玻璃译丛

第二輯

上海市硅酸盐学会編

上海市科学技术編译館

«玻璃和玻璃纤維譯丛»簡介

为了滿足广大科技人員的要求，从1964年起，由中国科学技术情报研究所出版«玻璃和玻璃紅維譯丛»，在全国各地邮局公开发行。

«玻璃和玻璃紅維譯丛» 系由建筑工程部水泥玻璃設計院和技术情报局合編。編輯部設在北京水泥玻璃工业設計院。

本譯丛內容包括：建筑玻璃、工业技术玻璃、玻璃紅維及制品的原料选矿、加工、配合料的制备、熔化、成型、制品加工等工艺和設备，玻璃新品种，玻璃的成分和性能，玻璃的研究方法和測試技术，玻璃的基础理論和工艺理論等。

«玻璃和玻璃紅維譯丛»为月刊，16开本，32頁，定价0.25元。欢迎广大讀者向邮局訂閱并指导。

«玻璃和玻璃纤維譯丛»編輯委員会

玻 璃 译 丛

第二輯

上海市硅酸盐学会編

*

上海市科学技术編译館出版

（上海南昌路59号）

新华书店上海发行所发行　各地新华书店經售

商务印书館上海厂印刷

*

开本 787×1092 1/16　印張 4　字数 123,000

1964年3月第1版　1964年3月第1次印刷

印数 1—2,600

編　号：66·193

定　价：0.55元

目　　录

3*d* 軌道部分填充的离子在玻璃中所引起的光吸收(續) ……1

关于玻璃結构的新見解(續)……6

中性溶液中的构橼酸盐及其他阴离子对玻璃和硅氧侵蝕的促进作用 ……11

光敏玻璃的制造和应用 ……19

玻璃中气泡的产生原因及其檢驗方法 ……22

玻璃制品的火抛光 ……27

保温瓶內的热交換 ……31

玻璃活塞和玻璃球閥的制造工艺 ……34

用弯杆法测定 10^8～10^{15} 泊范圍內玻璃粘度的实驗評价……36

EDTA 在玻璃分析上的应用 ……41

改善玻璃池窑的小炉結构 ……49

金属及熔块的成分对瓷釉起泡的影响 ……52

文摘 ……55

附录：有关玻璃和硅酸盐的主要国外科技期刊一覽表 ……63

81.58083
115
:2

3K250/02

3d 軌道部分填充的离子在玻璃中所引起的光吸收(續)

第 II 部分：能級

S. Kumar

本文的第一部分*曾談到含有 $3d$ 軌道部分填充离子的玻璃，在光譜的可見区或其附近会显示出特征吸收带。根据量子力学的原理，这种吸收带是电子从較低或較高能級的跃迁所引起的。但是，光譜基态同次高态之間的能量差較大，大多数电子在这些能級間的跃迁并不能使光譜的可見区产生吸收带。例如，$Ti^{3+}(3d^1)$ 的基态处于 0 厘米$^{-1}$，而它的次高态 $3S^1$ 則处于 80,378 厘米$^{-1}$。电子从基态跃迁到次高态，将在 80,378 厘米$^{-1}$ 处（不在靠近光譜的可見区）显示出吸收峰。但是，当某些过渡元素的离子为負离子（如玻璃中的 O^{2-}）或极性分子（如无机絡合物中的 H_2O 及 NH_3）所包圍时，則显示出光吸收。

貝特指出，为負离子或偶极子所包圍的着色离子的光譜基态，在負离子或偶极子电場的作用下，将发生类似原子能級的"斯塔克"的分裂。絡合物的負电組成称为配位体 (ligand)，而貝特的这个概念称为晶体場理論(ligand field theory)。貝特从理論上計算了在不同对称类型的电場影响下离子的各种能級。哈特曼及依耳舍运用貝特的計算解釋了 Ti^{3+} 离子的吸收譜綫。此后，人們又用晶体場理論解釋了大量的有关过渡金属离子絡合物的吸收特性及其他一些有关的性能。

晶体場理論

現代原子結构理論的重要特点之一是，电子的位置并不限于一个固定的軌道，而只有当空間中任何一点的 ψ^2 与电子在該点出現的几率成比例时，电子的空間分布才可以用一个連續的数学函数 ψ 来表示。对于 s、p、d 等不同子能級的电子来讲，ψ^2 的空間分布是一种各个軌道上的电子密度分布[illegible]的电子密度是圍繞原子核成球形对称分[illegible]文将討論的 d 軌道上电子密度的分布[illegible]

一共有 5 个 d 軌道，每个軌道可[illegible]旋方向相反的电子。这 5 个軌道分别用 d_{xy}、d_{yz}、d_{zx}、$d_{x^2-y^2}$ 及 d_{z^2} 表示。用笛卡儿坐标表示的这些軌道上的电子密度空間分布情况見图 1。可以看出，d_{xy} 軌道上有四支电子云，它們的軸在 xy 平面內，并与笛卡儿坐标上的 x 軸及 y 軸成 45° 角。同样，d_{yz} 及 d_{zx} 軌道上也有 4 支电子云，其軸在 yz 及 zx 平面內，亦以 45° 角取向。事实上，d_{yz} 軌道上的电子分布情况与 yz 平面的关系，以及 d_{zx} 軌道与 zx 平面的关系，同 d_{xy} 与 xy 平面的关系是一样的（图 1）。应該指出，当 d_{xy}、d_{yz} 及 d_{zx} 軌道的各支电子云偏离笛卡儿坐标上的 x、y 及 z 軸时，另外两个軌道 $d_{x^2-y^2}$ 及 d_{z^2} 的各支电子云也会跟着偏离。

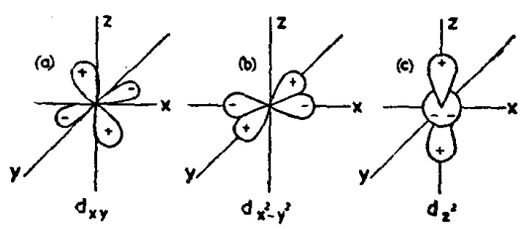


图 1 d_{xy}(a)、$d_{x^2-y^2}$(b) 及 d_{z^2}(c) 軌道上将电子密度空間分布情况

当离子处于由 6 个按八面体排列的氧离子所构成的立方电場中（图 2）时，这个負电場将更向 x、y 及 z 軸集中。靠近 O^{2-} 离子电場的 $d_{x^2-y^2}$ 及 d_{z^2} 軌道及其各支电子云不会被 d 电子占据。电子傾向于占据 d_{xy}、d_{yz} 及 d_{zx} 軌道（这些軌道的各支电子云不沿 x、y 及 z 軸取向）。这样，在自由气态离子中有 5 个能量相同的 d 軌道，当它們与 6 个 O^{2-} 离子以八面体配位时，将分裂成两个能級：d_{xy}、d_{yz} 及 d_{zx} 軌道处于低能級（三重基态），而 $d_{x^2-y^2}$ 及 d_{z^2} 軌道則处于高能級（較高的两重基态）（图 2）。从图 2 可以看[illegible]，当离子为立方对称的四面体电場所包圍时，四周[illegible]离子的負电場集中在各軸之間，即靠近 d_{xy}、d_{yz} 及 d_{zx} 軌道的各支电子云。在这种情况下，由于 $d_{x^2-y^2}$ 及 d_{z^2} 軌道的各支电子云远离氧离子的电場，因而它

* 見本譯丛第一輯——編者注

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

們将首先被占据。因而，在四面体电場中，自由离子的基态便分裂成一个能級較低的两重态及一个能級較高的三重态。这同八面体立方电場所引起的分裂相反。在 5 个 $3d$ 軌道中，每一个軌道都能容納两个自旋方向相反的电子。因而，三重态的軌道（包括 d_{xy}、d_{yz} 及 d_{zx} 軌道）可容納 6 个电子，而两重态則可容納 4 个电子。这两个因 $3d$ 軌道被晶体場分裂而形成的能級分別用 γ_5 及 γ_3 表示。

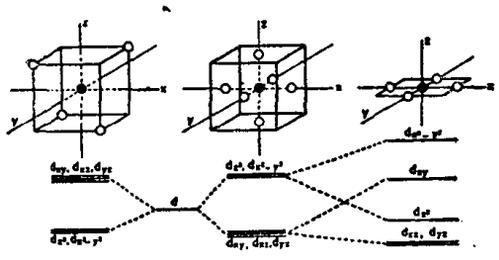


图 2 Ti^{3+} 离子的 $3d$ 軌道在四面体、八面体及平方平面場中的能級

在立方对称場中，图 1 所示的 d_{xy}、d_{yz} 及 d_{zx} 軌道的空間取向与四周的 O^{2-} 离子相同，因而这三个軌道处于同一能級。$d_{x^2-y^2}$ 及 d_{z^2} 軌道与 O^{2-} 八面体的取向也相同，这两个軌道处于另一个能級。然而，在非立方对称場中，所有氧离子并不沿軸对称地排列，三个 γ_5 軌道及两个 γ_3 軌道同 O^{2-} 离子的取向不再相同。結果，这些基态进一步分裂，而能級的数值也增加到 2 以上。Ti^{3+} 离子 ($3d^1$) 在平面場中的能級示意图（图 2）即表示这个效应。

