

玻璃译丛

第三輯

上海市硅酸盐学会編

上海市科学技术编译館

玻 璃 · 译 丛

第三輯

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 3 1/2 字数 100,000

1964年7月第1版 1964年7月第1次印刷

印数 1—4,000

編 号 : 66 · 219

定 价 : 0.55 元

目 录

3d 軌道部分填充的离子在玻璃中所引起的光吸收(續)	1
水对玻璃的侵蝕反应	6
研究熔融玻璃均匀度的方法	18
用离子交换法提高玻璃的机械强度和热稳定性	21
瓶罐玻璃制造中用硒脱色的实验	24
制取彩色花紋玻璃的新方法	29
延长模具和模具设备的使用寿命	31
玻璃与金属封接的新工艺	36
玻璃分析的进展	39
玻璃化学分析的新方法	44
鋼板搪瓷“魚鱗”傾向的測定	47
文摘	49

81.58083
115
:3

3d 軌道部分填充的离子在玻璃中所引起的光吸收(續)

第 III 部分：配位状态与結構

S. Kumar

含有过渡金属离子的玻璃的颜色是由于这些离子在光谱的可见区或可见区附近具有特征吸收带而引起的。吸收带是电子在不同能级间跃迁所造成的。能级是由自由离子的光谱基态在周围氧离子的电场作用下分裂而成的。研究证明，假若这些能级是由自由离子的基态被离子周围按八面体堆积的六个氧离子分裂而成的，在大多数情况下，就可以标定同这些吸收带相对应的能级。

本文将从结构的角度讨论所得到的结果，并将详细讨论着色离子在玻璃中的配位状态。

驗結果表明，在 Mn^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 及 Cu^{2+} 等离子中，未平衡的电子数分别等于 4、5、4、3、2、1，因而，这些离子的自旋多重性在玻璃结构中是最大的，没有象在某些无机络合物中观察到的那种电子成对现象。

除了决定离子价数之外，从磁性测试还可以得到某些知识。已经证明：假若离子的基态是由三重轨道简并的 T_4 或 T_5 态，则除自旋动量外，轨道动量对于离子的总磁矩亦有重要的贡献；假若基态为单一的 T_1 或 T_2 或相当于单一态的无磁性双重态 T_3 ，则轨道动量的贡献要小些。在这种情况下，离子的磁矩接近于未平衡电子的自旋矩(参阅本文第 II 部分表 I 中 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 及 Cu^{2+} 离子的能级，刊于本译丛第二辑)。可以看出，这些离子的基态在八面体配位情况下分别为 T_4 (三重态)、 T_2 (单一态)及 T_3 (无磁性双重态)。在四配位情况下，基态将颠倒过来，

配 位 状 态

(1) 磁 性

测量各种金属离子在玻璃中的顺磁化率的目的在于研究离子的价态。S. S. 布哈提拉格等人的实

表 1 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 及 Cu^{2+} 离子在玻璃中的磁矩及配位状态

离 子	基 态		理論磁矩*(以玻尔磁子为单位)		观察到的磁矩(以玻尔磁子为单位)	玻 璃 組 成	来 源	結 論
	八面体配位	四面体配位	无軌道贡献	有軌道贡献				
Co^{2+}	三重 T_4	单一 T_2	3.9	5.2	4.6 (藍) 4.6 (藍) 4.8 (粉紅)	$Na_2OMgO_4SiO_2$ $Na_2O > 20\%$ $Na_2O < 20\%$ } $Na_2O-B_2O_3$	P. W. Selwood K. Breit 及 R. Juza	在藍玻璃中为四配位，在粉紅色玻璃中为六配位
Ni^{2+}	单一 T_2	三重 T_4	2.8	3.4	3.3 (綠色) 3.6 (棕色) 在棕色玻璃中的磁矩比在綠色中的大	$Na_2O_9B_2O_3$ $Na_2OMgO_4SiO_2$ 碱硅酸盐及硼酸盐玻璃	K. Breit 及 R. Juza P. W. Selwood H. Moore 及 H. Winkelmann	在棕色玻璃中为四配位，在綠色玻璃中为六配位
Cu^{2+}	双重 T_3 (相当于单一态的无磁性态)	三重 T_5	1.7	3.0		$Na_2O_5B_2O_3$ $K_2O_3SiO_2$ $Na_2O_3SiO_2$	P. W. Selwood P. W. Selwood P. W. Selwood	六配位

* 具有简并 T_4 或 T_5 基态的离子，由于轨道角动量未淬灭而产生较大的磁矩。

分别为 T_2 (单一态), T_4 (三重态) 及 T_5 (三重态)。因而, 在八面体配位的情况下, Ni^{2+} 及 Cu^{2+} 离子的磁矩主要是由未平衡电子的自旋所引起的。由于简并的基态轨道部分的贡献, Co^{2+} 离子的磁矩较大; 在四配位情况下, Co^{2+} 的磁矩较小, 而 Ni^{2+} 及 Cu^{2+} 离子的磁矩则较大, 这是由于轨道贡献较大的缘故。必须指出, 轨道对于磁矩的贡献并不完全是由于基态的简并所引起的。某些其他的因素也可以说明轨道贡献。尽管磁性结果有这些限制, 假若基态是简并的, 则有理由预期轨道的贡献是相当大的。事实上, 无机络合物的实验结果证实了这种设想。

表 1 是含有顺磁离子的玻璃的磁性测量结果。可以看出, Cu^{2+} 离子在硼酸盐及硅酸盐玻璃中的磁矩相当于一个未平衡电子。这是当基态为无磁的双重态 (即配位为八面体型) 时所预期的结果。

Co^{2+} 离子的磁矩在蓝色硅酸盐玻璃中大于理论自旋矩, 但在粉红色硼酸盐玻璃中 (4.8 玻尔磁子) 却比在蓝色玻璃中更大。虽然增加的数值并不显著, 但与实验误差相比, 还是不可忽视的。这表明: 在粉红色玻璃中, 轨道的贡献较大。因而, 在蓝色硅酸盐玻璃中, Co^{2+} 离子的基态是单一的, 为四面体配位 (表 1); 在粉红色玻璃中, 轨道贡献较大, 基态可能是三重简并的, 因而其配位状态可能是八面体的。在 $1Na_2O \cdot 6B_2O_3$ 玻璃中混入少量 $NaCl$, Co^{2+} 离子所引起的粉红色便会变成蓝色。在颜色由粉红色变到蓝色的同时, 由于在玻璃中形成了 $(CoCl_4)^{2-}$ 络合物, 顺磁化率有所下降。

在硅酸盐玻璃中, Ni^{2+} 离子的轨道贡献很大, 其基态是三重态。 Ni^{2+} 的磁矩, 在绿色硼酸盐玻璃

中为 3.3 玻尔磁子, 而在棕色硅酸盐玻璃中则为 3.6 玻尔磁子。 Ni^{2+} 的轨道贡献在绿色玻璃中要比在棕色硅酸盐玻璃中小得多。在绿色玻璃中, 基态可能是单一的, 其配位状态为八面体。

(2) 稳定能

假如某一自由离子的光谱基态为周围的电场所分裂, 则着色离子的新基态的能级将比自由离子原来的基态低 (如第 II 部分图 2 所示)。在玻璃中的 O^{2-} 离子的电场作用下, 离子基态的下降程度 (a_d) 是离子在玻璃中的稳定能的一个度量。离子在 O^{2-} 离子电场中的稳定能决定于电场的对称性。表 2 是离子在八面体、四面体及平方平面等三种不同类型的电场中的 a_d 值。

S 态不为周围离子所分裂, 因而 S 态的 Mn^{2+} 和 Fe^{3+} 离子在各种不同类型的电场中的稳定能可以忽略。这些离子对于任何特殊对称类型的电场无所选择。它们的配位状态可能决定于一般适用于惰性气体型离子的鲍里配位规则。八面体络合物的稳定能一般比四面体络合物高, 因此, 这些离子在玻璃中将优先采取八面体配位状态, 除非有其他结构的限制。

在高硼酸盐玻璃中, Co^{2+} 及 Ni^{2+} 离子的能级可能八面体对称的基础上同观察到的吸收带有关。然而, 在硅酸盐玻璃中, 吸收带的数目却非常不同。从表 2 可以看出, $Co^{2+} (d^7)$ 在四面体及八面体场中的稳定能的相对差别很小。在这个基础上就可以解释, 为什么在钠硼酸盐玻璃中加入少量 $NaCl$ 就会使 Co^{2+} 比较容易地进入四配位而成为 $(CoCl_4)^{2-}$ 。

表 2 在立方及非立方对称晶体场中离子的晶体场稳定能 (a_d) ($1000 \text{ 厘米}^{-1} = 2.86 \text{ 千卡}$)

