

玻璃化学

CHEMISTRY OF GLASSES

唐炳文 译

(英)A·保罗 著

刘时衡 审校



武汉工业大学出版社

玻璃化学

〔英〕A. 保罗 著

江苏工业学院图书馆
藏书章

武汉工业大学出版社

鄂新登字13号

内 容 简 介

本书介绍了玻璃中的相变、玻璃的化学稳定性、玻璃的氧化还原平衡、玻璃中的酸碱关系等内容是作者长期科研工作的独特成果,在国际上有相当的影响。原著者是用化学方法研究玻璃态物质结构、性质的权威。本书译成中文无疑对有关专业的大学生、研究生和科技人员有一定的参考价值。

责任编辑 材料室

Chemistry of Glasses

A · Paul

First published 1982 by Chapman and Hall Ltd

玻璃化学

唐炳文 译

刘时衡 校

武汉工业大学出版社出版(武汉市武昌珞珈路14号)

新华书店湖北发行所发行 各地新华书店经销

中南三〇九印刷厂印刷

开本850×1168mm 1/32 印张: 11 插页: 1 字数: 287千字

1992年3月第1版 1993年7月第2次印刷

印数1001—2000册 定价: 12.50元

ISBN 7-5629-0754-4/TQ·73

译者的话

A·保罗著的《玻璃化学》一书，所介绍的玻璃中的相转变、氧化-还原平衡和对颜色玻璃中颜色的分析等都是作者多年来科研成果和教学总结。所涉问题阐述精辟，分析透彻，有独特的见解，不少为其他同类书所鲜见，对进一步认识玻璃的结构、性质等大有裨益。

本书涉及到不少化学的、物理的基本理论和概念，我们虽作了很大努力，但限于水平，译文中不妥之处甚至错误在所难免，衷心希望读者批评指正。

参加本书翻译和整理的还有张日、高素芬、李均。

目 录

第一章 玻璃的形成	1
1.1 概述	1
1.2 玻璃的形成体	6
1.3 玻璃形成的原子假说	11
1.4 玻璃形成的动力学方法	15
参考文献	18
第二章 玻璃中的相转变	20
2.1 结晶	21
2.2 液-液相分离	35
2.3 微晶玻璃	50
参考文献	59
第三章 物理性质	61
3.1 玻璃的密度	61
3.2 玻璃熔体中各氧化物组成的偏摩尔体积	66
3.3 玻璃的折射率	74
3.4 玻璃的热膨胀性	81
3.5 玻璃的粘度	90
3.6 玻璃的表面张力	100
3.7 玻璃的电性质	106
参考文献	125
第四章 玻璃的化学稳定性	127
4.1 玻璃和水溶液的反应机理	127
4.2 影响玻璃化学稳定性测定的因素	134
4.3 玻璃组成的影响	138

4.4	溶液的 pH 对玻璃化学稳定性的影响	142
4.5	二氧化硅在水溶液中的溶解度	147
4.6	玻璃电极	166
	参考文献	174
	第五章 玻璃的氧化还原平衡	176
5.1	概述	176
5.2	活性校正	185
5.3	玻璃中的氧化还原反应	186
5.4	溶液中的氧化还原反应理论	200
	参考文献	206
	第六章 玻璃中的酸碱概念	207
6.1	概述	207
6.2	玻璃中的酸-碱关系	209
6.3	氧离子的活性	212
6.4	在玻璃中用作酸碱指示剂的过渡金属离子	218
6.5	玻璃中的氧化还原平衡	233
6.6	在玻璃中用作酸碱指示剂的具有 ns^2 构型的满壳层离子	235
6.7	在玻璃中用作酸碱指示剂的氧钒根离子	237
	参考文献	241
	第七章 颜色玻璃	242
7.1	原子结构和过渡金属的周期分类	242
7.2	过渡金属络合物中的化学键理论	243
7.3	键合理论在解释 d-d 吸收光谱中的应用	272
7.4	过渡金属离子的吸收光谱	278
7.5	电荷转移带	288
7.6	玻璃中的阴离子置换	297
7.7	感光玻璃	307
7.8	铜红宝石玻璃	313
7.9	颜色的测定、色图和三色激励值	320