含有 $3d$ 軌道部分填充离子的顏色玻璃，其光吸收是由于 $3d$ 电子在不同能級間的跃迁所引起的。这些能級是自由气态离子的基态在周圍氧离子所构成的电場影响下分裂而成的。吸收带的数目、位置以及强度主要决定于周圍电場的对称、强度以及离子中的 $3d$ 电子数目。虽然用前述簡单的几何模型可以解釋含有 1 个 $3d$ 电子的离子在不同配位状态下的吸收特性，但含有 1 个以上 $3d$ 电子的离子，情况却略为复杂。因此，在討論个别离子的吸收特性以前，需先对这种离子作一些介紹。

单电子的光譜能級以 s，p，d 或 f 态表示，而包含一个电子以上的离子以 S，P，D 或 F 态表示。同样，一个 $3d$ 电子在晶体場中的能級以 γ_3，γ_5 等表示，而整个离子的这种能級以 Γ_3，Γ_5 等表示。貝特指出，当包圍此离子的电場（晶体場）是立方对称时，有 5 个可能的能級，分別以 Γ_1，Γ_2，Γ_3，Γ_4 及 Γ_5 表示。其中 Γ_1 及 Γ_2 为单一态，Γ_3 是两重軌道簡并的，Γ_4 及 Γ_5 是三重軌道簡并的。由基态分裂而成的能級的数目决定于自由离子的光譜基态（見表 1）。

在四面体对称場中，能級恰恰相反。例如，F 态离子的基态在八面体場中是单一的 Γ_2，而在四面体場中却是三重的 Γ_5（表 1）。

表 1 自由离子光譜基态在八面体对称的晶体場中分裂而成的能級

軌道动量	离子的光譜基态	在八面体对称晶体場中的能級
0	S	Γ_1
1	P	Γ_4
2	D	Γ_3, Γ_5
3	F	Γ_2, Γ_4, Γ_5

表 2 是各种离子在八面体对称晶体場中的能級及其能观察到的吸收带。参数 $a\Delta$ 表示自由离子光譜基态的新能态移动情况。"a" 項中的正負符号分別表示能級高于或低于光譜基态。如貝特的計算所示，D 及 F 态离子的子壳层組态数分別为 2 及 3。（表 1）

当离子有一个以上 $3d$ 电子时，除电子与周圍电場的作用外，还存在 $3d$ 电子之間的相互作用。因而，引用了一組新的叫作拉卡参数的 bB 及 cC 来表示因各种电子相互作用而引起的能級的进一步分裂。对于同一支壳层組态来讲，$a\Delta$ 之值相同，但电子相互作用参数 bB 及 cC 則是不同的。結果，可能的能級数更多。表 2 中只列出了在可見区的吸收带上的能級。

有关这些离子的实驗結果如下：

Ti^{3+} ($3d^1$) 及 Cu^{2+} ($3d^9$)

图 2 是 Ti^{3+} 的光譜基态在不同对称晶体場中分裂的情形。根据范弗里克关于含有'n'个 d 电子的离子的能級与含有 $10-n$ 个 d 电子的离子的能級恰恰相反的論点，可以看出，Cu^{2+} 离子 ($3d^9$) 的能級与 Ti^{3+} ($3d^1$) 离子的能級恰好相反，因而，由这两个离子所引起的吸收带应該在一起。

鈦在玻璃中一般以四价状态存在。它在 $3d$ 軌道中沒有任何电子，因而也沒有电子能級的分裂問題，所以它是无色的。Ti^{3+} 离子产生于在还原条件下熔制的强酸性玻璃中，并在光譜的黃綠区附近显示出一条寬闊的吸收峰（見本文第 I 部分图 1，本譯丛第一輯第三頁）。銅在玻璃中可以以 Cu^+ 及 Cu^{2+} 状态存在。在 Cu^+ 离子中，$3d$ 軌道为 10 个电子完全充滿，因而亦是无色的。而 Cu^{2+} 离子 ($3d^9$) 却在 800 毫微米（見本文第 I 部分图 9 及 10）附近显示

表 2　3d 軌道部分填充的离子在 $1Na_2O\cdot 4SiO_2$ 玻璃中的能級及其能观察到的吸收带

离　子	自由离子光譜基态	在八面体晶体場中的能級					观察到的吸收峰（厘米$^{-1}$）	計　算　值	
		子壳层組　态	能　級	晶体場参数				晶体場强　度（厘米$^{-1}$）	$\frac{\Delta}{B}$（厘米$^{-1}$）
				$a\Delta$	bB	cC†			
Ti^{3+}	D	γ_5	$2\Gamma_5(D)$	−0.4	0	0	基态		
		γ_3	$2\Gamma_3(D)$	0.6	0	0	17900	17900*	
V^{3+}	F	γ_5^2	$3\Gamma_4(F)$	−0.8	3	0	基态		
			$1\Gamma_3(D)$	−0.8	9+5	2+2	8900		
		$\gamma_5\gamma_3$	$3\Gamma_5(F)$	0.2	0	0	15500	16400	320
			$3\Gamma_4(P)$	0.2	12+15	0	24000		
		γ_3^2	$3\Gamma_2(F)$	1.2	0	0	29000		
Cr^{3+}	F	γ_5^3	$4\Gamma_2(F)$	−1.2	0	0	基态		
		$\gamma_5^2\gamma_3$	$4\Gamma_5(F)$	−0.2	0	0	15200	15200	570
			$4\Gamma_4(F)$	−0.2	12	0	22000		
		$\gamma_5\gamma_3^2$	$4\Gamma_1(P)$	0.8	3+15	0	40600*		
Mn^{3+}	D	$\gamma_5^3\gamma_3$	$5\Gamma_3(D)$	−0.6	0	0	基态	19600	
		$\gamma_5^2\gamma_3^2$	$5\Gamma_5(D)$	0.4	0	0	19600		
Fe^{2+}	D	$\gamma_5^4\gamma_3^2$	$5\Gamma_5(D)$	−0.4	0	0	基态	8600	
		$\gamma_5^3\gamma_3$	$5\Gamma_3(D)$	0.6	0	0	8600		
Co^{2+}	F	$\gamma_5^5\gamma_3^2$	$4\Gamma_4(F)$	−0.8	3	0	基态	8000**	420
		$\gamma_5^4\gamma_3^3$	$4\Gamma_5(F)$	0.2	0	0	6800		
			$4\Gamma_4(P)$	0.2	12+15	0	18200		
		$\gamma_5^3\gamma_3^4$	$4\Gamma_2(F)$	1.2	0	0	—		
Ni^{2+}	F	$\gamma_5^6\gamma_3^2$	$3\Gamma_2(F)$	−1.2	0	0	基态	7100***	510
			$1\Gamma_3(D)$	−1.2	8+5	2+2	14600		
		$\gamma_5^5\gamma_3^3$	$3\Gamma_5(F)$	−0.2	0	0	7100		
			$3F_4(F)$	−0.2	12	0	13300		
		$\gamma_5^4\gamma_3^4$	$3\Gamma_4(P)$	0.8	3+5	0	24400		
Cu^{2+}	D	γ_3	$2\Gamma_3(D)$	−0.6	0	0	基态	12700	
		γ_5	$2\Gamma_5(D)$	0.4	0	0	12700		

注：† $C\approx 4B$　　* $0.2Al_2O_3\cdot 0.1B_2O_3\cdot 0.7P_2O_5$ 玻璃

** $1Na_2O\cdot 6B_2O_3$ 玻璃

*** $1Na_2O\cdot 8B_2O_3$ 玻璃

出一条寬闊的吸收带。

从图 2 可以看出，在非立方对称場中，可能的能級数大于 2。由于吸收带是电子从基态跃迁到这些能級所引起的，因此，由非立方配位所引起的吸收带的数目必大于 1。实驗結果只显現出一条吸收带。这表明：四周的 O^{2-} 离子是排列成立方对称的，而观察到的吸收带是由 3*d* 电子在 γ_5 及 γ_3 軌道間的跃迁所引起的。

γ_5 及 γ_3 軌道間的能量差 Δ 等于吸收峰的波数，它可由吸收峰的位置計算出。Δ 的值随晶体場能量的增加而增加，因而这个参数是晶体場能量的度量。例如，Ti^{3+} 离子的值，在磷酸盐玻璃 $0.2Al_2O_3\cdot 0.1B_2O_3\cdot 0.7P_2O_5$ 中是 17,900 厘米$^{-1}$（表 2），而在含水晶体中則为 20,300 厘米$^{-1}$（第 III 部分，表 3）。因此，在磷酸盐玻璃中，由包圍 Ti^{3+} 离子的 O^{2-} 离子所引起的場能要比由水偶极子所引起的小 2,400 厘米$^{-1}$（1,000 厘米$^{-1}$ 等于 2.86 千卡）。在 $1Na_2O\cdot 4SiO_2$ 玻璃中，Cu^{2+} 离子的 Δ 值为 12,700 厘米$^{-1}$。这同根据 Cu^{2+} 离子的含水絡合物的吸收譜算得的 Δ（水）值实际上是相同的。

