻璃与技术玻璃的生产。

本文集的目的，就在于向我們的广大讀者介紹一些在捷克玻璃工业中使用着的化学分析方法，以及一些在有色玻璃和矽酸盐物理化学領域中最有意思的工作。

从本文集的材料中可以看出，民主捷克的学者們正在有兴趣地和創造性地解决着玻璃工业生产向他們提出的任务。在矽酸盐化学領域中工作着的研究家們，对于应用在矽酸盐和玻璃方面的极譜分析有着很大的兴趣。工厂實驗室应当特別注意到玻璃快速分析的詳細描述。关于鎊紅的文章和玻璃顆粒化过程的叙述則对工艺学家們是有兴趣的。

在有一个問題上我們不能同意作者的意見（見139頁），这在附注中已經加以說明。另外在M.瓦尔夫的文章“玻璃的快速分析方法”后面，我們列举了苏联文献有关玻璃分析

方面的簡短目錄*（見161頁）。

本書出版的同时，我們可以有把握地說，了解了下面所載的几篇文章后一定会有助于我国的学者們和玻璃工业的生产者們的創造性工作，并且将进一步巩固苏联与民主捷克之間的友誼的联系。

技术科学硕士Л.И.布聶耶娃（Л.И.Бунеева）

*此目錄現移在本書的最后。

目 录

序 言

玻璃的試驗方法 (M.范杰尔利克, O.普尔日达尔, 3.謝費尔)	(1)
玻璃的快速分析法 (M.瓦尔夫)	(56)
玻璃熔制速度与常数 τ (M.瓦尔夫)	(115)
吸收热辐射玻璃的研究 (M.范杰尔利克; Φ. 謝尔).....	(123)
錦紅玻璃 (P.科尼耶柯, B.德罗尔雅克).....	(152)
文 献	(155)

1469554

玻璃的試驗方法*

M.范杰尔利克，O.普尔日达尔，Z.謝費尔

M. Fanderlik, O. Přidal, Z. Schaefer, Rozbory

Sklarske, Technické rozborové svazek VII, díl I,

Kapitola VII, Praha, 1949

制造玻璃用原料的特征

着色剂

鐵的化合物 三价鐵使玻璃着色成黃色或黃棕色，而二价鐵使玻璃着色成青綠色。在玻璃熔制中，时常使用氧化鐵和人造的或天然的四氧化三鐵。在玻璃生产中，四氧化三鐵不太适用，因为它比較难溶于熔融的配合料中。在天然的含鐵矿物中，赤鐵矿、褐鐵矿、菱鐵矿、針鐵矿、云斑石、花崗石以及玄武岩等都可用来着色玻璃。

錳的化合物 实际上二氧化錳并不使玻璃着色，而一氧化錳使玻璃具有紫色。在玻璃熔制时使用軟錳矿。除了軟錳矿的着色性能以外，还利用着它的氧化能力。它通常含有80—85%，在个别情况下含有近95%的 MnO_2 。其余的成分为二氧化矽、碳酸鈣和硫酸銀、氧化鐵和氧化鋁。在着色氧化物中，有时常遇到氧化鎳、氧化鉻和氧化鉻。氧化鐵的含量不

* 在翻譯时略去了某些大家所熟悉的試驗方法与原料的外貌叙述（俄文本編輯注）。

应超过 1%，因为氧化鐵的含量过多，会損害軟錳矿的着色作用。在制造特种玻璃时，也使用高錳酸鉀，它是一种强氧化剂。在玻璃熔制中，錳的化合物也用来使玻璃体脱色。在制造橄欖色的瓶玻璃时，除可以使用錳外，尚含有相当数量氧化鐵的錳矿。在大多数情况下，这种多鐵的、与錳矿在一起的矿物为：軟錳矿、硬錳矿及紅矽錳石等。

銅的化合物 利用氧化銅可以使玻璃着成藍色。胶体状态的元素銅能使玻璃着成紅色。在玻璃生产中常使用氧化銅、氧化亞銅和銅淬，有时也使用胆矾。

在所有含銅的着色物中，对于氧化銅或氧化亞銅与氧化鐵而言，有着必需的百分率。这些物質具有必需的水分。

鈷的化合物 使玻璃着成藍紫色。在玻璃生产中可以使用四氧化三鈷，偶或也使用碳酸鈷或磷酸鈷以及砷酸鈷。在使用这些鈷的化合物以前，必須先确定其中氧化鈷 CoO 的含量。其中所含的杂质是鐵与鎳。玻璃制造业所需要的氧化鈷，在外售时都規定有一定的标记和成分（見表 1）。