离 子	参数 ' a '			玻璃中八面体配位状态下计算的稳定能* (厘米^{-1})
	立方八面体	立方四面体	平方平面	
$3d^0$ Ca^{2+}, Sc^{3+}	0.0	0.0	0.0	0
$3d^1$ Ti^{3+}	0.44	0.267	5.140	7160
$3d^2$ V^{3+}	0.8	0.534	1.028	13120
$3d^3$ Cr^{3+}	1.2	0.356	1.456	18240
$3d^4$ Mn^{3+}	0.6	0.178	1.228	11760
$3d^5$ Mn^{2+}, Fe^{3+}	0.0	0.0	0.0	0
$3d^6$ Fe^{2+}	0.4	0.267	5.140	3440
$3d^7$ Co^{2+}	0.8	0.534	1.028	6400
$3d^8$ Ni^{2+}	1.2	0.356	1.456	8040
$3d^9$ Cu^{2+}	0.6	0.178	1.228	7620
$3d^{10}$ Cu^+, Zn^{2+}	0.0	0.0	0.0	0

* 根据第 II 部分表 2 中 d 的观测值。

Ni^{2+} 在四配位状态的稳定能很小,因而镍的四配位络合物很少见。

Ni^{2+} 离子有三种着色形式。除了上面提到的绿色及棕色两种外,还有吸收谱线很复杂的第三种形式,叫作“波动”形的离子。它是一种绿色到棕色的过渡形式,也可能是绿色和棕色的混合物,因为随着玻璃成分的改变,从六配位到四配位的转变并不是突然发生的。在一定成分范围内,两种配位形式完全可能共存。在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系玻璃中,随着 Na_2O 含量的增加(Na_2O 约 20%),由于 Co^{2+} 离子由八面体配位状态转变成四面体, Co^{2+} 离子的顺磁化率便会下降。但是,当 Na_2O 的含量低时,玻璃颜色即从粉红色变为兰色,这说明某些 Co^{2+} 离子早已成为四配位状态。兰色的吸收强度比粉红色的大得多,因此,即使在兰色 Co^{2+} 离子含量较少的玻璃中,粉红色也是不明显的。这种由一种配位状态到另一种配位状态的逐渐转变,在 HCl 含量不同的 Co^{2+} 的水溶液中也观察到。

可以得出结论,从稳定能的角度考虑, Ni^{2+} 在硅酸盐玻璃中处于四配位是不可理解的。在 B_2O_3 含量高的玻璃中, Ni^{2+} 处于六配位。 Co^{2+} 离子在兰色玻璃中可能是处于四配位,这可以从四配位的 Co^{2+} 离子具有较高的晶体场稳定能、 Co^{2+} 离子在兰色玻璃中及 $(\text{CoCl}_4)^{2-}$ 络合物中吸收特性的相似性以及轨道对磁矩贡献较小等看出。六配位的 Ti^{3+} 、 V^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Fe^{2+} 及 Cu^{2+} 离子的稳定能比四配位或平方平面配位的要高些。

八面体的畸变

大多数着色离子在玻璃中都处于八面体配位状态。处于八面体配位状态的六个 O^{2-} 离子对称地围

绕着着色离子而排列。

(1) 扬-泰勒(Jahn-Teller)畸变

从 Ti^{3+} 离子的能级图(见本文第 II 部分图 2)可以看出,在八面体晶体场上迭加一个平方平面场, r_3 及 r_5 态的简并性将消失, d_z 轨道也将下降到低于基态很大程度的地方。 Cu^{2+} 离子的能级刚好与 Ti^{3+} 离子相反,而 Cu^{2+} 离子的基态为 r_3 (见本文第 II 部分表 2),在八面体场上迭加一平方平面场, Cu^{2+} 离子的新的基态便会变成 d_z 轨道。这个轨道比原先的基态低得多,因而新的基态 d_z 具有较大的晶体场稳定能(表 2)。当处于八面体两端点的配位原子逐渐沿 z 轴移开时,即可实现八面体场与平方平面场的迭加(见第 II 部分图 2)。在 Cu^{2+} 的八面体络合物中,金属离子依靠顶端两个 O^{2-} 离子尽可能地沿 z 轴分开,以获得稳定能,因而有破坏正规八面体结构的趋势。这种消除基态简并性的倾向称为扬-泰勒(Jahn-Teller)效应。根据顺磁各向异性及电子磁共振的测量,观察到在有简并基态的 Cu^{2+} 离子的八面体络合物情况下,扬-泰勒畸变特别明显。但这种效应对 Ti^{3+} 及 V^{3+} 离子并不显著。由于正规八面体构形的畸变,基态稳定能的增加将平衡结构畸变所消耗的能量。换句话说,对于某特殊络合物来说,扬-泰勒畸变随配位八面体可变形程度的增加而增加。

扬-泰勒畸变的结果之一是,根据吸收带计算得的晶体场强的实验值,随畸变的增加而增大。

根据表 3、4 及 5, Mn^{3+} 离子的 $4(\text{H}_2\text{O})$ 值比 Ti^{3+} 、 V^{3+} 及 Cr^{3+} 等三价离子大得多,而 Cu^{2+} 离子的 $4(\text{H}_2\text{O})$ 值比 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、及 Ni^{2+} 等大得多。基态为双重 T_2 态的 Mn^{3+} 及 Cu^{2+} 离子之所以具有较大的 $4(\text{H}_2\text{O})$ 值,是由于 $\text{Mn}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6$ 及 Cu^{2+}

表 3 O^{2-} 八面体在玻璃及含水晶体中所引起的场能(4)

玻 璃 成 分 (克分子比)	场 能					
	Ti^{3+}	V^{3+}	Cr^{3+}	Mn^{3+}	Fe^{2+}	Cu^{2+}
1 Na_2O 4 SiO_2	—	16400	15200	19600	8600	12700
1 Na_2O 2.5 SiO_2	—	16400	15200	19600	8800	—
1 Na_2O 1.5 SiO_2	—	16400	15200	20200	8900	12800
1 K_2O 4 SiO_2	—	16400	15200	19700	7700	11600
0.5 Na_2O 0.5 Li_2O 4 SiO_2	—	16400	15200	20500	9100	13300
0.1 Al_2O_3 0.1 B_2O_3 0.8 P_2O_5	17300	—	—	—	8000	—
0.1 Al_2O_3 0.1 B_2O_3 0.7 P_2O_5	17900	14900	15000	—	8100	9500
含 水 晶 体	20300	18600	17400	21000	10400	12600

表4 在含 Co^{3+} 离子的玻璃和水化晶体中
 O^{2-} 八面体的晶体场能 (Δ)

玻璃组成(克分子比)	场能(厘米 ⁻¹)
1 Na_2O 6 B_2O_3	8000
1 Na_2O 4 B_2O_3	8000
1 K_2O 6 B_2O_3	8000
水化晶体	9700

(H_2O)₆ 八面体的场-泰勒畸变的結果。

这个效应在玻璃系统中也能观察到。 Mn^{3+} 离子在钠硅酸盐玻璃中的 Δ 值比三价离子 V^{3+} 及 Cr^{3+} 分别高 3800 厘米⁻¹ 及 5000 厘米⁻¹, 而两价 Cu^{2+} 离子的 Δ 值比 Fe^{2+} 离子高 4100 厘米⁻¹。

从表 3 及 4 还可以看出, 除 Mn^{3+} 及 Cu^{2+} 离子外, 在钠硅酸盐玻璃中, 所有离子的 Δ 值总比 $\Delta(\text{H}_2\text{O})$ 小 1300 厘米⁻¹~3700 厘米⁻¹。 Cu^{2+} 离子的 Δ (玻璃) 及 Δ (水) 值差不多一样 (~12800 厘米⁻¹)。 Mn^{3+} 及 Cu^{2+} 离子的 Δ (玻璃) 值较大这一事实表明, 玻璃中 O^{2-} 八面体的场-泰勒畸变比含水络合物中 H_2O 八面体大得多。由此可得出一个重要结论: 玻璃中 O^{2-} 八面体的可变形程度是比较大的。

表5 在含 Ni^{2+} 离子的玻璃及水化晶体中
 O^{2-} 八面体的场能 (Δ)

玻璃成分(克分子比)	场能(厘米 ⁻¹)
1 Na_2O 8 B_2O_3	7100
1 Na_2O 5 B_2O_3	7100
1 Na_2O 4 B_2O_3	6700
1 K_2O 8 B_2O_3	7200
1 K_2O 8 B_2O_3	7100
水化晶体	8500

(2) 吸收带的形状

电子从低能级跃迁到高能级应产生吸收线而不应产生象观察到那种吸收带。由于配位离子因热能而相对于平衡位置振动, 所以当配位离子移向或离开金属离子时, 晶体场能 Δ 便发生变化。当配位离子对称排列时, 由简谐振动所引起的 Δ 的变化相当于高斯误差曲线。在理论上, 吸收曲线应为一平滑的钟形曲线。在很多情况下, 吸收带的形状实际上相当于高斯误差曲线。