水化的 Ti^{3+} 及 Cu^{2+} 离子是八面体配位的。鉴于这些离子在水化晶体及玻璃中的吸收特性相似，

这些离子在玻璃中可能也是八面体配位的。然而，这个結論只是一种估計。有关这些离子在玻璃中的配位状况将在以后(第 III 部分)介紹。

$V^{3+}(3d^2)$ 及 $Cr^{3+}(3d^3)$

矾及鉻离子在玻璃中通常是三价状态，并显示出許多吸收带。因为 Ti^{3+} 及 Cu^{2+} 离子可能处于八面体类型的立方对称場中，故此处只考虑 V^{3+} 及 Cr^{3+} 离子在八面体場中的能級。

上面曾經指出，在八面体晶体場中，$3d$ 电子将首先占据 γ_5 軌道，因为这些軌道的取向偏离八面体晶体場。在次高能級中，一个 d 电子处于較高的 γ_3 軌道。而处于較高激发态的 V^{3+} 及 Cr^{3+} 离子的子壳层組态，分别以 $\gamma_5\gamma_3$ 及 $\gamma_5^2\gamma_3$ 表示。对再高的能級，則分别以 γ_3^2 及 $\gamma^5\gamma_3^2$ 表示。

V^{3+} 及 Cr^{3+} 离子在八面体晶体場中的能級以及相应的晶体場参数 $a\Delta$、bB 及 cC 列于表 2。虽然自由 V^{3+} 及 Cr^{3+} 离子的光譜基态为 F 态，然而，因八面体晶体場的影响，某些由 D 及 P 态形成的能級比基态高出 10,000～40,000 厘米$^{-1}$。$3d$ 电子跃迁到这些能級也将在光譜的可見区或其附近产生吸收带。为了解釋 V^{3+} 及 Cr^{3+} 离子的吸收特性，这些能級必須考虑。自由离子的 P 态比 F 态高 15B。因此，要計算 F→P 跃迁吸收带的位置，就必須加上 15B 一項。例如，根据表 2，V^{3+} 离子 $3\Gamma_4(F)$ 及 $3\Gamma_4(P)$ 間的差为 $[0.2\Delta+12B]-[-0.8\Delta+3B]+15B$。同样，自由离子的 D 态比 F 态高 $[5B+2C]$，在計算 F→D 跃迁吸收峰的位置时，也必須加上这一項。

V^{3+} 有 4 个吸收带(見第 I 部分图 2 及 3)。Cr^{3+} 有 3 个吸收带(見第 I 部分图 4)。

在 $1Na_2O\cdot4SiO_2$ 玻璃中，V^{3+} 离子在 15,500 厘米$^{-1}$ 及 24,000 厘米$^{-1}$ 处的吸收带是 $3\Gamma_5(F)$ 及 $3\Gamma_4(P)$ 能級所引起的 (表 2)。此外，还有两条吸收带，一条在光譜的紫外区，而另一条在光譜的紅外区。在磷酸盐玻璃中，沒有紫外吸收带，但紫色区的吸收則十分明显(見第 I 部分图 2 及 3)。在 $1Na_2O\cdot4SiO_2$ 玻璃中，这两条由于 $3\Gamma_2(F)$ 及 $1\Gamma_3(D)$ 跃迁所引起的吸收带預計在 31,800 厘米$^{-1}$ 及 8,600 厘米$^{-1}$ 处，而观察到的吸收带則分别在 2,900 厘米$^{-1}$ 及 8,900 厘米$^{-1}$ 处。直到如今，在約尔更生所举的 V^{3+} 离子的其他八面体絡合物中，这两条吸收带还沒有报道过。

在 $1Na_2O\cdot4SiO_2$ 玻璃中，Cr^{3+} 离子的吸收带分别位于 22,000 厘米$^{-1}$、15,200 厘米$^{-1}$ 及 14,600 厘米$^{-1}$ 处(見第 I 部分图 4 及表 1)。前两条吸收带是由于 $3d$ 电子从基态 $4\Gamma_2(F)$ 分别跃迁到 $4\Gamma_4(F)$ 及 $4\Gamma_5(F)$ 所引起的。由这两条吸收带可計算出参数 Δ 及 B。除了上述各带之外，还有相当于 $4\Gamma_4(P)$ 态的第四条吸收带。这条吸收带在硅酸盐玻璃中沒有观察到，这可能是由于基本玻璃本身在光譜的这一区域有强烈的吸收的緣故。然而，在磷酸盐玻璃中，在 40,600 厘米$^{-1}$处却曾观察到一条明显的吸收带。由于 Cr^{3+} 离子在磷酸盐玻璃中的 Δ 及 B 值分别为 15,000 厘米$^{-1}$及 510 厘米$^{-1}$，因而算出第四吸收带的波数为 39,200 厘米$^{-1}$，这与观察到的数值 40,600 厘米$^{-1}$十分接近。然而，第三吸收带的位置目前尚不能确定。

总之，V^{3+} 及 Cr^{3+} 离子的吸收特性可以根据八面体对称来解釋。在四条吸收带中，V^{3+} 离子的两条及 Cr^{3+} 离子的一条吸收带的位置，可成功地根据由其余两条吸收带的波数計算出的 Δ 值及 B 值預先估計。所有这三个三价离子 (Ti^{3+}, V^{3+} 及 Cr^{3+}) 的 Δ (玻璃) 值都属于同一个数量級，并比 Δ (水) 之值約小 2,000 厘米$^{-1}$。

$Mn^{3+}(3d^4)$ 及 $Fe^{2+}(3d^6)$

这两种离子在玻璃中都显示出一条寬闊的吸收带(第 I 部分图 5～8)。这些离子在八面体对称晶体場中的能級列于表 1。在基态中，γ_5 軌道首先被占据，Mn^{3+} 及 Fe^{2+} 离子的子壳层組态分别为 $\gamma_5^3\gamma_3^1$ 及 $\gamma_5^3\gamma_3^3$。如早先从磁性的测量中所观察到的，Mn^{3+} 及 Fe^{2+} 离子的基态相当于 4 个不平衡的 $3d$ 电子。在次高能級中，有一个 γ_5 电子处于 γ_3 軌道。更高的能級則因距离太远，在可見区內不能产生任何吸收带。

Ti^{3+}、V^{3+} 及 Cr^{3+} 离子的 Δ (玻璃) 值約比 Δ (水) 值小 2,000 厘米$^{-1}$。因为 Fe^{2+} 及 Mn^{3+} 的 Δ (水) 值分别为 10,400 厘米$^{-1}$ 及 21,000 厘米$^{-1}$，因此，当玻璃中的配位状态是八面体时，这两种离子将分别在 8,400 厘米$^{-1}$ 及 19,000 厘米$^{-1}$ 处显示出一条吸收峰。Fe^{2+} 及 Mn^{3+} 离子的最大值分别为 8,600 厘米$^{-1}$ 及 19,600 厘米$^{-1}$(表 2)。这与两个預計值較符合，因而，观察到的 Mn^{3+} 及 Fe^{2+} 离子的吸收带可能是由于 $5\Gamma_3(D)\rightarrow5\Gamma_5(D)$ 及 $5\Gamma_5(D)\rightarrow5\Gamma_3(D)$ 的跃迁所引起的。

$Co^{2+}(3d^7)$ 及 $Ni^{2+}(3d^8)$

Co^{2+} 及 Ni^{2+} 离子在硼酸盐及硅酸盐玻璃中的磁化率分别相当于三个及两个不平衡的 $3d$ 电子。Co^{2+} 及 Ni^{2+} 离子在八面体晶体場中的基态分别为 $\gamma_5^5\gamma_3^2$ 及 $\gamma_5^6\gamma_3^2$ (見表 2 的能級栏)。