第一章 玻璃的形成

1.1 概 述

玻璃一词通常用来表示冷却到坚硬状态而没有结晶的无机熔融物。它一般是指窗用和瓶罐器皿用的普通硅酸盐玻璃。事实上,已经制造了数百种其他的玻璃,它们具有各自的特性和化学组成,并且这些玻璃不一定都由无机材料组成。举两个由蔗糖制成的熟悉的玻璃制品例子,即棒糖和棉花糖,前一种呈硬块状,后一种则是柔性的纤维状。业已从化学组成完全不同的多种物质制成了玻璃,而且人们普遍认识到,玻璃的形成性质严格说来不是一个原子或分子的性质,而是一种聚合态的性质。因此,玻璃这个词是一种通称,人们应该说玻璃态物质而不说“玻璃”,正像我们说晶态物质、液态物质和气态物质等一样。

玻璃态物质的特征在于它们有着共同的不同于液体和结晶固体的某些界限分明的性质。X射线和电子衍射的研究表明,玻璃态物质缺乏构成的原子的远程有序排列。如图 1.1 所示,在原子排列上玻璃态物质类似于液体而不同于结晶固体,其中将一种假想的玻璃态物质的径向分布函数与相同组成的气态物质、液态物质和晶态物质的径向分布函数作了比较。

与晶体不同,玻璃没有固定熔点,并且不能在某一特定方向上裂开。与晶体一样,玻璃显示有弹性——一根玻璃纤维在手中几乎能对折弯曲,而当放开它时能回弹恢复到原状;与液态物质相同,玻璃态物质在剪切应力下能够流动,但这只有在剪切应

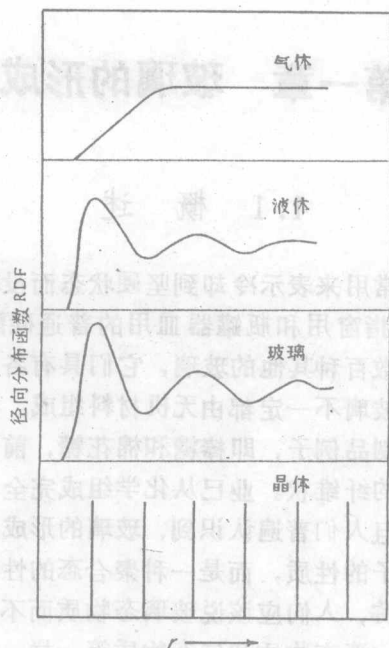


图1.1 一种玻璃的径向分布函数与气态、液
态和晶态物质径向分布函数的比较

力很高时，例如在维氏硬度试验中那样才能如此*。因此，我们看到，物质的玻璃态的一点儿特征的“短时”刚性和液态的一点儿“长时”流动性。玻璃体像液体一样，是各向同性的，在使用时，为了各种不同的目的，这个性质具有很大的价值。

通常，玻璃是将一种液体冷却至其凝固点以下而得到的，并且这已作为玻璃态定义中的一部分，然而我们在后面将会看到，

* 过去对这点有过普遍的误解，提出者的论点是陈旧的窗玻璃底部都比较厚，而随着时间的推移，放在水平支架上的玻璃管也越来越弯曲，但这种论点都已证明是有问题的。

将液体压缩也能得到玻璃。玻璃形成的经典解释是，当一种液体被冷却时，它的流度（粘度的倒数）减小，并且在其凝固点下某一温度时，流度几乎为零，此时，这种流体就变成了“刚硬的”。

晶体、液体和玻璃之间的关系可由图 1.2 所示的体积-温度曲线图说明。将一种液体从初态 A 冷却，它的体积将沿着 AB 线逐渐地减小。如果冷却速度慢，并且有晶核存在，则在凝固温度 T_f 下将出现结晶，其体积将从 B 突降到 C；然后，此固体的体积将随温度下降而沿 CD 线缩小。