表 1

化 合 物 名 称	分 子 式	商 标 符 号	CoO含 量 %
白色氧化鈷.....	Co_3O_4	F K O	93.40
黑色氧化鈷.....	Co_2O_3	R K O	90.40
砷酸鈷.....	$\text{Co}_3(\text{ASO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	A K O	37.6
磷酸鈷.....	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	P O K	44
碳酸鈷.....	CoCO_3	K O H	63

鎳的化合物 将玻璃着成棕色、紫色或綠色。在玻璃工业中主要是采用无水的或含水的一氧化鎳，它又被称为白色

的或綠色的一氧化鎳，而市售的三价氧化鎳則被称为黑色氧化鎳。有时也使用碳酸鎳与硝酸鎳。商业名称为白色或白綠色一氧化鎳的无水一氧化鎳，含有少量氧化鐵与氧化鉻的杂质，这些杂质决定着該种商品的質量。市售的以綠色一氧化鎳为名的氢氧化鎳，其用途与普通一氧化鎳相同。通常在玻璃生产中用来自着色的鎳化合物成分如下（表2）：

表 2

化 合 物 名 称	NiO 含量%
白綠色一氧化鎳.....	100
黑色氧化鎳.....	90
綠色氢氧化鎳.....	80
黑色氢氧化鎳.....	60

所有这些化合物，皆含有高百分率的水分。

鉻的化合物 在玻璃制造中所采用的鉻的化合物，是两种氧化程度的氧化物—— Cr_2O_3 与 CrO_3 。氧化鉻使玻璃着成綠色，而鉻酐使玻璃着成黃色。氧化鉻和氢氧化鉻、或者是鉻酸鉀；鉻酸鈉和鉻酸鋅、或者是重鉻酸鉀与重鉻酸鈉均可用作原料。

在玻璃熔制中应用最普遍的鉻的化合物，其近似成分示于表3。

鈮的化合物 它能使玻璃着成黃到綠色，为此常采用“鈮黃”，更常使用鈮酸鈉，只在极少数情况下采用氧化鈮。鈮酸鈉相当于83.4%氧化鈮，一般是非常純的，但含有不溶解的沉淀物与吸湿水。

表 3

化合物名称	Cr_2O_3 含量 %	化合物名称	Cr_2O_3 含量 %
重铬酸钾	52	铬酸钾	39.5
重铬酸钠	51.7	铬酸钠(含水的)	22
氧化铬	100	铬酸钠(无水的)	48
铬酸铜	42.3	铬酸铝	23.5
铬酸铁	56.5	铬酸锌	42
铬酸镁	30		

金 用各种不同的金的制品可以使玻璃着色，其中包括“肉桂紫”（“Кассиев пурпур”）及溶解于王水中的金。金的制品的着色能力极强，金的含量为0.001%时就能使玻璃呈玫瑰色，而当金的含量为0.002%时，使玻璃呈鲜红色。在玻璃熔制中多半是采用金的氯化物。

銀 使玻璃着成黄色，它和金一样成胶体状态。通常使用硝酸银来着色玻璃，偶尔也用氯化银或用制造镜子时玻璃涂银所得的废料。

在玻璃熔制中，最普遍的银的化合物的近似成分示于表4。

表 4

化合物名称	Ag 含量 %
氧化银	93
硝酸银	64
碳酸银	78
氯化银	75

硒(1) 类似于胶体状态的金，使玻璃着成紅色。玻璃体的颜色仅在玻璃退火后才显露出来。玻璃可以用元素硒（红色的或黑色的）与硒酸鈉、硒酸鉀、硒酸鋇或硒酸鋅、或所謂硒酐、或鎘紅来着色，后者是鎘的硫与硒的复盐。

紅色或黑色的元素硒具有較高的純度，精煉过的黑色硒含有99%的Se。

在硷金屬的硒酸盐中，主要使用約含45.7% Se 的 硒酸鈉。

也有采用硒酸鋅的，它与上列化合物相比較有这样的优点：即是硒酸鋅中的鋅在一定程度上与玻璃体中的相当部分的硒相結合。硒的化合物中的杂质极少，当确定它的質量时，不必將它們估計在內。主要的是确定硒的含量。