在 $1Na_2O\cdot 6B_2O_3$ 玻璃中，Co^{2+} 离子分别在 6,800 厘米$^{-1}$、18,200 厘米$^{-1}$ 及 21,000 厘米$^{-1}$处显示出 3 条吸收带。前两条吸收带为基态 $4\Gamma_4(F)$ 跃迁到 $4\Gamma_5(F)$ 及 $4\Gamma_4(P)$ 所引起的。根据这两条吸收带算出的 Δ 及 B 值分别为 8,000厘米$^{-1}$ 及 420 厘米$^{-2}$。在类似的 $1Na_2O\cdot 8B_2O_3$ 玻璃中，Ni^{2+} 离子分别在 7,100、13,300、14,600 及 24,400 厘米$^{-1}$处显示出 4 条吸收带。由于 7,100 厘米$^{-1}$及 13,300 厘米$^{-1}$处的吸收带是分别由 $3\Gamma_5(F)$及 $3\Gamma_4(F)$能級引起的，所以，得出的 Δ 值及 B 值为7,100 厘米$^{-1}$ 及 510 厘米$^{-1}$。由 Δ 值及 B 值算出的另外两条吸收带的位置，預計在 14,800 厘米$^{-1}$ 及 23,400 厘米$^{-1}$处，这与观测到的分别为 14,600 厘米$^{-1}$ 及 24,400 厘米$^{-1}$ 的值相近。在 $1Na_2O\cdot 6B_2O_3$ 玻璃中，Co^{2+} 的 Δ 及 B 值分别为 8,000 厘米$^{-1}$ 及 420 厘米$^{-1}$。Ni^{2+} 离子在 $1Na_2O\cdot 8B_2O_3$ 玻璃中的 Δ及 B 值分别为 7,100 及 510 厘米$^{-1}$。与此相比，在含水晶体中，Co^{2+} 及 Ni^{2+} 离子的 Δ 值分别为 9,700 厘米$^{-1}$ 及 8,500 厘米$^{-1}$。Co^{2+} 及 Ni^{2+} 离子的 Δ (玻璃) 与 Δ (水) 之間的差相近。这些观察表明，在高 B_2O_3 玻璃中，Co^{2+} 及 Ni^{2+} 都处于与 O^{2-} 离子六配位的状态。

在硅酸盐玻璃中，由 Co^{2+} 及 Ni^{2+} 所引起的吸收光譜十分复杂，但与高 B_2O_3 玻璃的光譜相当不同，这表明配位状态可能有所差别。藍色鈷玻璃的吸收特性与四配位的 $(CoCl_4)^{2-}$ 絡离子相似。但是在現阶段还难于确定这些观察到的吸收带的正确能級。虽然如此，本文第 III 部分将从另外一些角度来討論 Co^{2+} 及 Ni^{2+} 离子的配位特性。

Mn^{2+} 及 Fe^{3+} 离子 ($3d^5$)

这两个离子都有 5 个 3d 电子。由于玻璃中有其他形式的鉄离子出現，因而有 Fe^{3+} 离子存在的实驗証据尚无法肯定，虽然如此，仍可測出 Mn^{2+} 及 Fe^{3+} 离子的磁矩相当于 5 个不平衡的电子。在基态中，两种离子都有 3 个电子处于 γ_5 能級及两个电子处于 γ_3 能級。一个电子从基态 $\gamma_5^3\gamma_3^2$ 跃迁到 $\gamma_5^2\gamma_3^3$ 意味着 3 个 γ_5 軌道之一将空下来，而与两个 γ_3 电子之一匹配成对。这种包含自旋簡并的跃迁是与洪特的关于最大自旋多重性的規律相違背的，是一种自旋禁戒跃迁。从理論上可以預計到，自旋禁戒所引起的吸收强度是很弱的，差不多为 D 及 F 态离子所引起的吸收的百分之一。

实驗表明，Mn^{2+} 离子在紫色部分有一条微弱但頗尖銳的吸收带。在 $1Na_2O\cdot 0.8Al_2O_3\cdot 0.2B_2O_3\cdot 1P_2O_5$ 玻璃中，Mn^{2+} 离子的吸收强度差不多为 Mn^{3+} 离子在同一玻璃中的百分之一。高价鉄离子在同一区域也有一条吸收带。由于鉄离子本身在光譜的紫色区的吸收非常强，这条吸收带在氧化的玻璃中通常观察不到。在鉛磷酸盐玻璃中，在23,500 厘米$^{-1}$处可以观察到一条明显的吸收带。可能还有更多这样弱的由自旋禁戒跃迁所引起的吸收带。然而，这些吸收带在决定玻璃的顏色方面是不重要的，目前不必討論。

結　論

有 5 个 $3d$ 軌道，每个軌道可容納两个自旋方向相反的电子。这些軌道在自由气态离子中处于同一能态。当一个过渡金属离子为一負电場所包圍时，$3d$ 軌道的簡并即消失。自由离子的基态，根据場的对称情况，分裂成两个或更多的能級。由 $3d$ 軌道部分填充的过渡金属离子所引起的光吸收是由于电子在这些能級間的跃迁所引起的。

从碱硅酸盐玻璃中的 Ti^{3+}、V^{3+}、Cr^{3+}、Mn^{3+}、Fe^{2+} 及 Cu^{2+} 离子的吸收带的数量和位置可以看出，这些离子在玻璃中可能与 O^{2-} 离子处于八面体配位状态。在高 B_2O_3 玻璃中，Co^{2+} 及 Ni^{2+} 离子也处于六配位状态。但在碱硅酸盐玻璃中，Co^{2+} 可能处于四配位状态。

由这些离子所引起的吸收带的大多数能級已經确定。同时，只要可能，它們的位置及数目也能成功地預計出来。

周圍的 O^{2-} 离子的电場能量是由吸收带的位置計算的。曾經观察到，在 $1Na_2O\cdot 4SiO_2$ 玻璃中，O^{2-} 离子的場能比含水晶体中水偶极子的場能小 2,000 厘米$^{-1}$ 左右(1,000 厘米$^{-1}$ 等于 2.864千卡)。Cu^{2+} 离子的晶体場能在玻璃同含水晶体中差不多一样，其原因将在以后討論。

在 Mn^{2+} 及 Fe^{3+} 离子中，5 个 $3d$ 軌道中的每个軌道都含有一个电子。电子在这些离子間跃迁是自旋禁戒的。它們的吸收带很弱。Mn^{2+} 离子的吸收强度为 Mn^{3+} 离子在同一玻璃中的百分之一，同理論的預計是一致的。

黄熙怀譯　袁怡松校

«Central Glass and Ceramic Research Institute Bulletin» Vol. 6, No. 3, p. 108～116 (1959).

关于玻璃結构的新見解(續)

J. M. Stevels

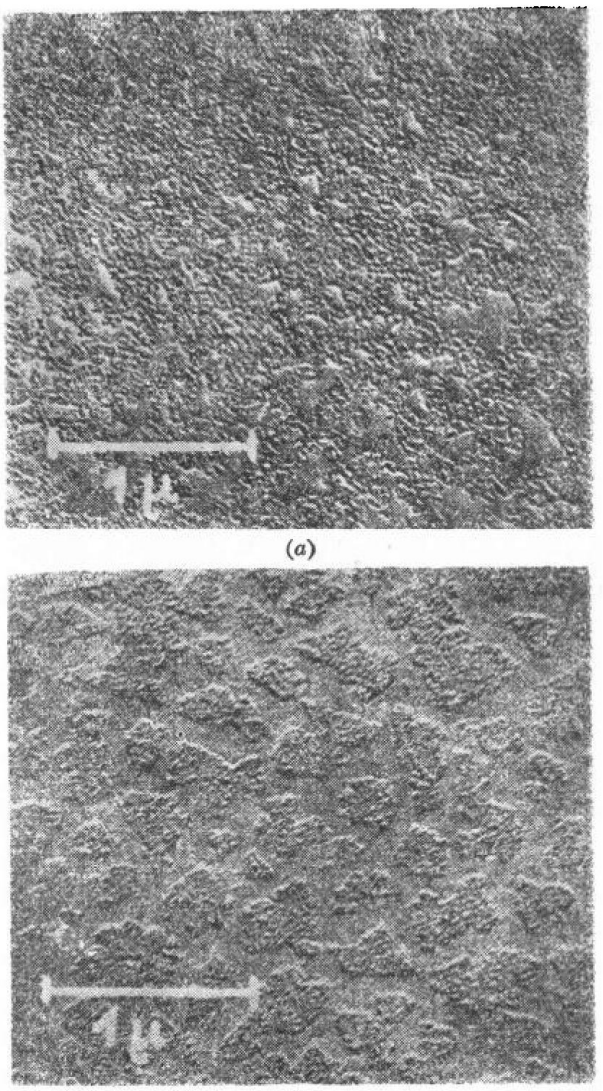
由不同結构和組成的微观組織构成的玻璃

近年来的一些实驗結果証明，在肉眼看来似乎是均匀一致的玻璃，实际上却是由許多从0.01～0.1微米的各不相同的微观区域构成的。这些区域的产生原因还不能肯定。可以設想，它們是在液态中当某些物相分离时形成的。在某些玻璃中，可以用电子显微鏡观察到这些区域；在另一些玻璃中，則需經过热处理将几个相进一步分离以后，才能看得比較清楚(見图 10*a*, *b*)。

在很多情况下，这些区域的化学組成或許是不同的，但对它們的本性(不論看法如何)，如果象最初那样，认为玻璃体完全是由无序的网絡所构成的，可能不大正确。即使有这样的网絡，恐亦只能綿延一个短距离*。

关于这一点，苏联研究者[7]也认为，玻璃的結构并不是象查哈里埃生的理論所建議的那种无序的程度。他們用紅外吸收和X射綫小角衍射来解釋实驗結果，作为这一結論的特殊依据。他們指出，玻璃結构中同时存在着比較有序的結构区域和"玻化的"結构区域。这些所謂具有很大变形晶格特征的"微晶化"組織即称为"晶子"。通过有序程度的逐漸降低，两个晶子将消融在一起。这些过渡在化学組成上也产生了相应的递变。