参阅过渡金属离子在玻璃中的吸收曲线(第 I

部分图 1~10), 可以看出, 某些吸收带显然发生了畸变。这种畸变可能是两个或两个以上互相接近的吸收带迭加的结果。 Ti^{3+} 及 Cu^{2+} 离子表现出一宽阔的吸收带, 能级的数目为 2。从这些观察可以得出结论: 这些离子是处于立方场中。虽然这个结论只是一级近似, 但在吸收带中出现精细结构的事实却又表明, 晶体场可能并不完全是八面体对称, 而可能是由于八面体的畸变而造成的立方及非立方组分的混合物。

从这些结果可以得到一个结论: 玻璃中 O^{2-} 离子的电场并非刚好立方对称, 也可能出现某些非立方场的贡献。

吸收带的位置同玻璃的组成

某些着色离子的吸收峰位置随玻璃组成的改变而变化。这对于 Ti^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Fe^{2+} 及 Cu^{2+} 等 D 态离子特别明显。F 态离子显示同样的变化, 只是比较弱一些, 有时甚至比实验误差还小。本文第 II 部分曾经讨论过晶体场能 Δ 同吸收带位置的关系(第 II 部分表 2)。下面将研究晶体场能 Δ 同玻璃成分间的关系。

(1) O^{2-} 八面体的能量

八面体配位的晶体场能为:

$$\Delta \approx \frac{5eq}{3} \frac{\bar{r}^4}{R^5}$$

式中, $\bar{r}$ 为核至 3d 电子的平均距离, R 为离子中心至配位体离子中心的距离, e 为电子电荷, q 为每一配位离子的电荷或偶极矩, 包括由于极化而产生的感应偶极子。尽管这个简单的公式是近似的, 它仍可作为一个基础去解释吸收带的位置同玻璃成分间的关系。根据吸收带计算得的玻璃及水化晶体中各种离子的 Δ 值列于表 3、4 及 5。

当着色离子的电荷由 2 增加到 3, 包含在 q 这一项中的感应偶极子便会增大, 因而 Δ 也会增大。三价离子的 Δ 值在 18000 厘米⁻¹ 左右, 而两价离子的 Δ 却在 9000 厘米⁻¹ 左右。在无机络合物中, 不同配位离子计算得的 Δ 值表明, 三价离子的场能差不多为两价离子的两倍。

大多数离子的晶体场能 Δ (玻璃) 一般比 Δ (水) 为小。当其他因素相同时, 玻璃中 O^{2-} 离子的有效电荷 q 比水偶极子小。水的偶极矩(包括诱导电荷在内)约为 5 德拜。

(2) 极化及有效离子电荷

当 O^{2-} 离子为玻璃中着色离子 M 以外的其他正离子所极化时, O^{2-} 离子作用在 M 上的有效电荷 q 将下降, 場能也将减小; 相反的, 若其他阳离子对 O^{2-} 离子的极化较弱, O^{2-} 离子的电子就较易与 M 离子作用。結果, 有效离子电荷 q 也会增大, 因而晶体場能 Δ 随 O^{2-} 离子可极化度的增加而增加。当 SiO_2 为 Na_2O 所置换时, O^{2-} 离子的极化就较弱, 也就是說, 可极化度增加了 (根据克分子折射度测量的数据也証明了这一点)。結果, Δ 值便向短波移动。(这个論点与本文第 I 部分的說法有矛盾。——譯者注)

在鋁硼磷酸盐玻璃中, 根据克分子折射度的測量, O^{2-} 离子为 P^{5+} 及 B^{3+} 所强烈极化, 結果磷酸盐玻璃的 q 值要比硅酸盐玻璃小得多, 因而 Δ 值也比硅酸盐玻璃小得多 (表 2)。

(3) 碱及碱土金属离子的效应

对称場的基态稳定能 $\alpha\Delta$ (表 2) 随 Δ 值的增加而增加 (例如, $\Delta(NH_3)$ 比 $\Delta(H_2O)$ 大)。在过渡金属离子的水溶液中, H_2O 配位体很容易为 NH_3 配位体所替代, 形成絡合胺。

在碱硅酸盐玻璃中, 与碱金属离子結合的 O^{2-} 离子极化较弱, 优先被着色离子所吸引, 因而使有效离子电荷 q 及稳定能增加。与两价金属离子 (如 Mg^{2+} , Ca^{2+}) 相結合的 O^{2-} 离子, 极化较强。只要玻璃中有碱金属离子存在, 它就不为着色离子所吸引。結果, 在有碱金属离子存在时, 碱土金属氧化物对顏色并没有影响。若没有碱金属离子, 则与碱土金属离子相結合的 O^{2-} 离子极化最少, 易为着色离子所吸引。在 $RO \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 型无碱玻璃中, 碱土金属离子 R^{2+} 对吸收带的位置有相当影响, 因而, 碱金属在玻璃結構中的分布不可能是杂乱无章的, 相反, 它們可能优先集中在着色中心的周圍, 使着色离子有較大的稳定能。将少量 $NaCl$ 加入鋁硼酸盐玻璃中, 由于同样的原因, 卤离子将优先取代 O^{2-} 离子。

碱金属离子与圍繞其周圍并屏蔽其電場的 O^{2-} 离子形成差不多純粹的共价鍵。可能集中在着色中心四周的碱金属离子的正電場不会完全被 O^{2-} 离子所屏蔽。結果, O^{2-} 离子作用在着色离子上的有效电荷 q 便会下降。碱金属离子的半徑愈大, 則屏蔽愈不完全, 因而有效电荷愈小。以 Na^{+} 代 Li^{+} , 或以 K^{+} 代 Na^{+} , 場能 Δ 将会下降。至于 D 态离子 Δ 的变化为什么比 F 态离子大得多, 目前还不清楚。

总 結

(1) 吸 收 带

含有 Ti^{3+} 、 V^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 等 $3d$ 軌道部分填充的离子的玻璃光譜的研究表明, 这些离子在光譜的可見区或可見区附近有吸收带, 这是它們使玻璃着色的原因。 S 态离子 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 沒有軌道动量, 不显示出强烈的吸收带, 这些离子实际上是无色的。 D 态离子 Ti^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Fe^{2+} 及 Cu^{2+} 显示出一条寬闊的吸收带。而 F 态离子 V^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{2+} 及 Ni^{2+} 則显示出两条以上吸收带。

(2) 顏 色 的 起 因

$3d$ 軌道部分填充离子的光譜基态在玻璃中为周圍氧离子的電場分裂而造成不同的能級。吸收带是由于 $3d$ 电子从低能級到高能級的跃迁而引起的。吸收带的数目同位置主要决定于离子的光譜基态及周圍電場的对称性和强度。

(3) 能 級 的 标 定

同 Ti^{3+} 、 V^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 及 Cu^{2+} 等离子在玻璃中的光吸收带相对应的能級已經标出。凡是可能的地方, 吸收带的数目同位置都已能相当精确地从理論上加以估計。 V^{3+} 离子表现出两条新的吸收带, 这在其他六配位絡合物中还没有报道过。

(4) O^{2-} 八面体的場能同玻璃成分的关系

根据观察到的吸收带的相当的能級計算了 O^{2-} 八面体的場能 Δ 。 O^{2-} 离子在玻璃中的場能 Δ 一般比在含水晶体中的水偶极子小。 Δ 值随 O^{2-} 离子极化度增加而增加, 因而使吸收带向短波移动。

(5) 配 位 状 态

除 Co^{2+} 及 Ni^{2+} 离子外, 其他着色离子在碱硅酸盐及鋁硼磷酸盐玻璃中均处于八面体配位状态。在 Na_2O 含量約 20% 或更少的玻璃中, Co^{2+} 及 Ni^{2+} 也处于六配位状态。六配位 Co^{2+} 的稳定能随碱含量的增加而下降, 而当 Na_2O 含量超过 20% 左右时, 即轉变为四面体配位。在硅酸盐玻璃中, Co^{2+} 或 Ni^{2+} 都处于四配位状态。 (下轉第 17 頁)

水对玻璃的侵蚀反应

M. A. Rana, R. W. Douglas

摩萊 (Morey, G. W.)^[1] 在关于玻璃的化学稳定性的論著中,曾明确地将玻璃-水系統的平衡問題同水对玻璃的侵蚀速率問題加以区别。他强调指出:有关这方面的测定,絕不能简单地理解为测定玻璃在水中的溶解度;相反的,水对玻璃的侵蚀过程是非常复杂的,其中包括水向玻璃渗透,然后引起复杂硅酸盐的分解,最后生成与玻璃原組成完全不同的許多新物质。不过,具有实用意义的是水对玻璃侵蚀的速率問題,而不是玻璃-水系統最后达到平衡的結果問題。为此,人們对前者提出了許多不同的測定方法。但是,要了解控制侵蚀速率的机理,就必须严格选择精确的試驗方法与条件。本文将在这方面作些介紹。