稀土金屬 在玻璃熔制中应用稀土金屬，可以使玻璃体获得洁淨的（不帶淡灰色）顏色。市售的稀土金屬为其氧化物、氢氧化物与草酸盐。

铈 四价铈使玻璃体着成紅黃色，而三价铈并不显著着色。

镧 不使玻璃着色，但能提高晶質玻璃的光泽。

钕 使玻璃着成紅紫色。

镨 使玻璃着成黃綠色，即所謂“钕灰”，就是钕与镨的配合（其中 $Nd : Pr = 1.5 : 1$ 和 $1 : 1.5$ ）。稀土金屬的制品有以下各种化学成分：氧化铈—99.30% CeO_2 ，氢氧化镨—72% Pr_2O_3 ，氢氧化钕—72% Nd_2O_3 。

钒 使玻璃着成綠色。其色泽与着色强度决定于玻璃的化学成分。钒酸铵含有76.2% V_2O_5 。

磷酸盐 它引起玻璃的乳濁現象，使它失去透明性。以前是用骨灰来制造不透明玻璃，但骨灰的化学成分极不稳定

(骨灰約含25—40% P_2O_5)。現在主要以含20% P_2O_5 与17% Na_2O 的磷酸鈉 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ ，或磷酸鈣来替代骨灰。无水磷酸鈉含有50% P_2O_5 与44% Na_2O 。

在鈣的磷酸盐中最普遍的是三磷酸盐，它含有54.2%的 CaO 与45.8%的 P_2O_5 ，以及鈣与其他元素的混合物〔2〕。

过磷酸盐对于玻璃熔制并不是十分满意的原料，因为它们是非常不純淨的。磷灰石的情况也是如此，必須測定其中鐵的化合物的含量。

定量和定性分析

着色剂和脫色剂

銅 在熔制玻璃时，采用氧化銅和銅渣，有时也用胆矾。将0.3—0.5克氧化銅或銅渣溶于热盐酸中。用濾紙濾出不溶物，在瓷坩堝內灼燒，并称重。濾液在250毫升的燒瓶中濃縮到10—20毫升，加入一勺固体硫化鈉，将溶液溫熱之。然后，滴入硫氯化鉀或銨的飽和溶液到沉淀不再繼續生成为止。用冷水稀釋到100—150毫升，隨后將溶液放置3—4小时。用古氏坩堝將沉淀濾出，以含少量二氧化硫的冷水洗滌，再用清水洗滌，在溫度105°—110°C烘干。

如必須全分析，則按以下方法进行較好：将0.3—0.5克試样溶解于盐酸中，过滤，測定其不溶部分，濾液用氨水中和至弱酸性，然后以硫化氫飽和。用硝酸溶解硫化物的沉淀，放在电解杯中，用鉑电极在电压2伏特和电流0.2安培下进行电解。此时銅在阴极析出，如有鉛存在，则 PbO_2 在阳极析出。电解后的溶液可用硫化氫来測定第二組金屬。

將已除去硫化銅的濾液稀釋、煮沸、除去硫化氫，并用硝酸氧化，以氨水沉淀倍半氧化物，以硫化氫沉淀第三組二价金屬，用草酸盐沉淀鈣，镁則用磷酸盐沉淀为磷酸镁。

在工业氧化銅中銅含量的快速約略測定，是將0.2—0.3克試样溶解在少量硝酸中，濾出不溶殘渣，濾液用旋轉电极电解1—2小时，电流强度約1安培。电解終了时，将溶液从电解杯中移出（停止电流后），用水清洗阴极，隨后用酒精洗涤、烘干和称重。

溶液內少量的鐵可用比色法来測定。但溶液中的銅必須先行分离，然后煮沸除去硫化氫，再用硝酸氧化，并将溶液移至量瓶內，稀釋到刻度。含鉄量較多时，可采用任何一种通常分离倍半氧化物的方法来測定。这些方法在分析有色玻璃章节中叙述之。

硫酸銅中的銅，最好是將溶液用硫酸酸化后电解測定，或取0.5克 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，先用1毫升硫酸酸化溶液，采用硫氰酸法来測定。

氧化鐵 熔制玻璃时常采用 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 和鐵渣。將0.5克氧化物置于小杯內，在水浴上加热使之溶解于濃盐酸中，并将溶液蒸发至干。如还有未分解的殘渣，那末再加些盐酸，繼續蒸发到干。也可以在鉑坩堝中用酸性硫酸鉀熔融，使氧化鐵轉为溶液。