作为对图 11*b* 的注解，作者认为，这些区域将不会象所建議的那样具有如此分歧的組成。一种玻璃未必会同时包含由四个桥氧离子的四面体(SiO_2)所构成的区域和由两个桥氧离子及两个非桥氧离子的四面体($Na_2O \cdot SiO_2$)所构成的区域。如果眞是这样，当然就不可能看到在相当于一个簡单物理模型所特有的Y值处所发生的一些特定性质的不連續的变化。另一方面，这种材料毕竟是一种玻璃，因而Y确实是代表一个平均值。例如，在一种$Y=3$的玻璃中，不仅有三个桥氧离子的四面体，同时还有四个或两个桥氧离子的四面体。当$Y>3$时，将含有若干两个桥氧离子的四面体，而当$Y<3$时，則将含有若干四个桥氧离子的四面体。不过，它們的数目可能



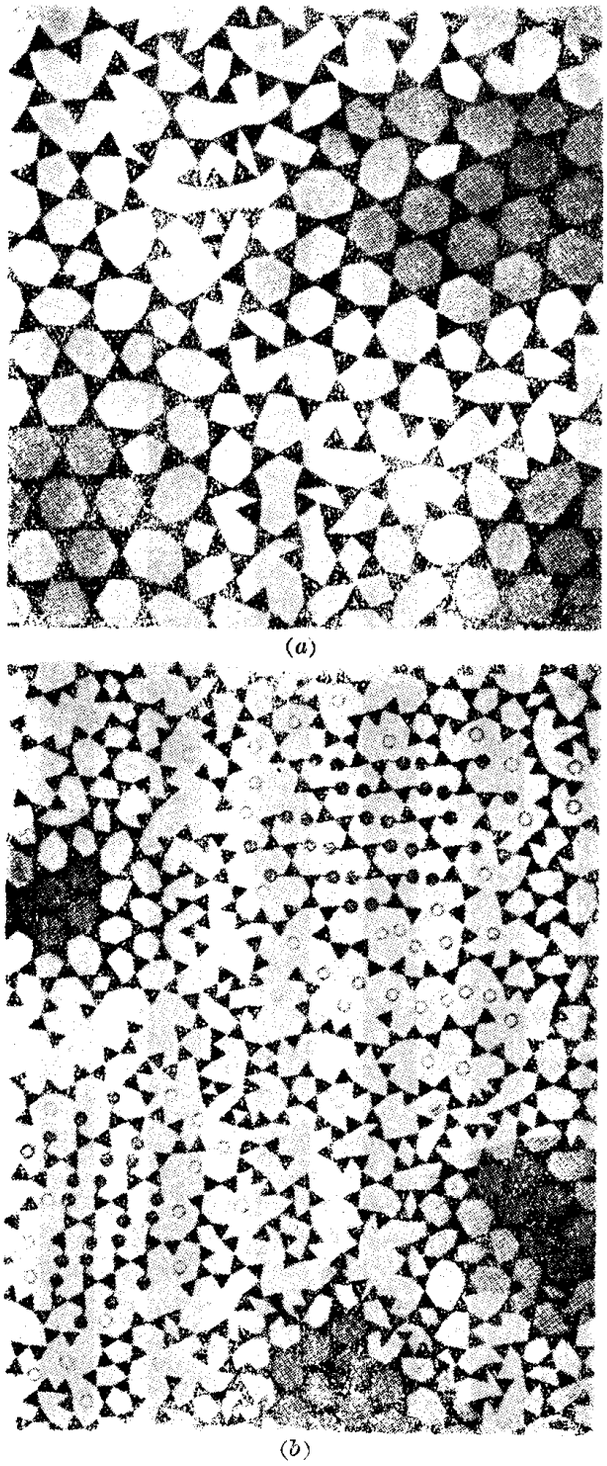
(*a*)

(*b*)

图 10 鈉硼酸盐玻璃的电子显微照相
(用肉眼可以看得十分清楚)

(*a*. 未經热处理的玻璃；*b*. 在500°C經$2\frac{1}{2}$小时热处理后的玻璃)(录自：W. Skatulla, W. Vogel 和 H. Wessel, Silikattechnik 9,51,1958)

* 一个直徑为 0.1 微米和平均玻璃态組成的球状組織只包含 10^6～10^7 四面体。



(*a*)

(*b*)

图 11 熔融石英(*a*)和組成为 $Na_2O \cdot 2SiO_2$ 的玻璃(*b*)的二度空間結构示意图

晶化的区域〔晶子〕可以被清楚地識别。晶化的有序程度由淡的和深的阴影表示出来。作者认为,在(*a*)中的空穴,实际上并不象这里所表示的那样不規則。奧勃里斯和迪采尔[8]曾用X射綫衍射測出:熔融 SiO_2 的网絡大部分是由六个四面体团的环构成的。在(*b*)中可以看到:晶化的 SiO_2 的区域通过玻化的 SiO_2 和一个还含有 Na^+ 离子的玻化的区域逐漸消融到两个区域中去。这些区域的結构同晶化的 $Na_2O \cdot SiO_2$〔有黑圈的区域〕极为相似。(根据巴拉伊考希茨,玻璃工艺学报 32, 450, 1959)

是比較少的。于是,可以认为,玻璃是由一些不同特性的区域所构成的,正象上面几張图上所描繪的以及上述分相現象所表明的那样。但是,无論如何,这些区域在組成上只有微小的差别。

网絡缺陷

在討論了上述这些情况以后,就可以知道,关于結晶态的各种概念显然同样适用于玻璃态。

在近廿年中,已經得知所有的結晶物质都显示有晶格缺陷。除了象晶粒間界这种二度空間缺陷外,还有綫性断裂(**位錯**)和"**点缺陷**"。本文对后者将作更多的討論,因为它們对玻璃特别重要。在任一晶格中,原子可能在这里或那里失掉(**空位**)。原子可能在某些位置上被找到,而根据晶格的排列,它們是不应該在那里的(**填隙原子**)。晶格的位置可能被晶格以外的原子所占有(**外来原子**)。这三种缺陷产生时,可以带有一个正的或負的电荷(***F* 心**、***V* 心等**)。

以上这些概念已經成为晶态研究者的日常用語,并使之有可能更好地洞察无数物理現象的机理。就一些結构簡单的固体(如卤化物和硫、硒、碲化合物)而言,实际上借助于这些缺陷已經得出了大量的描述。

尽管玻璃系統的性质是复杂而不規則的,这些同玻璃态有关的若干概念依旧获得了有成效的利用。

玻璃网絡中的点缺陷

如上所述,在玻璃网絡中,点缺陷是特别重要的。虽然在分类方面或多或少地保持了同結晶一样的方法,但是由于在网絡中缺乏規律性,因此有必要引入一些定义不十分明确的限制規則。

图 12 中左上角(A_0)表示石英玻璃 Si-O 网絡的一部分。在这个网絡中可以引入三种变性体。第一,网絡中可以失掉一个氧离子。这种情况叫做空位。第二,网絡中也可以加入一个氧离子,这种情况叫做填隙离子。(严格說来,这个名称对于玻璃是不适当的;根据旧的术語,实际上是說,一个桥氧离子被两个非桥氧离子所置换。)第三,一个金属离子占据了在 Si-O 网絡中存在着的許多大的間隙中的一个,即所謂一个外来原子(网絡变性体)。

这三种可能性也可能同时产生,在原則上,成为八种形式的缺陷。然而,一个桥氧离子被一个空位或同时被两个非桥氧离子所替代的这两种情况当然不可能发生,所以,只剩下六种形式。現将这六种形