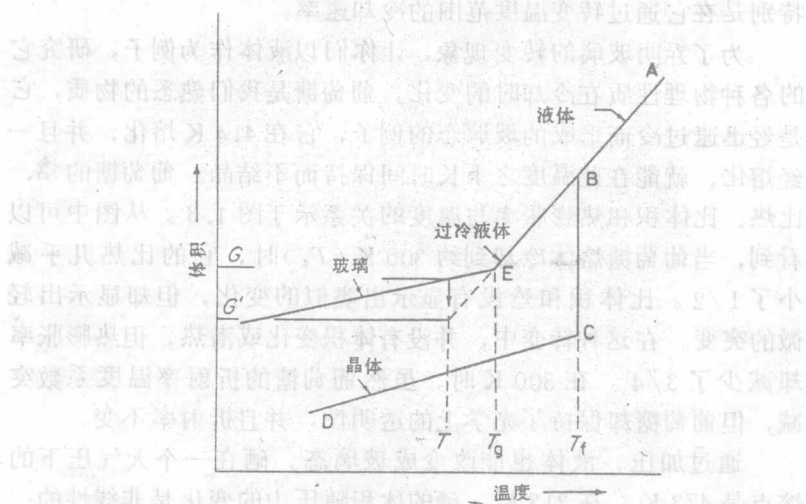


图1.2 玻璃、液体和固体之间的特性曲线

如果冷却速度极快，在温度 T_f 下就不出现结晶，而这一过冷液体的体积将沿 BE 减小，BE 是 AB 的延伸。在某一温度 T_g 下，此体积-温度图线的斜率发生显著的变化，并继续与结晶形成的收缩图线 CD 几乎平行。 T_g 称作为转变温度或玻璃转变温度。只在低于 T_g 温度时，过冷液体才成为玻璃。E 的位置，即与 T_g 对应的点，它随冷却速率的变化而变化，因此应称此转变温度为转变温度范围，而不是一个固定点。在 T_g 温度下，物质的粘

度很高, 约为 10^9 P。

如果玻璃的温度在略低于 T_g 的 T 处保持不变, 则体积 G 将不断地缓慢减小。最后, 按虚线达到 G' , 此虚线则是过冷液体收缩线BE平滑下降的延伸(冷却过度或许是一个更合适的词, 本书中将用这样一个词)*。在 T_g 附近, 玻璃的其他性质也随时间而变。使玻璃达到更稳定状态的过程称之为稳定化过程。在 T_g 温度以上, 没有观察到上述的与时间相关的性质。由于存在稳定化效应的结果, 玻璃的性质在一定程度上取决于它的冷却速率, 特别是在它通过转变温度范围的冷却速率。

为了弄明玻璃的转变现象, 让你们以液体作为例子, 研究它的各种物理性质在冷却时的变化。葡萄糖是我们熟悉的物质, 它是经迅速过冷而形成的玻璃态的例子, 它在414 K熔化, 并且一经熔化, 就能在此温度之下长时间保持而不结晶。葡萄糖的焓、比热、比体积和热膨胀率与温度的关系示于图1.3。从图中可以看到, 当葡萄糖熔体冷却到约300 K (T_g)时, 它的比热几乎减小了1/2。比体积和焓没有显示出类似的变化, 但却显示出轻微的突变。在这种转变中, 并没有体积变化或潜热, 但热膨胀率却减少了3/4。在300 K时, 虽然葡萄糖的折射率温度系数突减, 但葡萄糖却保持了光学上的透明性, 并且折射率不变。

通过加压, 液体也能改变成玻璃态。硒在一个大气压下的熔点是473 K。在313 K, 硒的体积随压力的变化是非线性的; 在11 kbar附近, 相应曲线上有一间断, 这与图1.2中的冷却线上E点相似。从曲线的斜率可以得知, 在11 kbar时, 压缩率约减小40%, 同热膨胀率的情形非常相似。在较高压力下, 液体的压缩率与其晶体的压缩率非常接近。压缩率突然减小的压力称为玻璃转变压力 p_g , 高于11 kbar压力时硒呈玻璃态。

从上面我们可看到, 现在我们可以给玻璃态下一个现象学上

* 为符合我国玻璃科技术语的标准译名, 以后仍用“过冷”一词。——译者

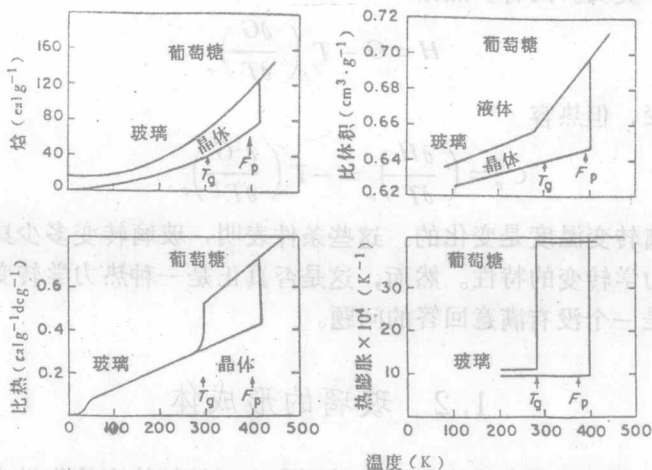


图 1.3 葡萄糖的焓、比热、比体积和热膨胀率与温度的关系

的而不是类别上的定义：玻璃是物质的一种状态，这种状态保持有液体的能量、体积和原子排列，但能量和体积随温度和压力的变化与晶体的此种变化在数量上类似。

从图 1.3 中可明显看到，在玻璃转变温度，液体和玻璃的自由能 G 对温度 T 和压力 p 的二阶导数（但不是自由能本身）是不同的，它们的一阶导数也是不同的。在图 1.3 中，由