將蒸干后的殘渣或溶块，溶于含有少量盐酸的水中，濾出不溶殘渣，称其重量。濾液移入250毫升的量瓶內，取适量部分（其中应不超过0.1克 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{Fe(OH)}_3$ ），用氨水沉淀鐵；灼燒，称 Fe_2O_3 的重量，或用高錳酸盐的滴定来測定鐵量，或用正羥基喹啉来沉淀（參看有色玻璃分析）。这里可能存有鋁，如果必須除去它，那末可用正羥基喹啉来分离

或測定氧化鐵和鋁的总量，再在另一適量部分溶液中，用高錳酸盐滴定鐵，以差減法測出氧化鋁的含量。如含大量的鋁，可用硷來分離，但應將被分出的氫氧化鐵溶解於鹽酸中，再用氨水沉淀鐵，灼燒沉淀并稱 Fe_2O_3 的重量。照樣用氨水將鋁重複沉淀二次。濾去 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 或它和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 混合物後的濾過液。在以後用來測定鈣、鎂和硷金屬雜質。

含錳的添加物 常采用軟錳矿 (MnO_2)，很少用高錳酸鉀。將0.5克研細的軟錳矿放在500毫升的容器中，加入75毫升0.5N草酸和20毫升硫酸(1:4)，加熱到黑色小粒消失。溶液用200毫升熱水稀釋。過量的草酸用高錳酸盐滴定之，1毫升0.5N KMnO_4 相當于0.002173克 MnO_2 。

如要測定主要雜質，稱取軟錳矿1克溶解於鹽酸中。濾出不溶殘渣(二氧化矽，鋁的化合物)，稱重。濾液蒸發至干，殘渣在水浴上或烘箱中烘干，冷卻，用鹽酸和水處理以及過濾。灼燒後，測得被溶解的二氧化矽。用氨水沉淀二次，分出 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的混合物，用普通的方法(假使它們是大量存在時)將它們分離(參看有色玻璃章節)，如鐵的含量不多，可另取試樣以比色法來測定 Fe_2O_3 。從倍半氧化物總量中減去氧化鐵，即為氧化鋁的含量。溶液中的錳可用溴水、過氧化氫或過硫酸鹽在氨水介質中氧化。沉淀溶於鹽酸內，測定 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (參看有色玻璃章節)。濾去 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 後的濾液——用草酸鹽測定鈣——用磷酸鹽測定鎂。

氯化鈷 在水浴上將0.5—1.0克研細的粉末溶於濃鹽酸中，並蒸發到干。若尚未完全溶解，再加入鹽酸，繼續蒸發到黑色粉粒完全溶解為止。濾出不溶的殘渣，或稱其重量，或用酸性硫酸鉀在鉑坩堝內熔融，將熔塊溶解於水中，濾出

不溶物，灼燒和称重。将滤液合并并稀釋到300—400毫升，用数滴硝酸氧化，并用氨水沉淀。然后溶解于盐酸中，再沉淀一次，灼燒沉淀，称 R_2O_3 的重量。在用酸性硫酸鉀熔融之后，在其中測定氧化鐵和氧化鋁。分出 R_2O_3 后的总滤液，移入500毫升的量瓶中，加水到刻度，取出适量部分，借电解法来測定鉻或按下列方法用 α -亞硝基 β -萘酚来沉淀：用吸移管吸取一部分溶液，用水稀釋到250毫升，加入20毫升濃盐酸溶液，加热到沸騰，用稍微过量的 α -亞硝基 β -萘酚醋酸或酒精溶液来沉淀鉻。靜置二小时后，过滤，用稀盐酸(1:5)洗滌，最后用热水洗滌。在沉淀上加入草酸，在瓷坩堝內灼燒到所有的鉻都变成 Co_3O_4 。另取試样，用二甲基二乙醯肟測定鎳。如有鈣和鎂存在时，溶液中的鉻可借电解法来測定，或另取試样用硫化氫将鉻分离。

碳酸鉻，有时亦用于玻璃的着色，可用同样的方法来分析。試样易溶解于盐酸；如較純者，可用电解法来測定鉻或者簡單地灼燒为 Co_3O_4 。在此情况下，必須用定性分析来确証其中是否含有其他杂质。