此为试读,需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com

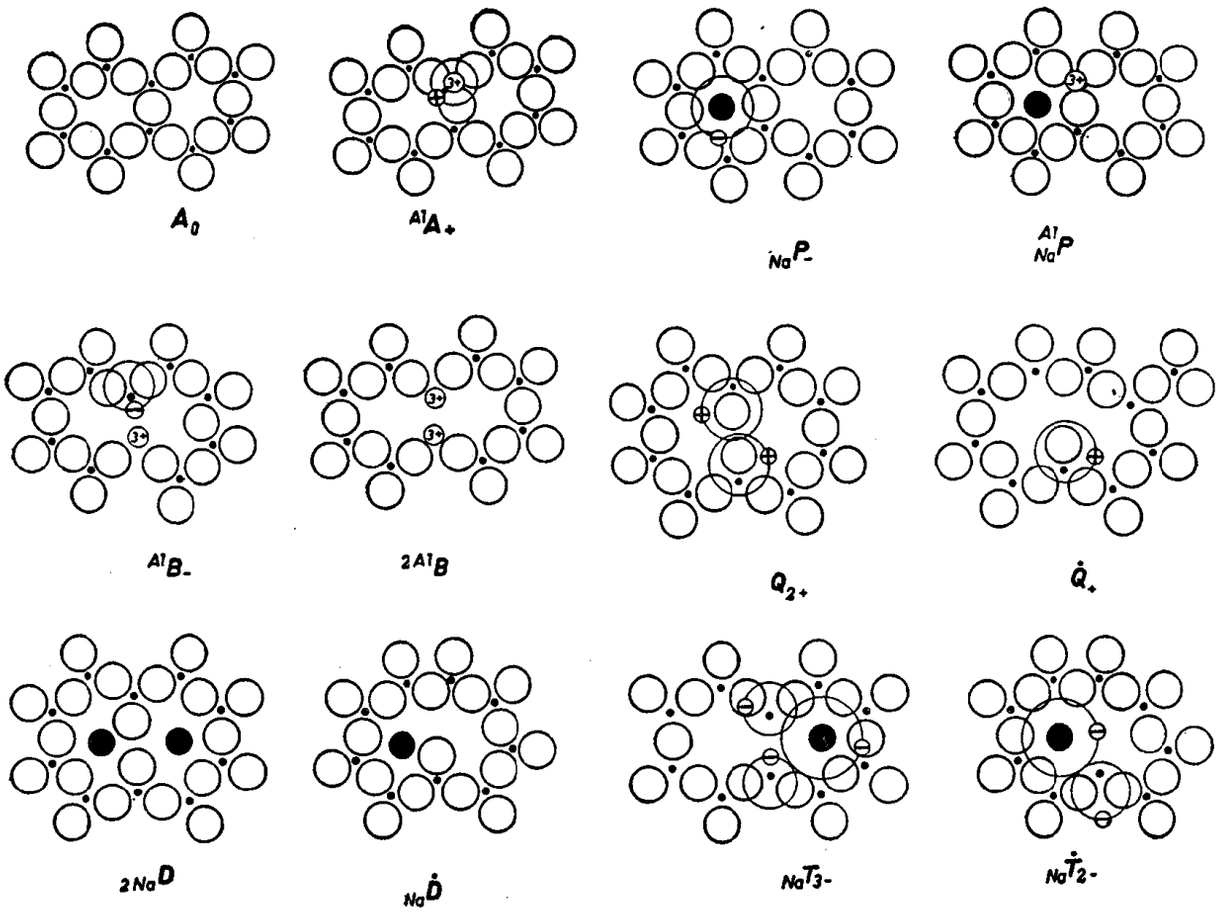
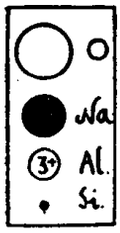


图 12 一个"完善的" Si-O 网絡及各种可能有缺陷的网絡示意图



符号 A_0 代表完善的网絡。这里所提出的网絡缺陷在电性上都是中性的。当然，并不需要一定如此，但一般都是这样的。$^{Al}A_+$ 是一种缺陷，其中一个 Si^{4+} 离子被一 Al^{3+} 及其所俘获的空穴所代替。$^{Al}B_-$ 是一个氧空位及其所俘获的电子，在氧空位邻近有一个代替硅离子的鋁离子。这个被俘获的电子以及由于 Al^{3+} 代替 Si^{4+} 所获得的电荷补偿了由于缺乏氧离子所失去的电荷。^{2Al}B 是被两个替代硅离子的鋁离子所占有的氧空位。$_{2Na}D$ 是两个成对的非桥氧离子和两个网絡变性体鈉离子。$_{Na}\dot{D}$ 是一个未成对的非桥氧离子和一个网絡变性体鈉离子。$_{Na}P_-$ 是一个俘获有一个电子的网絡变性体鈉离子。$^{Al}_{Na}P$ 是一个网絡变性体鈉离子及邻近的一个代替硅的鋁离子。Q_{2+} 代表成对的非桥氧离子及其所俘获的两个"电子空穴"。$\dot{Q}_+$ 是一个未成对的非桥氧离子及其所俘获的一个"电子空穴"。$_{Na}T_{3-}$ 是一个氧空位、一个网絡变性体鈉离子及三个被俘获的电子。$_{Na}\dot{T}_{2-}$ 是一个氧空位、一个网絡变性体鈉离子及两个被俘获的电子。

式任意地称为 A、B、D、P、Q 和 T（見表 2）[9]。

这些分类符号所标明的缺陷，标在字母的上下角。图 12 所列举的网絡缺陷的一些典型例子，說明了这些可能存在的缺陷有比較严格的規定。符号左上方的位置是表示取代硅离子的离子（如 $^{Al}A_+$ 和 ^{2Al}B）。符号前面的标記表示网絡变性体的性质（如 $_{2Na}D$ 和 $^{Al}_{Na}P$）。符号右上角的标記表示取代氧的另一个离子（如被 F 所取代，图 12 中沒有此例）。符号右下角的标記表示被俘获的电子或"电子空穴"的数目（如 $^{Al}A_+$，$^{Al}B_-$，$_{Na}P_-$，Q_{2+} 和 $_{Na}T_{3-}$）。

表 2 在 Si-O 网絡中可能发生的缺陷

符　号	A	B	D	P	Q	T
氧空位	−	×	−	−	−	×
非桥（填隙）氧离子	−	−	×	−	×	−
网絡变性离子	−	−	×	×	−	×

图 12 中的某些网絡缺陷需要作进一步的闡明。引入少量 Na_2O 的熔融石英的缺陷是属于 $_{2Na}D$ 型的。同样，在含有极少量金属氧化物的硅酸盐玻璃中也能发現成对的非桥氧离子。但是，在金属氧化物含量比較高的、結构更疏松的玻璃网絡中，非桥氧离子是不成对的。这种情况是用在符号上面加圆点的方法来表示的。不言而喻，除 $\dot{D}$ 心（如 $_{Na}\dot{D}$）以外，也可以有 $\dot{Q}$ 心（如 $\dot{Q}_+$）和 $\dot{T}$ 心（如 $_{Na}\dot{T}_{2-}$）。

現在扼要地談談推測有某些中心存在的依据，然后再举例說明同存在这些中心有密切关系的現象。

根据化学分析的結果可以得出可能遇到的中心的某些概念。然而，在很多情况下，这些概念还不足以分析組分或杂质所发生的情况，而且，实际上由于这些組分或杂质所含的数量太小，不能用化学分析检查出来。因此，采用了各种物理的測量方法。借助于这些方法——并适当地結合这些結果——就有可能发見相当数量的中心。利用光吸收和順磁共振的測量方法，在研究玻璃态方面有着特殊的价值[10]。

硅酸盐玻璃常被描述为一种含有 D 和(或) $\dot{D}$ 心的 Si-O 网絡。照例，这些是不能用上述物理方法来証明的，但是，如果将玻璃暴露于紫外綫、X 射綫或 γ 射綫下，情况就不同了。在含有很多 $\dot{D}$ 心的玻璃中，这些中心就是受輻射影响之处，即：一个电子从一个氧离子处被釋放出来，而被結合着的金属离子往往要迁移一段距离，然后重新俘获一个电子，因而最后发生如下的反应：

$$_{X}\dot{D}\longrightarrow {}_{X}P_{-}+\dot{Q}_{+}$$

式中，X 代表一个碱原子。

生成的 $_{X}P_{-}$ 在波长处（取决于碱离子的性质）有光吸收。例如，$_{Li}P_{-}$ 心的光吸收出現在 4,200 Å 处，$_{Na}P_{-}$ 心在 4,600Å 处，而 $_{K}P_{-}$ 則在 4,750Å 处。在所有上述这些情况中，在大約 3,000 Å 处还发現一个光吸收，它同碱离子的性质无关，而一定是属于 $\dot{Q}_{+}$ 心的。

从順磁共振的測定方面也取得了类似的結果。这些測定証明：可能有两种中心，其中一个必定包含一个未成对的电子，另一个則包含一个未成对的电子空穴。因此，从第一种中心所求得的所謂 g- 因子是同碱离子的性质有关的（$_{Li}P_{-}$、$_{Na}P_{-}$、$_{K}P_{-}$、$_{Rb}P_{-}$ 和 $_{Cs}P_{-}$ 分别为1.960、1.964、1.966、1.976和1.974)。另一方面，具有电子空穴的中心的 g- 因子却同碱离子无关(2,011)[11]。

必須注意，輻射作用除了釋放一个电子外，还可能通过一个二次反应促使一个氧离子逸出，从而产生一个 B 心。当有一个 P 心在其附近形成时，可能产生 T 心，这可以从 6,200 Å 区域内的吸收峰观察出来。

这里所叙述的这些效应，即是玻璃有时在受到輻射前后所出現的变色作用的原因。X 射綫管中的玻璃在使用一定时間以后的变色現象就是这个道理。由于产生变色現象的中心的反应是可逆性的，因而适当的加热就足以去除这种效应。但是，在室温和低于室温时，色心可以保存一个相当长的时間。

这种变色現象常常带来很多麻煩，因此，必須設法防止。加入少量的氧化鈰，就是一种卓有成效的方法。在这种玻璃中，由輻射釋出的电子被鈰离子和 P 心的絡合物所俘获，結果，光吸收便发生于比原始玻璃更短的波长处，即在 <3,500Å 处（这时的吸收用肉眼已看不到）。