水对典型鈉鈣硅玻璃的侵蚀速率与時間的平方根成比例^[2],因而它倾向于說明是一个扩散作用的控制的过程^[3]。将这一类玻璃对水反应的活化能同鈉离子在玻璃內扩散的活化能加以比較,所得到的数值几乎是一致的。道格拉斯与埃沙德 (Douglas & Isard)^[4] 曾根据鈉离子在玻璃中的扩散及与此有密切关系的玻璃电导率,分别导出用水移取鈉离子的数量的理論方程式。試驗結果与理論的差数小于2。可是,对鈉离子被鉀离子取代的玻璃来讲,根据各种文献所提供的数据^[5],均說明上述理論尚无法解釋水对鉀鈣硅玻璃的反应。

許多事实說明,仅仅根据鈉离子的扩散来解釋水对玻璃的侵蚀速率是不妥当的。从已发表的論文中^[6]也可以看出,在鈉离子从玻璃中被水移去的同时,有一部分二氧化硅也会被移去。因此,欲探求侵蚀的机理,必須对玻璃的水浸出物进行全面的分析,同时,也必須对温度及侵蚀液的純度严格加以控制。最單純的侵蚀液就是加热到試驗温度后由蒸汽凝結的水。根据这一点,比提 (Beattie)^[7] 設計的回流浸出器是最符合要求的。本文所用的試驗設備就是根据比提的設計而加以改进的。它能够在不同試驗温度下和連續浸出時間中,抽取小量浸出液对浸出物进行全面分析。

試驗方法

水浸出器

水浸出器的单元結構見图1,其中的零件除金属外都是用派来克司玻璃制成的。磨砂接口处用聚四氟乙烯 (P. T. F. E.) 薄膜衬里。这种浸出器的工作情况基本上与索氏 (Soxhlet) 回流浸出器相同。水

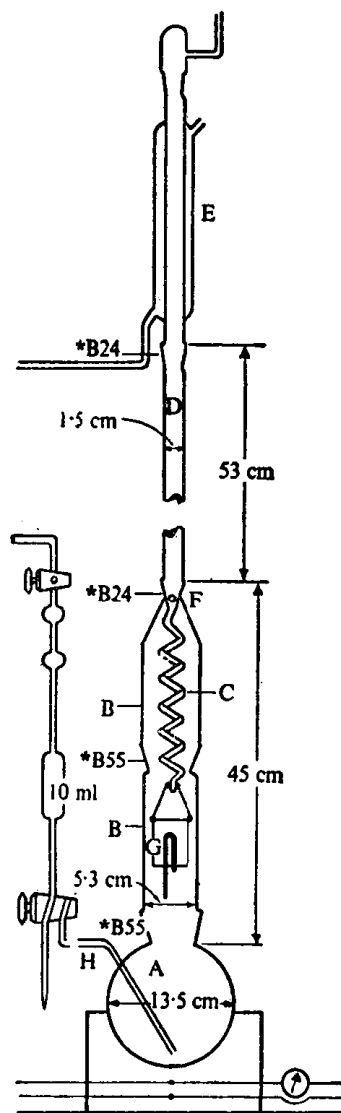


图1 水浸出器单元結構图

在 A 处(广口铜烧瓶, 里面鍍銀)被煮沸, 其蒸汽上升至玻璃管 B , 从 F 孔进入长玻璃管 D , 在水冷凝器 E 处被冷凝后回流至螺旋管 C 而被反向上升的蒸汽加热达到接近 A 处水的沸点温度, 然后滴入 G (可悬挂銀制的虹吸容器)。 G 中可安放玻璃试样与回流的水接触, 当水达到一定高度时, 便能自动地被虹吸管排入 A 。作用連續反复进行。 G 与 A 的温度差可以維持在 0.5°C 以内。

水浸出器的成套装置见图 2。浸出器 A 的試驗温度可通过改变水蒸汽压来控制。实际温度可由測得的蒸汽压换算求出。蒸汽压的控制设备是自动的(见图 2 的右方)。抽气机 (P) 的工作性能是由两个漏气装置所控制, 一个是可調节的永久漏气机构 (PL) , 另一个是自动漏气装置 (L) , 这个装置上面装有回返活塞 (S) 及电磁铁 (m) 。自动漏气装置的电器部分与气压計 (M) 上面的接触点 (C') 及可升降的水銀儲器 (C) 接通。升降 C 至一定高度可以預先拟定仪器内部的蒸汽压(即对应的浸出温度)。它等于大气压(mm Hg)减去 C 处水銀液面至 C' 的高度(mm Hg)。当仪器内部的蒸汽压小于預定的数值时, M 处的水銀便上升与 C' 接触, 使之与 L 的电路接通, 回返活塞 (S) 被电磁铁 (m) 吸引而开启, 因而发生漏气。結果, 仪器内部蒸汽压上升, C' 处水銀下降, 电路中断, 活塞 (S) 閉合。自动回返活塞的灵敏度, 可通过調整永久漏气机构 (PL) 使之在 $\pm 5\text{mm Hg}$ 压力范围内自动开閉。这样所引起的温度差, 在 60°C 时約为 $\pm 0.6^{\circ}\text{C}$, 在 100°C 时約为 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 。图中, (V) 是緩冲瓶, (T) 是 CO_2 吸收器, 后者在作浸出液

电导测定时使用, 一般可省去。

浸出器 A 的加热部分(见图 2 下方)由电炉 (K) 、調压变压器 (R) 及串联的安培表組成。通过調整 R 改变加热速度就可以使 A 中的回流速度达到恒值。

浸出器的取样部分见图 2 的左方。将水流抽气器 (WP) 开启, 并調节两个漏气活塞 (L') , 使气压表 (M) 的气压約比浸出系統的蒸汽压低 $30\sim 40\text{ mm Hg}$ 。这样, 当三通活塞与 A 接通时, 浸出液便能按所需的量被自动地吸入吸管 (X) 。

浸出試驗

取三份 520 毫升不含鈉鉀的蒸餾水(用金属器皿蒸餾——譯者注), 分別倒入三个燒瓶 (A) 中(其中一个用作空白測定)。接通电源, 使电热炉 (K) 、抽气机 (P) 及自动漏气装置 (L) 开始工作, 并于冷凝器 (E) 中通入冷水。浸出系統内部預定的蒸汽压及取样部分的气压, 均按上节所述的調节方法事前准备好。調节永久漏气机构 (PL) , 使自动漏气装置 (L) 达到性能的要求。但整个系統的其他部分不得漏气。

調节 R , 使浸出器 A 的回流速度达到恒值。当整个系統的工作情况都达到正常后, 将燒瓶 A 上部的装置 B 拉开, 迅速将玻璃试样(放入前, 顆粒状玻璃试样装于 80 目銀絲袋中, 棒状玻璃试样置于銀絲网上面)移入銀制的虹吸容器 (G) 中, 并再装好。待回流恢复后計算浸出時間。

在每个浸出試驗过程中, 可从各个燒瓶 (A) 中

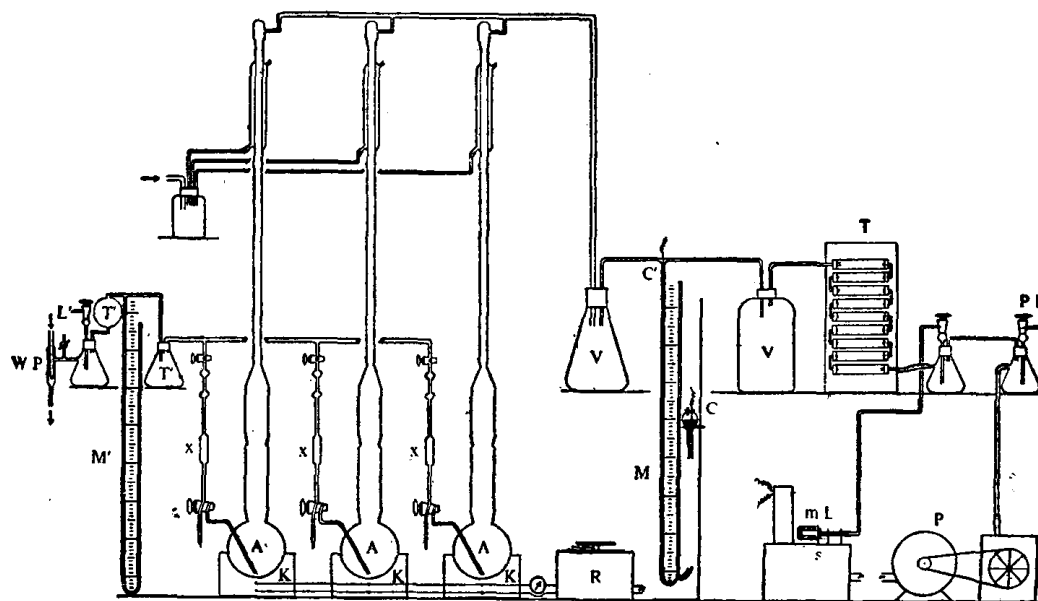


图 2 水浸出器装置

抽取 10 毫升浸出液 6~10 次,进行碱金属及硅的分析。計算浸出量时应将以前抽取液样的累积容积除外。浸出完毕后,浸出液的总容积(减去抽取液样)不应有显著的减少。液样用聚乙烯瓶装貯,吸管及浸出器于使用后必須用水充分洗滌。