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$$

给出了葡萄糖的比体积，在玻璃的转变温度是不变的，但热膨胀率

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \right)$$

和压缩率

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T$$

都有一突变。同样，热焓

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

也不变，但热容

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p$$

在玻璃转变温度是变化的。这些条件表明，玻璃转变多少具有二级热力学转变的特性。然而，这是否真正是一种热力学转变，至今还是一个没有满意回答的问题。

1.2 玻璃的形成体

一种物质形成玻璃的能力并不取决于任何特定的化学或物理性质。现在普遍一致的看法是只要冷却得足够快，几乎任何物质都能变成玻璃态，虽然实际上许多物质中杂有结晶。

绝大多数普通的液体，当它们是纯净的和以小滴形式存在时，都能在其自发结晶前过冷。表 1.1 是这方面的几个典型例子。

纯净液体的最大过冷度*

表 1.1

物 质	(T_m) 熔 点 (K)	(ΔT) 过冷度 (K)	$\Delta T / T_m$
水 银	234	77	0.33
锡	506	105	0.21
铂	2043	370	0.18
四氯化碳	250	50	0.20
苯	278	70	0.25

* 据 Staveleg^[14]。

表 1.1 中的液体在自发回到热力学上稳定的结晶形式以前，能在其熔化温度的 20 % 之内过冷。另一方面，有些液体则需要非常大的过冷度才能使其不结晶而最后变成玻璃，虽然不是一概如此，但这些形成玻璃的液体往往在其熔点是具有很高的粘度液体；不能形成玻璃的液体则有很低的粘度。一些典型的结果见表 1.2。

各种液体在其熔化点的粘度 表 1.2

物 质	熔化温度(°C)	粘度(P)
H ₂ O	0	0.02
LiCl	613	0.02
CdBr ₂	567	0.03
Na	98	0.01
Zn	420	0.03
Fe	1535	0.07
As ₂ O ₃	309	10 ⁶
B ₂ O ₃	405	10 ⁵
GeO ₂	1115	10 ⁷
SiO ₂	1710	10 ⁷
BeF ₂	540	10 ⁶

* 据 Mackenzie^[15]。

然而，在凝固点有高的粘度并非是玻璃形成的必要或充分的条件。图 1.4 表示了含水的蔗糖溶液在凝固点的粘度。在这个系统中，蔗糖含量不到 60 % (重量) 不形成玻璃。虽然含有 50 % (重量) 蔗糖溶液的粘度与含有约 80 % (重量) 蔗糖的粘度相同，但后者能形成玻璃，而前者却不能。

在 TeO₂—PbO 系统中，液相温度时的粘度低于 1 P，但它却形成了玻璃，而普通硅酸盐玻璃在液相温度时的粘度则为 10⁵ P。图 1.5 为 TeO₂—PbO 系统相图的一部分，其中，玻璃的形成

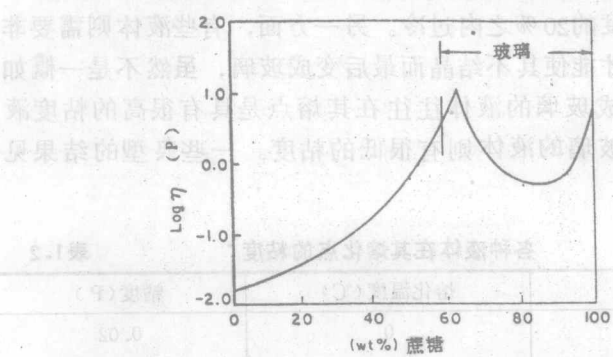


图1.4 蔗糖-水系统中在液相温度时的粘度

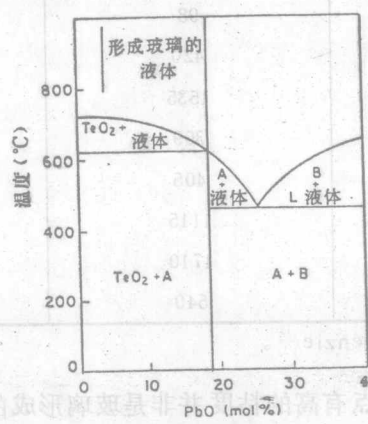


图1.5 显示玻璃形成区的 TeO_2 — PbO 系统的相图

设想的组成: $A - 4 \text{TeO}_2 \cdot \text{PbO}$
 $B - 3 \text{TeO}_2 \cdot 2 \text{PbO}$