自从引入了网絡缺陷的观念以后，这种"被控制的組成"的例子是不胜枚举的。它們使玻璃具有特殊的性质，从而有可能作为特殊的用途。例如，能够"組成"一些在受到某种輻射时会剧烈变色的玻璃。这类玻璃能够用来測量极小的 X 射綫或 γ 射綫的剂量。在玻璃中所产生的变色作用可以測量輻射的强度。

一些几乎能够完全吸收短波輻射而不起变色作用的玻璃也具有特殊的重要性。例如，这种材料适用于作为核輻射方面用的观察窗。

另一种被研究过的效应是玻璃中存在着 OH 团。这是由原料或熔炉中的火焰的微量水分所造成的結果。舒尔茨(Scholze)曾用紅外吸收的測量方法研究过其中的网絡缺陷（本文称为 $_{H}\dot{D}$）[12]。

玻璃中的 OH 团有两种不同的状态。它們可以是"自由的"，或者同一个非桥氧离子結合而生成一个氢桥。舒尔茨指出，在紅外光譜中的 2.75～2.95 微米处的吸收带应該属于第一种 OH 团，而在 3.35～3.85 微米处的吸收带則属于第二种。

在一个非桥氧离子的邻近往往可以找到一个金属离子（以补偿其电荷）。离子的电場愈大，則这个金属离子同氧的結合就愈牢固，因此，它就同形成氢桥的 OH 团相互竞爭。随着金属离子的場强的递減（如 $Li^{+}\rightarrow Na^{+}\rightarrow K^{+}$），会有更多的第二种 OH 团产生，而碱离子含量保持不变。事实上，在这些条件下，在 3.35～3.85 微米处的吸收确实有所增加。

又如，鋁离子（象硅离子一样）是一个网絡形成体。当 SiO_2 与 Al_2O_3 混在一起作为一种形成玻璃的氧化物时，将产生一种氧数比只用 SiO_2 时要少一些的网絡，这种网絡具有較少的非桥氧离子（較小 X)。如果使 Al_2O_3 的克分子分数相等于碱性氧化物的克分子分数，那就甚至可以产生一个沒有非桥氧离子的网絡。例如，从完全沒有第二种 OH 团（它們是同

非桥氧离子鍵結合的）的紅外吸收可以看到这种情况。

最后，当温度升高时，从紅外吸收的改变可以看出，第一种 OH 团的数量因第二种 OH 团的减少而得到增加。这又是同上述总的情况相符合的。

这些現象的知識已被应用于各个方面。正是由于 OH 团的存在，只有比波长 2.8 微米更短的紅外輻射才能很好地透过玻璃。为了某些目的，需要扩大被透过的光譜范圍（例如，用于制造光譜仪的棱鏡也适用于光譜的紅外部分）。石英玻璃就是在这种情况下被采用的。同时，为了使紅外部分透得尽可能远，应将所有的氫从玻璃中排除出去。只要将石英玻璃在 1,000°C 下、在 CO 气氛中加热若干小时便可以达到这个目的。

另一种增大紅外透光率的方法，是以鈉置換氫。这种置換会使紅外吸收限发生迁移，結果吸收限出現在約 3.7 微米的波长处，而不是在 2.8 微米的波长处。

由此可見，利用玻璃网絡中能够发生的各种缺陷，有可能使玻璃具有各种极不相同的性质。将控制这些缺陷的能力同早先討論过的一些其他技术問題結合起来，就可以生产各种能适应科学和技术方面需要的玻璃。（續完）

参考文献

[7] E. A. Porai-Koshits, Glastechn. Ber. 32, 450, 1959.

[8] F. Oberlies & A. Dietzel, Glastechn. Ber. 30, 37, 1957.

[9] A. Kats & J. M. Stevels, Philips Tech. Repts. 11, 115, 1956.

[10] J. S. van Wieringen, Philips Tech. Rev. 19, 301, 1957/58.

[11] J. S. van Wieringen & A. Kats, Philips Res. Repts. 12, 432, 1957.

[12] H. Scholze, Glastechn. Ber. 32, 81, 142, 278, 314, 381, 421, 1959.

薛志麟譯　黃熙怀校

«Philips Technical Review» Vol. 22, No.9/10, p. 300～311, (1960/61)

（上接 35 頁）

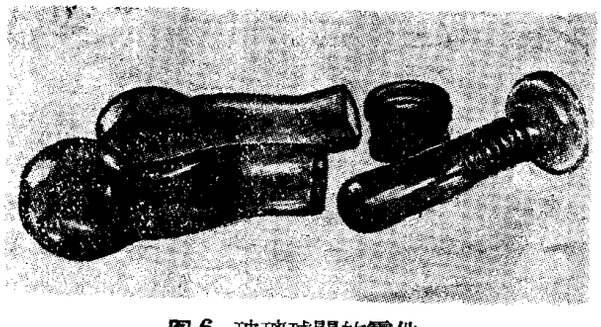


图 6　玻璃球閥的零件

道中流体的輸送。

为了使零件接触处保持气密性，必須使用各种弹性材料制成的衬垫。弹性材料根据通过球閥的液体性质来决定。衬垫安装在两个圓球零件之間，以及塞栓和上边的圓球零件之間。整个零件借两个用螺栓栓紧的金属法兰来夹持。当一个圓球零件与另一个圓球零件旋轉成 90° 角时，球閥就可用在轉角上。球閥的所有 4 个零件都是用玻璃制造的。两个圓球零件的形状和大小都完全相同，只是机械加工不同。它們是用吹制法在开口石墨模子內制成的。将这些零件的毛坯割去罩口并研磨支管的端面，再从一面或两面精研圓球表面部分。

在类似的石墨模子內吹制螺旋塞子。将吹好的毛坯磨去头，并在車床上将圓柱形部分用車刀加工，然后磨光。为保証球閥的气密性，螺旋塞子的这种加工是完全必要的。

用压制法在可卸开的生鉄模子內制成塞栓。在压好的塞栓毛坯的底部鉆孔（这个底是在压制时由型芯与底板之間所形成的），并在塞栓上部的內表面車成小槽，以便用鉛填滿塞栓。

因为球閥所有零件的制造工艺与焊接过程无关，所以它們既能用热稳定性好的玻璃制造，也能用热稳定性差的玻璃制造。

周馥娓譯　刘季康校

«Стекло», 3, 49～52, (1959)

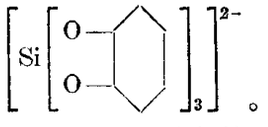
中性溶液中的枸櫞酸盐及其他阴离子对玻璃和硅氧侵蝕的促进作用

Frank R. Bacon, Frank C. Raggon

引　　言

本試驗工作是由于在1952年观察到中性的4%枸櫞酸鈉溶液对經过硫霜化处理的玻璃瓶（这些瓶子的內表面对大多数中性水溶液是非常耐蝕的）具有意外的侵蝕作用而引起的。这涉及到枸櫞酸盐溶液能否用作收藏人血的一种抗凝血剂的問題。抗凝血剂需要包装、消毒并貯藏于經过硫霜化处理的大瓶內。使用时，血液可从抽血者身上直接抽至瓶中。

在中性溶液中，枸櫞酸盐及其他具有某些类似結构的有机阴离子明显地形成了可溶性的硅絡合物。例如，硅与焦儿茶酚可形成絡合物



。

在植物和动物中也有硅有机絡合物存在。高度精制的馬鈴薯和玉蜀黍淀粉內含有可能是以化学結合的二氧化硅。燕麦和黑麦的杆內也含有硅有机絡合物（在这两者中，二氧化硅与半乳糖的比例分别为1:1和2:1）。在人类和动物的某些組織中，硅酸是与类脂物质、胆甾醇和半乳糖等相結合而存在的。

实　　驗

(1) 一般手續

将化学純物质溶解于特殊純化的水中，以制备侵蝕溶液。通常将75毫升溶液置于剛冲洗过的、經硫霜化处理的、容量为690毫升的血液收集瓶中。将装有部分溶液的玻璃瓶口用錫箔复盖，然后在232°F下热压35分钟。灌液的程度和热压的时間与温度均类似于抗凝血剂溶液作为商品灌装时所采用的条件。用容量稍有不同的瓶子作对比試驗时，其灌注量与容量之間的比例应該相同。此外，还进行了一些类似的試驗（試驗条件：在250°F下热压60分钟）。

pH的測量是按美国国家标准局檢定的緩冲剂的标准，用具有玻璃电极的貝克曼G型氫离子計进行的。

根据二氧化硅的存在量，应用硅鉬酸黃或鉬藍的比色法可以測定各种溶液中的二氧化硅。4%枸櫞酸鈉和类似物质的溶液在应用本方法分析其二氧化硅含量之前，需經特殊的制备。例如，将5毫升溶液在鉑皿中蒸干，灼燒，熔融，溶解于水，然后用2毫升1当量H_2SO_4部分中和，将生成物稀釋至25毫升。如有必要，可吸取溶液的整分部分再稀釋至25毫升，使稀釋后的溶液中SiO_2的含量不超过百万分之一。然后使溶液显示藍色，再按所述的方法加以測定。