玻璃試样

被研究的玻璃試样共有两个系列(分子 %):

S_1	85	SiO_2	15	Na_2O	0	CaO
S_2	80	SiO_2	15	Na_2O	5	CaO
S_3	75	SiO_2	15	Na_2O	10	CaO
S_4	70	SiO_2	15	Na_2O	15	CaO
P_1	85	SiO_2	15	K_2O	0	CaO
P_2	80	SiO_2	15	K_2O	5	CaO
P_3	75	SiO_2	15	K_2O	10	CaO
P_4	70	SiO_2	15	K_2O	15	CaO

熔制玻璃的原料都是純度很高的,其中石英砂曾經在恒沸 HCl (20% HCl ——譯者注)中煮沸 8 小时并用蒸餾水洗滌后在 120°C 干燥的。每次熔制所需的配料約 700 克。玻璃用鉛-鎢(1%)坩堝在馬弗式煤氣爐中进行熔制。爐温为 $1450 \pm 20^\circ\text{C}$ 。熔化時間共 13 小时(中間适当进行攪拌)。圓片玻璃在鋼模中澆鑄,玻璃棒則用白金圈浸入玻璃液中垂直向上拉制而成。

測試用的玻璃棒的直徑約为 0.3 厘米,長約为 3 厘米。顆粒玻璃試样的制备,是将玻璃放在瓷鉢中敲碎后,取能通过 25 号 (0.625 厘米) 而留于 36 号 (0.421 厘米) 标准篩的玻璃顆粒而得。将所得玻璃顆粒置于 120°C 干燥后装入称瓶,放入 CaCl_2 干燥器中。称取測定試样(1~4 克,視玻璃成分及浸出温度而定)前,尚須将玻璃顆粒用四氯化碳洗滌,以去除粉末,并在 120°C 电烘箱中干燥 2 小时。

浸出液的化学分析

碱金属的測定

Na_2O 与 K_2O 用 EEL 火焰光度計 (A 型) 进行測定。标准曲線是用高純度碱金属的碳酸盐与氯化物配成的已知濃度的溶液求得的。图 3 及图 4 分别表示含一定 Na_2O 与 K_2O 濃度(毫克/升,原文用 p. p. m.——譯者注)的溶液与火焰光度計讀数之間的綫性关系。

曾經研究过 CaO 对測定 Na_2O 与 K_2O 的干扰。当加入的 CaO 的濃度与碱金属的氧化物相等时,它对 K_2O 的測定影响极微,但却会使 Na_2O 的測定显

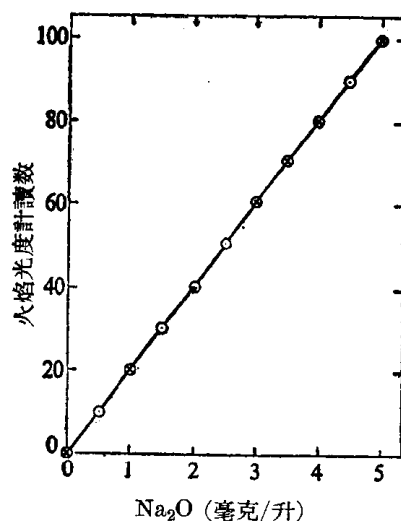


图 3 Na_2O 的标准曲線

○ Na_2O 按 NaCl 求出
× Na_2O 按 Na_2CO_3 求出

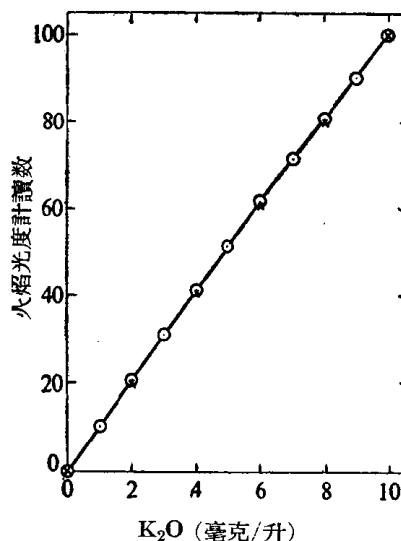


图 4 K_2O 的标准曲線

○ K_2O 按 KCl 求出
× K_2O 按 K_2CO_3 求出

出偏高的結果。不过, CaO 在浸出液中永远不会超过 Na_2O 的含量,因此,它的干扰作用也不会超过 +5%。

SiO_2 的測定

測定原理的依据是可溶性硅酸能与鉬酸鉍形成黃色硅鉬酸絡合物。后者被 Na_2SO_3 还原为鉬藍溶液,其色澤深度可用分光光度計在 700 毫微米波长处(吸收峰位置見图 5)測出其透光率,然后同用已知 SiO_2 含量的溶液求出的标准曲線进行比较。

試剂

1. 标准硅溶液 (1 毫升 = 0.08 毫克 SiO_2): 准

确称取 0.0800 克粉状純石英, 放入鉑坩堝中并与 1.0 克 Na_2CO_3 調和。在 950°C 加热几个小时, 至石英完全熔化为止。冷却后用热水溶解并配成 1 升溶液。

2. NaOH (1-N)。
3. 醋酸(10%)。
4. 鉬酸鉍(10%)。
5. Na_2SO_3 (飽和溶液)。

以上溶液都是用新鮮蒸餾水配制的, 裝于聚乙烯瓶中。

測定方法 取 2 毫升浸出液試样置于鉑蒸发皿中, 加入 3 毫升水及 3 毫升 NaOH (1-N), 并在水浴上加热 1 分钟。从水浴移开后, 加入 10 毫升水、4.5 毫升醋酸(10%)及 5 毫升鉬酸鉍(10%)。盖上表面皿再在水浴上繼續加热, 經 10 分钟后添加 2 毫升 Na_2SO_3 (飽和)。除去表面皿, 繼續再加热 5 分钟, 然后放置于流动冷水中冷却, 并将溶液体积調整为 25 毫升。大約經過 20 分钟后, 用分光光度計測定所得的藍色溶液在 700 毫微米波长处的透光率($T\%$)。将所得結果与硅的标准曲綫进行比较(比色杯厚度为 2 厘米, 用水作空白試驗。若試样硅含量太高或太低, 可增减杯的厚度), 并計算出浸出液中的 SiO_2 含量。

硅的标准曲綫 采用下列体积的硅标准溶液, 分別代替上述測定方法中的浸出液試样, 并用同法求出它們的透光率($T\%$): 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 (毫升)。按調整为 25 毫升比色溶液的体积計

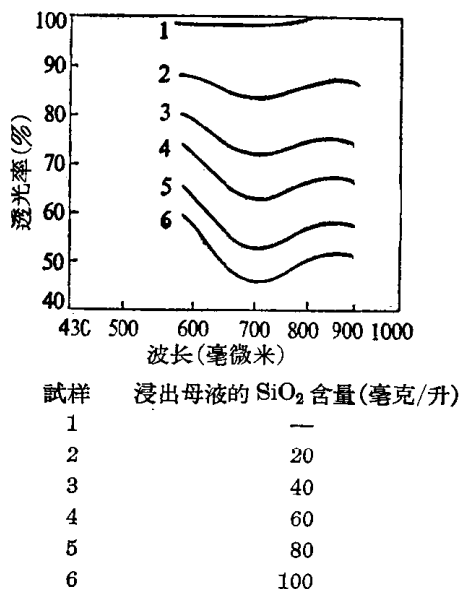


图 5 含 SiO_2 鉬藍溶液的光譜透光曲綫

算, 它們的含硅濃度分別为: 0, 1.6, 3.2, 4.8, 6.4, 8.0 (SiO_2 毫克/升)。若測定方法中所用的試样体积为 2 毫升, 則它們分別相当于浸出母液中含硅濃度: 0, 20, 40, 60, 80, 100 (SiO_2 毫克/升)。如此繪出的硅标准曲綫* 見图 5。