的最终组成为 $4 \text{TeO}_2 \cdot \text{PbO}$ 。我们注意到, 在这一组成比例上, 初始结晶相也从 TeO_2 转变到 $4 \text{FeO}_2 \cdot \text{PbO}$ 。因此可以设想, 这种物质形成玻璃的能力, 多少同其必然难以从液体形成

TeO_2 晶体而较易形成 $4\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO}$ 有关。难以形成结晶可能是由于该熔体有高的粘度如表 1.2 所示和以一种典型的速率冷却时，为了能形成此种特定的晶体，原子的重新排列必须要达到一定的数量(构型熵的改变)。

1.2.1 玻璃形成元素

元素周期表中的全部元素，只有 V 族和 VI 族中的一些自身能形成玻璃。

磷：在大于 7 kbar 压力下，将白磷加热到 250°C 就可获得玻璃。也可能在 380°C 下，用汞作催化剂于一个真空的管子中加热白磷而制得玻璃。

氧：业有人已提出过，通过冷却液态氧的方法将氧制成玻璃态，但这是有争论的，因为这种物质可以是结晶氧的立方 γ -相。

硫和硒：利用各种环和链的平衡，硫和硒容易形成玻璃。

碲：曾有人假设，根据熔融碲固化时体积有不规则变化可以将碲形成玻璃，但这至今还没有得到确切的证实。

1.2.2 玻璃形成氧化物

B_2O_3 、 SiO_2 、 GeO_2 和 P_2O_5 它们本身易于形成玻璃，并且众所周知，它们是为其他多组份氧化物玻璃提供骨架的玻璃形成体。 As_2O_3 和 Sb_2O_3 在速冷时也形成玻璃。 TeO_2 、 SeO_2 、 WO_3 、 Bi_2O_3 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 和 V_2O_5 它们本身不能形成玻璃，但是它们中的每一个当和适量的第二种氧化物一起熔化时，就能形成玻璃。 TeO_2 如前面所讨论的那样，不能形成玻璃， PbO 也不是玻璃形成体，但是组成为 $\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO}$ 的熔体在冷却时将形成玻璃。图 1.6 表明元素周期表的一部分，其中圆圈内的元素表示单一的玻璃形成氧化物，而方框内的元素则表示第二种类型的氧化物，即 Rawson 所称的饰玻璃修体。

表 1.3 列出了一些简单二元系统内的玻璃形成区。

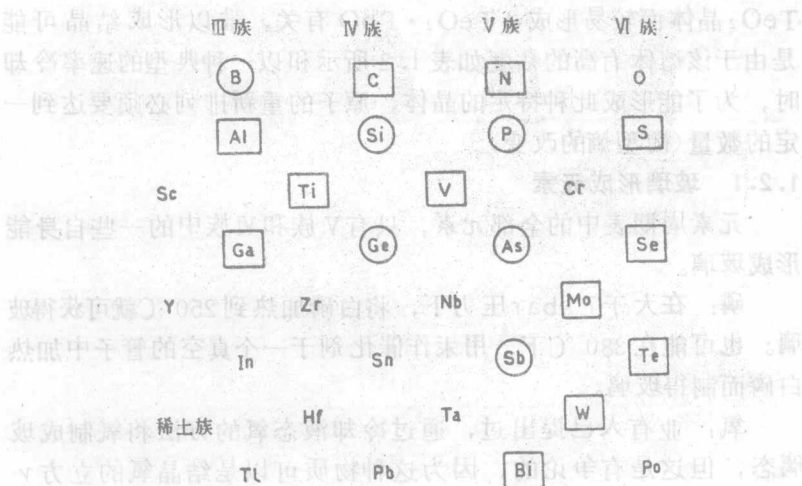


图1.6 元素及其氧化物或为玻璃形成体或为玻璃修饰体

二元系统中的玻璃形成区(据Imaoka^[12])

表1.3

金 属 氧 化 物	mol %			
	B ₂ O ₃	SiO ₂	GeO ₂	P ₂ O ₅
Li ₂ O	100~57.3	100~64.5	100~76.2	100~40
Na ₂ O	100~62.0 33.5~28.5	100~42.2	100~62	100~40
K ₂ O	100~62.3	100~45.5	100~40.5	100~53
Tl ₂ O	100~55.5	—	100~52.5	100~50
MgO	57.0~55.8	*100~57.5	—	100~40
CaO	72.9~58.9	*100~43.3	84.5~64.5	100~46
SrO	75.8~57.0	*100~60	86~61	100~46
BaO	83.0~60.2	*100~60	100~90	100~42
ZnO	56.0~36.4		82.5~70.4	100~36
CdO	60.9~45.0		100~52	100~43