应用火焰光度計法測定了萃取溶液中的鈉含量。

表1是作为試驗对象的各組玻璃容器的化学組成和其他情况。

(2) 枸櫞酸盐和某些其他溶液在几种玻璃瓶上的作用

从表2可以看出，当各种玻璃瓶在部分灌注4%枸櫞酸鈉溶液并在232°F下热压35分钟后，其pH值和二氧化硅含量都有所增加。在經过硫霜化处理的玻璃瓶中，溶解了相当多的二氧化硅。在組成相同、但未經硫霜化处理的玻璃瓶中，溶解了更多的二氧化硅。在硼硅酸盐玻璃瓶中，二氧化硅的溶解量則相对地少些。枸櫞酸鈉溶液的原始pH值为7.6。

表3是添加少量枸櫞酸而使4%枸櫞酸鈉溶液的pH值調节至7.0后的試驗数据。在这种情况下，二氧化硅濃度的增加程度稍低于表2中所列的情况，而pH值的增加則很小。

表4是部分灌注了各种溶液的各种玻璃瓶在热压下的效应。枸櫞酸鉀被用来判断枸櫞酸鈉的实际

表1 試驗器皿的鑒定

名　　称①	S1,S2,S3,S4	S5	U	B1	B2	B3	B4	B5	B6	Zr	HSi	Si
用　　途	血液收集瓶	靜脉注射液貯藏瓶	圓形貯液瓶	貯血瓶	血漿瓶	試劑瓶	試劑瓶	依氏(Erlenmyler)燒瓶	依氏燒瓶	依氏燒瓶	依氏燒瓶	依氏燒瓶
玻璃容器的类型②	IV	IV		I	I	I	I	I	I			
收到日期	12/51		12/51	2/52	2/52	2/52	2/52	2/52	2/52	4/52	8/52	5/52
額定容量(毫升)	500	1000	757		1000	500	500	500	250	250	250	250
溢流容量(毫升)	690		790	650	1160	525	534	550	276	276	276	276
分析(%)SiO_2	——71.1③——			74.2	65.7	68.4	80.0	④	79.7	71.3⑤	96.0⑤	99.9⑤
Al_2O_3	1.4			5.5	5.0	3.4	2.1		2.4	痕量	0.5	
CaO	10.8			0.89		0.53				0.1		
MgO	2.9			0.37		2.1				0.1		
BaO	0.7			2.1	4.4	4.0						
ZnO					7.7	0.82						
Na_2O	12.8			6.6	8.3	8.1	4.1		3.8	11.5		
K_2O	0.3			0.83	0.07	1.7	0.02		0.04	0.1		
Li_2O										0.8		
B_2O_3				9.5	8.4	10.8	13.5		13.9		3.5	
Sb_2O_3					0.41							
ZrO_2										15.8		
	100.0			100.0	100.0	99.8	99.7		99.8	99.7	100.0	99.9

① 所有玻璃瓶都有与其化学性质相关联的符号：S 組表示經过硫霜化处理 (鈉-鈣)；U 表示未經处理 (鈉-鈣)；B 組表示硼硅酸盐；Zr 表示高氧化鋯；HSi 表示十分高的二氧化硅；Si 表示熔融石英。S1 至 S4 表示同一类型的四种不同的玻璃瓶。

② 見《美国药典》15 版，第 925 頁。

③ 理論組成。

④ 組成类似 B6。

⑤ 典型組成。

表2 灌装了 4% 枸櫞酸鈉($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$)①的各种玻璃瓶在热压下的效应

	热压后			
	35 分钟，232°F		60 分钟，250°F	
玻璃瓶	pH	SiO_2 (百万分之几)	pH	SiO_2 (百万分之几)
U	9	110	9.8	240F②
	9	110	9.8	240F
S5③	8	70	9.2	180F
	8	70	9.2	175F
S1	8	100	9.8	220F
	8	100	9.8	240F
B5	7.7	48	7.8	110
	7.7	48	7.8	110

① 原始 SiO_2 含量为百万分之一，原始 pH 值为 7.6。

② F 表示出現了硅质片状物。("硅质片状物"即国内通用术語"脫片"——譯者注)

③ S5 是用来同未經处理的玻璃瓶 U 作对比的。后者的大小介于 S1 和 S5 之間。

表3 灌装了原始 pH 值为 7.0①的 4% 枸櫞酸鈉的各种玻璃瓶在热压下的效应

	热压后			
	35 分钟，232°F		60 分钟，250°F	
玻璃瓶	pH	SiO_2 (百万分之几)	pH	SiO_2 (百万分之几)
U	7.2	70	7.9	200F②
	7.2	70	7.9	200F
S5	7.1	18	7.5	170F
	7.0	19	7.4	180F
S1	7.1	49	7.6	180F
	7.1	46	7.6	190F
	7.1	45		
S2	7.1	40		
	7.1	40		
S3	7.1	39		
	7.1	40		
B5	7.0	28		
	7.0	26	7.1	90
	7.1	32	7.1	70

① 每 100 毫升中添加 0.25 毫升 1 当量枸櫞酸。原始 SiO_2 含量为百万分之一。

② F 表示硅质片状物。

表4 灌装了各种溶液的各种玻璃瓶在热压下①的效应

		pH		SiO_2（百万分之几）		Na_2O（百万分之几）
玻璃瓶	溶液	热压前	热压后	热压前	热压后	热压后
S3	2.5% NaCl②	5.6	5.7	0.03	0.9	
		5.6	5.7	0.03	1.0	
S3	硼酸盐③	7.4	7.45	0.05	0.43	
		7.4	7.45	0.05	0.43	
S4	硼酸盐	7.4	7.5	0.05	0.34	
		7.4	7.5	0.05	0.47	
U	枸橼酸钾④	7.02	7.5	8	110	20
S1	枸橼酸钾	7.02	7.4	8	80	10
S4	枸橼酸钾	7.02	7.4	8	90	15
B5	枸橼酸钾	7.02	7.3	8	70	4

① 在232°F下热压35分钟。

② 具有与4%枸橼酸钠相同的钠离子浓度。

③ 0.4克分子硼酸，0.00074克分子KOH。

④ 用1当量KOH中和枸橼酸溶液，使pH值为7.0，以制得4% $K_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$。

侵蚀作用是否能归因于枸橼酸盐离子的存在。試驗結果表明，正是如此。为便于对比，同时用硼酸盐緩冲溶液进行了試驗。以前的研究表明，在这个pH值范圍內，硼酸盐溶液对經过硫霜化处理的瓶子的侵蚀作用极小。选用原始pH值为5.6的2.5%氯化鈉溶液的目的，是在于使其具有与4%枸橼酸鈉相同的鈉离子濃度。此溶液未被緩冲，因此，若与玻璃发生显著的反应，則由玻璃中游离出来的碱将会相当迅速地增高溶液的pH，从而使其达到高于7的某个数值。

表5是含有几乎相等的枸橼酸盐离子的枸橼酸盐溶液的pH值对經过硫霜化处理的瓶子的侵蚀效应（pH值的变动范圍为7.6～2.0）。随着pH值的降低，溶液的侵蚀作用有所減弱（在pH值为4.5左右时，其作用小到可以忽略，如图1所示）。

表6是下列溶液的侵蚀作用的对比：(a)抗凝血剂枸橼酸鈉溶液（pH值为7.0），(b)抗凝血剂酸性葡萄糖枸橼酸鈉溶液（pH值为5.0），(c)0.6%浮生*中性盐水溶液，(d)簡单的0.0002当量硫酸溶液。

抗凝血剂枸橼酸鈉溶液內发現了极大量的二氧化硅，而只有少量的二氧化硅被酸性葡萄糖枸橼酸鈉溶液和硫酸溶液所溶解。适量的二氧化硅溶解于浮生溶液中。浮生制剂比酸性葡萄糖枸橼酸鈉溶液更宜于用作抗凝血剂。

若中性枸橼酸盐溶液在室温下能对玻璃发生特殊的侵蚀作用，則不仅需要测定室温下的这种侵蚀作用，而且也需要测定經过热压消毒以及随后在室温下貯藏的效应。于是，得出了如表7所示的实驗結果。在室温貯藏的未經消毒的溶液中添加了沃塔塞普特(Ottasept)**作为防腐剂。当在232°F下热压35分钟时，这种防腐剂并不显著地影响溶液在玻璃上的侵蚀作用。4%枸橼酸鈉在77°F下貯藏一年后比在232°F下热压35分钟的侵蚀效应更为严重。当然，在232°F下热压消毒35分钟并随后于室温下貯藏一年的侵蚀效应就更甚于两者了。酸性溶液（pH值为4.5～5.0）的热压和貯藏对玻璃的侵蚀作用相对地要小些。

* 見表6注③——譯者注

** 見表7注①——譯者注

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com