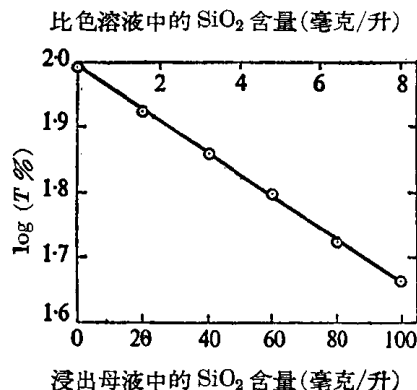


图 6 SiO_2 的标准曲綫

CaO 的測定

在低温及短時間浸出試驗过程中, 鈣的浸出量并不显著, 因而引起測定的困难。为此, 本試驗仅对玻璃顆粒在 84°C 下經长期水回流侵蝕后, 进行了浸出液中鈣的測定。測定时, 将浸出液全部从燒瓶中移出, 代入同体积同温度的水, 繼續进行試驗。分析方法采用 EDTA 絡合滴定, 紫脲酸鉍作指示剂, 溶液的 $\text{pH} > 10$ 。

试剂 1. 标准 CaCl_2 溶液(1 毫升 $\equiv$ 0.28 毫克 CaO): 准确称取 0.5000 克在 110°C 干燥的純 CaCO_3 , 移入燒杯后加入 50 毫升水及 10 毫升 HCl (1:3)。待反应完全后配成 1 升溶液。

2. 紫脲酸鉍指示剂: 0.02 克, 与 10 克 NaCl 研和。

3. NaOH (5-N)

4. EDTA 溶液: 0.75 克, 用水配成 1 升溶液。

校正 准确量取 25 毫升标准 CaCl_2 溶液, 加入 1 毫升 NaOH (5-N) 及 0.1 克紫脲酸鉍指示剂。用新配制的 EDTA 溶液滴定至发生藍色为止。这个顏色应与不含 CaCl_2 而含有其他試剂的空白溶液于加入 1 滴 EDTA 后的顏色一致。

* 作者用 $\log T(\%)$ 繪制的标准曲綫与一般用消光度(α)繪制的曲綫的区别在于: $\alpha = 2 - \log T(\%)$, 因此所得曲綫的方向不同, 但原理並沒有差別。从測得的 $\log T(\%)$ 可在曲綫上求出对应的浸出母液的含硅濃度, 后者乘浸出母液的总升数(約 0.5) 并除以玻璃試样的克数, 即得每克玻璃顆粒的浸出量(SiO_2 毫克/每克玻璃)——譯者注

1 毫升 EDTA $\equiv (25 \times 0.28) \div$ 滴定消耗 EDTA 毫升数 (毫克 CaO)。

测定方法 取 100 毫升浸出液, 加入 2 毫升 NaOH (5-N) 及 0.1 克紫脲酸胺指示剂。用校正过的 EDTA 溶液滴定至上述蓝色为止。

試驗結果

浸出量与时间及温度的关系

从八种玻璃的浸出試驗結果中可以看出, 水对玻璃的侵蚀反应可以分为两个阶段。若侵蚀的时间很短, 则被水移去的玻璃组分的量 (Q) 同时间的平方根 ($\sqrt{t}$) 成正比 (第一机理过程); 若侵蚀的时间很长, 则移去的量 (Q) 同时间 (t) 成正比 (第二机理过程)。

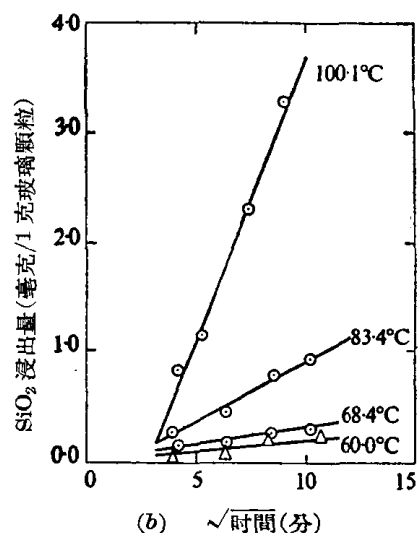
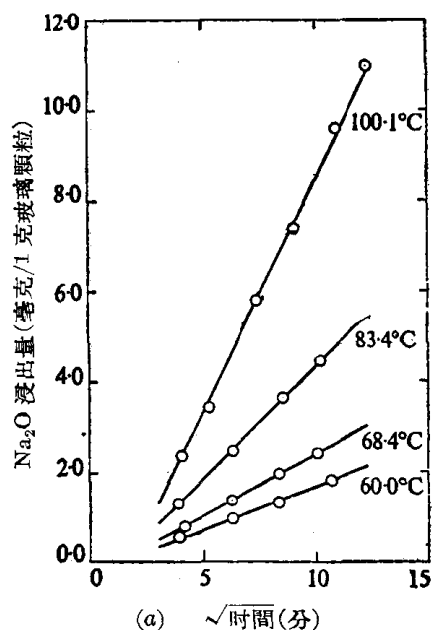


图 7a, b S_1 玻璃颗粒的短时间浸出结果

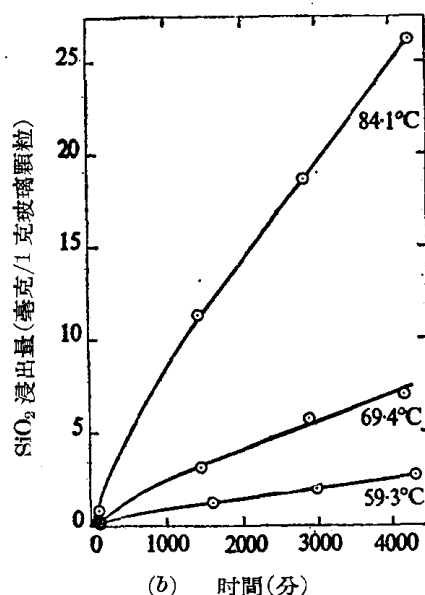
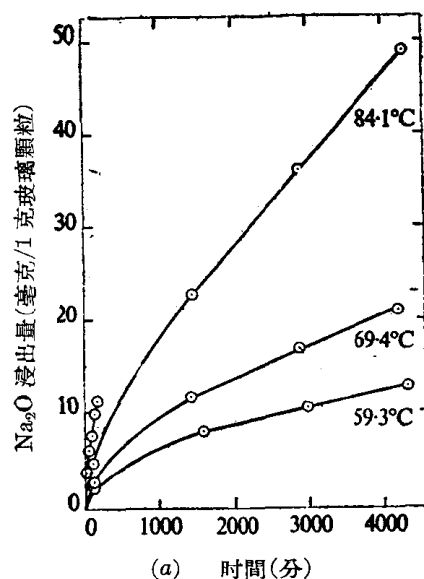


图 8a, b S_1 玻璃颗粒的长时间浸出结果

程)。图 7~12 选取稳定性较差 (S_1) 及最好 (S_3) 的两种玻璃的浸出结果, 作为上述结论的例证。

从第一机理过程转变为第二机理过程所需的时间随玻璃成分的不同而异, 并随浸出温度的提高而缩短。这种时间间隔, 对稳定性最差的 P_1 玻璃, 在 50°C 时只有 9 分钟; 而稳定性最好的 S_3 玻璃, 在 84°C 时为 1600 分钟, 在 60°C 时则超过 4000 分钟。

从图 7 和图 10 可以看出, S_1 及 S_3 玻璃中的 Na_2O 与 SiO_2 在 60~100°C 的最初 150 分钟内被水浸出的量都与 $\sqrt{t}$ 成正比。这种平行现象在第二机理过程 (t 成正比) 也同样突出 (图 8~9, 11~12)。

对 CaO 的浸出测定只在第二机理过程中进行。

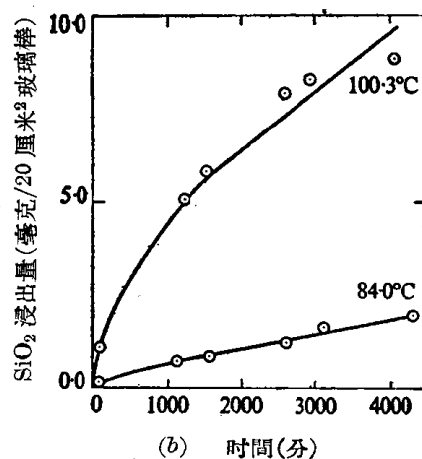
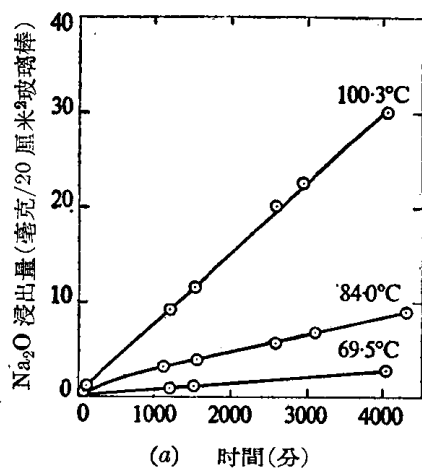