氯化鎳和碳酸鎳 将0.5—1.0克試样溶解于盐酸中，滤去不溶残渣。用氨水沉淀二次（用数滴硝酸氧化鐵之后），分出 R_2O_3 ，并将滤液用数滴盐酸酸化，加水到250毫升。取适量部分进行电解，或用二甲基二乙醯肟来沉淀。后者測定的詳細步驟記在分析含鎳玻璃一节中（見第17頁）。电解測定与測定鉻的情况相同：用吸移管吸取适量部分溶液进行电解，加入3—5克硫酸鉻（以增加导电性）和25—30毫升濃氨水，总容积約120毫升；在电流强度1安培和电压3—4伏特下进行电解。溶液加热到60°C时电解加速，一小时内可析出0.3克鎳。溶液中痕量的鎳，可用二甲基二乙醯肟来鑑

定。如溶液中已不含有鎳，將電極（在終斷電流時）用水和酒精清洗，烘干并称重。

金 应用的是氯化金或溶解在王水中不含銀的金币，銀也能使玻璃着色。市售的氯化金具有相当于其标价的純度。測定溶解在王水中的金，是将溶液用盐酸多次 蒸发直到干涸。然后在稀釋了的溶液中加入过量的10%硫酸鐵，溶液在水浴上加热数小时。过滤析出的金，用盐酸酸化过的水洗涤到濾過液中不再有鐵的反应为止，最后用清水洗涤，并在瓷坩堝中灼燒。

銀 采用的是化学純的硝酸銀或者是鏡子鍍銀的廢品。硝酸盐沒有分析的必要。銀的廢品溶解在硝酸 中，溶液過濾，将濾液在氨水介質中于近于沸点的溫度下进行电解，电压为1.0—1.3伏特。如用旋轉阴极則电解需 8 分鐘。銀亦可測定为氯化銀。溶液加入热盐酸后，在暗处用古氏坩堝過濾，用含有少量硝酸的水洗涤，先在100°C干燥，然后在135°C 烘干至恒重。

稀土金屬 熔制玻璃时，常用稀土草酸盐，氯氧化物，或稀土氧化物如鉀、銨和鑷。稀土混合物仅能測定其总量：只有鉀可用一般方法来單独測定。

可以購到极純的稀土元素的化合物（但有时亦略掺杂入不易分离的其他稀土）。氯氧化物的量可用簡單的灼燒法来測定。假使有鋁、鈣等杂质，那末必須按下法进行：将試样溶解于盐酸中（如为二氧化鉀則須加入过氧化氢或碘），用稍过量的氨水沉淀，将掺杂的鈣、镁和釔金属分离出来。将沉淀溶于盐酸中，使中和到弱酸性（或中性），加入热草酸，靜置到冷却并过滤。如有大量鋁掺杂在內，必須再次进行沉淀。

灼燒草酸盐为 CeO_2 、 Nd_2O_3 或 Pr_6O_{11} （根据分析的对象是何种氧化物而定）。在混合物中鉮的測定可用氧化滴定法来进行（參看玻璃的分析）。

硒 熔制玻璃时，常用元素硒、硒酸鈉、鋅或鋨。試样用盐酸溶解（元素硒用硝酸溶解）。溶液以水稀釋，加热，并用硫酸肼或硫酸酐来使硒还原。溶液煮沸到硒由紅色轉为黑色。然后用过滤坩埚过滤并在 105°C 烘干。为了在还原时不使硒与水汽同时升华，最好經常保持冷却。

硒酸盐也能用滴定法来測定。将 1 克硒酸盐溶解于燒瓶中，加入 3 — 4 克碘化鉀，用数滴濃盐酸酸化过的水来稀釋。析出的碘尽可能迅速地用硫代硫酸鈉溶液来滴定，近于終点时，加入淀粉浆。反应中所析出的紅色硒，在近終点时滤出。必要时，在进行第二次滴定时，可注意比較二溶液顏色的改变，而不經過滤：1 毫升 $0.5\text{N Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 相当于 0.00433 克 Na_2SeO_3 或 0.00198 克 Se。

熔制玻璃的配合料

熔制玻璃所用的配合料，通常含有碳酸鈉、碳酸鉀、石灰、砂石、少量的硫酸鈉、砷等。鉛玻璃的配合料含有碳酸鉀（常杂有碳酸鈉）、少量的硝石和砷、紅丹以及砂石。有些配合料还可能含有碳酸鋅、氧化鋅、氫氧化鋁、花崗石、火成岩等等。

其分析方法如下：先測定水溶物，然后測定酸溶物以及酸所不能溶解的部分。每一部分分別測定。在一般的工业分析中，不可能有特別准确的結果，例如，欲准确地測定碳酸鈉和碳酸鉀之間的比例这是不可能的，因为后者本身即含有未知量的碳酸鈉。同样也不可能将花崗石和火成岩与砂石分