图 9a, b S_1 玻璃棒的长时间浸出结果

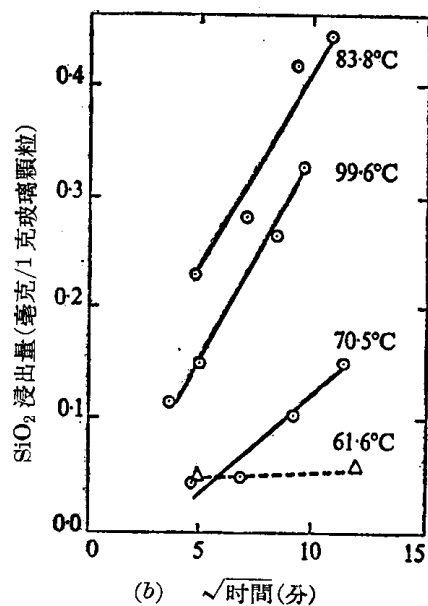
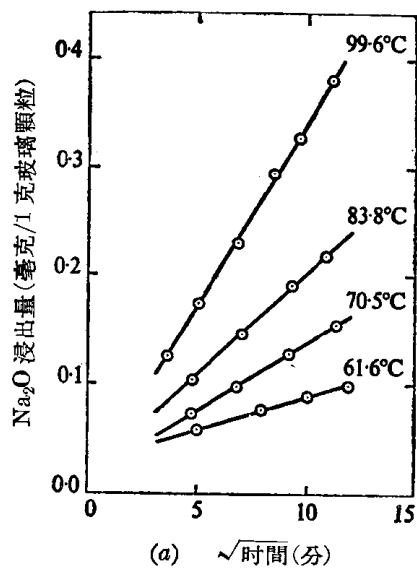


图 10a, b S_3 玻璃颗粒的短时间浸出结果

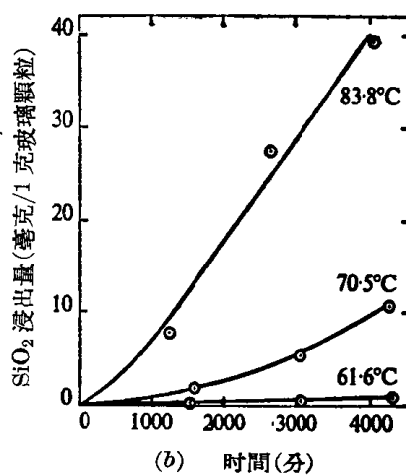
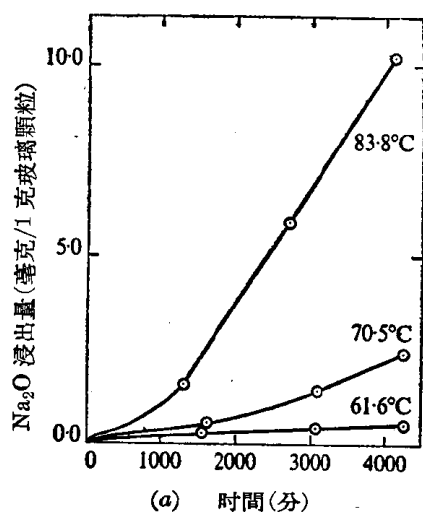


图 11a, b S_3 玻璃颗粒的长时间浸出结果

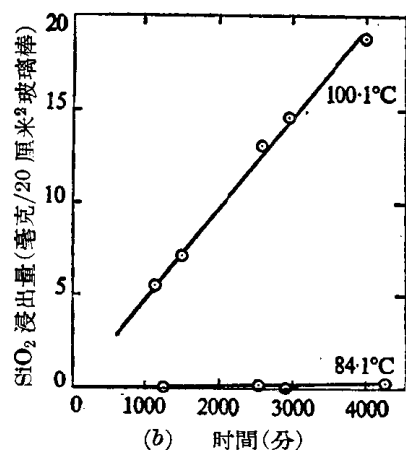
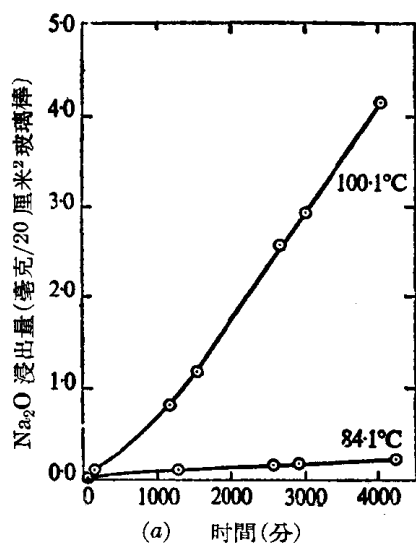


图 12a, b S_3 玻璃棒的长时间浸出结果

它的浸出量(Q),同 Na_2O 及 SiO_2 一样,也与时间(t)成正比。

初步结论认为在水侵蚀玻璃的两个过程中, Na_2O 与 SiO_2 都被浸释出来,它们的浸出量(Q)同时时间(t)的关系都属同一类型,因此,第一机理过程可用下列方程式表示:

$$Q = a + K\sqrt{t}$$

$$\frac{dQ}{d\sqrt{t}} = K$$

第二机理过程可用下列方程式表示:

$$Q = b + ct$$

$$\frac{dQ}{dt} = c$$

式中, K 与 c 分别代表两个过程的反应速率(曲线斜率)。

颗粒状与棒状玻璃在浸出
速率上的差别

本试验所用的玻璃颗粒是经过严格选取的,因

此,它的每 1 克的表面积误差在 $\pm 5\%$ 范围内应认为是恒定的。可是,比较 1 克玻璃颗粒与表面积为 20 厘米² 玻璃棒的浸出率 (Q/t),却发现由此得到 1 克玻璃颗粒的显然面积随玻璃成分的不同而不同。表 1 说明在 84°C 进行第二机理过程的结果及其计算。

表 1 玻璃颗粒的显然表面积

玻璃	碱金属氧化物的浸出率 (Q/t)		1 克玻璃颗粒的显然表面积 (厘米 ² /克 ⁻¹)
	1 克玻璃颗粒	20 厘米 ² 玻璃棒	
S_1	0.00910	0.00230	79
S_2	0.00121	0.000145	170
S_3	0.00310	0.000116	267
S_4	0.00562	0.000900	142
P_1	0.410	0.155	52
P_2	0.0141	0.0045	62
P_3	0.00565	0.0029	38
P_4	0.0119	0.0047	50

对化学稳定性较差的钾玻璃 (P) 来说, 1 克玻璃颗粒的显然表面积 (38~62 厘米²) 与学者们^[5] 用其他方法计算所得的面积没有大的偏差。有趣的是, 钠玻璃 (S) 的这种偏差是随玻璃棒中 Na_2O 的浸出速率的提高而减小。这说明对化学稳定性较好的玻璃, 侵蚀作用很不容易从表面深入内部, 同时, 玻璃棒的表面由于 Na_2O 在成型过程的挥发, 其表面的钠离子浓度应比玻璃颗粒低。

玻璃成分与浸出速率

第一机理过程 图 13~14 汇总了四种钠玻璃

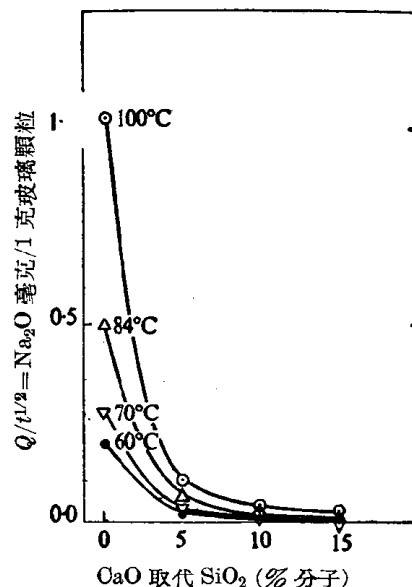


图 13 钠玻璃的成分与化学稳定性的关系(第一机理过程)

在第一过程中的浸出速率。除却 S_4 玻璃在 100°C 时对 SiO_2 的浸出量似有疑問外,所有玻璃都随 CaO 取代 SiO_2 的量增加,而对水的活动性却随之减少。

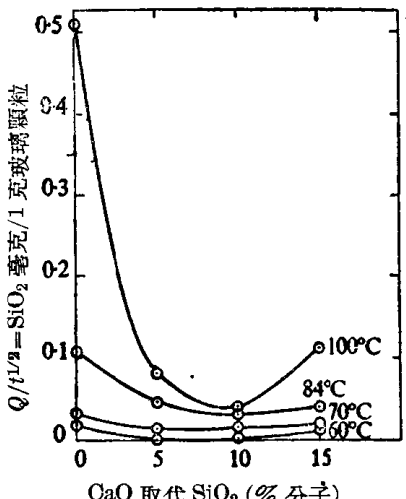


图 14 鈉玻璃的成分与化学稳定性的关系(第一机理过程)

第二机理过程 图 15~16 汇总了四种鈉玻璃及四种鉀玻璃在第二过程中的浸出速率(84°C)。可以看出,玻璃的成分对第一及第二机理过程的浸出速率的影响极不相同,因此,玻璃的化学稳定性往往随試驗的时间及温度而有差别。必須指出,当 CaO 含量为 5~10% (分子) 时,玻璃在第二过程中都会出現浸出速率的最低点,因此,在測定稳定性較高的工业玻璃时,必須提高試驗温度或延长浸出時間,不然就很难得到明显的結果。

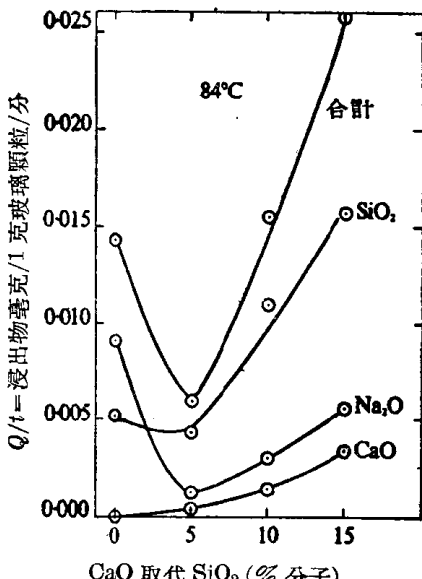


图 15 鈉玻璃的成分与化学稳定性的关系(第二机理过程)

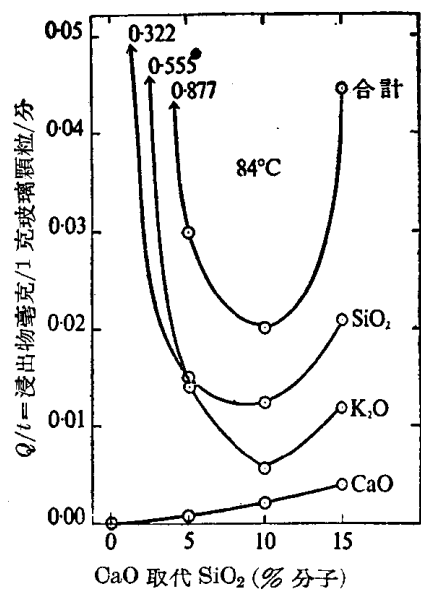


图 16 鉀玻璃的成分与化学稳定性的关系(第二机理过程)

浸出物的成分比率

第一机理过程 在这个过程中,浸出物中 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 的比值随温度及玻璃成分中的 CaO 含量提高而有所提高(表 2)。在低温时,这个比值大大小于玻璃的原比值。这說明 Na_2O 的浸出仍然是主要反应。

表 2 浸出物中 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 的比值(玻璃颗粒)(第一机理过程)

玻璃	浸出物中 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 的分子比			玻璃中 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 的分子比
	60°C	70°C	84°C	
S_1	0.07	0.15	0.20	5.7
S_2	0.25	0.25	0.50	5.3
S_3	0.75	0.90	2.20	5.0
S_4	2.70	2.30	4.50	4.7

第二机理过程 在这个过程中,浸出物中 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 或 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ 的比值也是随玻璃成分中的 CaO 含量提高而提高,但是温度的影响却很小(浸出時間 2000~4000 分钟)。当 CaO 含量达 10~15% (分子) 时,这个比值几乎与玻璃成分中原有的比值一致,而不随浸出温度的改变而改变(表 3~4)。

在第二机理过程中,仅对 84°C 的浸出試驗进行 CaO 的測定。在試驗誤差可能範圍內,表 5 所提供的浸出物中, SiO_2/CaO 的比值基本上与所有玻

玻璃成分中原有的比值是一致的。这似乎说明, CaO 的浸出是与 SiO₂ 的网络结构遭到破坏同时发生的^[8]。

表3 浸出物中 SiO₂/Na₂O 的比值
(第二机理过程)

玻璃	温度(°C)	浸出物中 SiO ₂ /Na ₂ O 的分子比		玻璃中 SiO ₂ /Na ₂ O 的分子比
		玻璃棒	玻璃颗粒	
S ₁	60°	—	0.14	5.7
	70°	—	0.33	
	84°	0.23	0.54	
	100°	0.40	—	
S ₂	60°	—	0.6	5.3
	70°	—	1.3	
	84°	1.0	2.8	
	100°	1.4	—	
S ₃	60°	—	—	5.0
	70°	—	4.0	
	84°	—	4.5	
	100°	5.1	—	
S ₄	60°	—	4.7	4.7
	70°	—	4.0	
	84°	4.8	3.8	
	100°	4.8	—	

表4 浸出物中 SiO₂/K₂O 的比值
(第二机理过程)

玻璃	温度(°C)	浸出物中 SiO ₂ /K ₂ O 的分子比		玻璃中 SiO ₂ /K ₂ O 的分子比
		玻璃棒	玻璃颗粒	
P ₁	60°	—	0.30	5.7
	70°	0.25	—	
	84°	0.64	0.66	
	100°	1.20	—	
P ₂	60°	—	0.90	5.3
	70°	0.8	—	
	84°	1.4	1.1	
	100°	2.4	—	
P ₃	60°	—	4.0	5.0
	70°	4.5	4.0	
	84°	4.5	4.0	
	100°	4.5	—	
P ₄	60°	—	4.0	4.7
	70°	—	4.0	
	84°	4.2	4.0	
	100°	4.2	—	

表5 浸出物中 SiO₂/CaO 的比值(84°C)
(第二机理过程)

玻 璃	SiO ₂ /CaO 的分子比	
	浸 出 物	玻 璃 中
S ₂	11.4	16
S ₃	6.7	7.5
S ₄	4.2	4.7
P ₂	19.4	16
P ₃	7.0	7.5
P ₄	5.5	4.7

浸出后的玻璃棒外观

浸出后的玻璃棒外观符合于表3~4所列的结果。例如,在84°C与100°C的浸出物中, S₁玻璃中的SiO₂/Na₂O 比值分别为0.23及0.40,而与玻璃中的比值(5.7)相差很大,因此,浸出后,它的表面出现水化二氧化硅层。这种水化层在干燥后会发生脱片。P₂玻璃与S₁玻璃相似。S₂玻璃也应与S₁相似。玻璃含CaO量达10~15%(P₃, P₄, S₃, S₄)时,由于上述比值在浸出物及玻璃中几乎是一致的,所以它们的玻璃棒于浸出后仍保持原有的光泽与透明性。

P₁玻璃棒经高温及长时间浸出后,所有K₂O都被抽去,剩下一个大小与原棒相同而具有脆性的半透明石英骨架。干燥后,这个石英骨架便变为不透明的。化学分析表明,它是极纯的SiO₂。经偏光、红外透光、X光及电子显微研究,都倾向于说明它的结构近似于硅胶而不同于熔融石英或结晶石英。热处理的结果表明,它与高硅氧玻璃也不同。种种现象都说明,它是一种玻璃-水系统达到平衡后重复沉积的二氧化硅骨架。这与摩莱^[1]的见解是一致的*。

* 王与托利(Wang & Tooley)^[9]分别用玻璃浸出液、人工仿制玻璃浸出液及纯水对Na₂O 14%、CaO 12%、SiO₂ 74%玻璃进行过侵蚀研究。他们发现,前两种溶液所移取的Na₂O与SiO₂比纯水移取的多。他们还发现,用偏硅酸钠、偏硅酸及偏硅酸钙配成的人工仿制浸出液与同成分的玻璃浸出液对玻璃有相同的浸出速率。因此,水对玻璃的浸出物应为: Na₂SiO₃、H₂SiO₃及CaSiO₃。Na₂SiO₃对玻璃的侵蚀作用最强, H₂SiO₃最差。若依照摩莱的见解,这些浸出物于玻璃-水系统(在一定温度下)达到平衡后,一部分保留在水溶液中,大部分以新相固态物质从溶液中析出,形成所谓“脱片”。“脱片”是水对玻璃浸出反应的产物,当然与玻璃原组成是不同的。根据王与托利的结论,有理由认为,水对钠钙硅玻璃侵蚀的“脱片”产物,其成分应以SiO₂·XH₂O及CaSiO₃·XH₂O为主,而Na₂SiO₃则大部分保留在溶液中。必须指出,这些浸出物与“脱片”物都是可溶于碱。因此,用较浓的碱水侵蚀玻璃就不会产生“脱片”现象。随着浸出液的pH减低,“脱片”还要严重。这往往与空气中的CO₂溶入水中有关。起缓冲作用的弱酸性或弱碱性酸碱或盐类的溶液(pH为5~9)往往会加速玻璃的“脱片”作用,其原因之一就在于此——译者注