



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 102 345** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 03 C 3/097**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 93004837/03, 09.04.1993

(30) Приоритет: 10.04.1992 DE P 4212092.6
06.02.1993 DE P 4303474.8

(46) Дата публикации: 20.01.1998

(56) Ссылки: US, патент, 2901365, кл. 106 - 52,
1961. US, патент, 4036623, кл. 65 - 30E, 1977.

(71) Заявитель:

Шотт Глазверке (DE)

(72) Изобретатель: Марк Клемент[DE],

Петер Брикс[DE], Лудвиг Гашлер[DE]

(73) Патентообладатель:

Шотт Глазверке (DE)

(54) БЕССВИНЦОВОЕ И БЕЗБАРИЕВое ХРУСТАЛЬНОЕ СТЕКЛО С ВЫСОКИМ СВЕТОПРОПУСКАНИЕМ

(57) Реферат:

Хрустальное стекло для изготовления высококачественных стекол и бытовых предметов, имеющее высокое светопропускание, показатель преломления n_d более 1,52, плотность по меньшей мере 2,45 г/см³, высокую гидролитическую стойкость, хорошую соларизационную стойкость. Стекло имеет

следующий состав, мас. %: SiO₂ 50-75, Na₂O 2-15, K₂O 0,5-15, CaO 3-12, Sb₂O₃ 0,34-0,52. Стекло может также иметь следующий состав, масс. %: SiO₂ 50-75, Na₂O 6-12, K₂O 10-15, CaO 3-12, Al₂O₃ 0,4 -3, ZrO₂ 0,3-8, Sb₂O₃ 0,34-0,52 или SiO₂ 50-75, Na₂O 6-12, K₂O 10-15, CaO 3-12, Al₂O₃ 0,4-3, ZrO₂ 0,3-5, Sb₂O₃ 0,34-0,52. 3 с. и 10 з.п. ф-лы, 3 табл.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 102 345** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 03 C 3/097**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 93004837/03, 09.04.1993

(30) Priority: 10.04.1992 DE P 4212092.6
06.02.1993 DE P 4303474.8

(46) Date of publication: 20.01.1998

(71) Applicant:
Shott Glazverke (DE)

(72) Inventor: Mark Klement[DE],
Peter Briks[DE], Ludvig Gashler[DE]

(73) Proprietor:
Shott Glazverke (DE)

(54) **LEADLESS AND BARIUMLESS CRYSTAL GLASS EXHIBITING HIGH TRANSPARENCY**

(57) Abstract:

FIELD: glass industry. SUBSTANCE: glass has the following composition, wt.-%: n_D , 50-75; cm^3 , 2-15; SiO_2 , 0.5-15; CaO, 3-12; Na_2O , 0.34-0.52. Glass can has also the following composition, wt.-%: K_2O , 50-75; Sb_2O_3 , 6-12; SiO_2 , 10-15; CaO, 3-12; Na_2O , 0.4-3; K_2O , 0.3-8; Al_2O_3 , 0.34-0.52, or: ZrO_2 ,

50-75; Sb_2O_3 , 6-12; SiO_2 , 10-15; CaO, 3-12; Na_2O , 0.4-3; K_2O , 0.3-5; and Al_2O_3 , 0.34-0.52. Properties: glass has high transparency, refraction coefficient ZrO_2 - above 1.52, density - at least 2.45 g/ Sb_2O_3 , high hydrolytic resistance and good solarity stability. EFFECT: improved quality and property of glass. 13 cl, 3 tbl

Изобретение касается хрустального стекла для изготовления высококачественных стекол и бытовых предметов, имеющего светопропускание по меньшей мере 85% показатель преломления n_d более 1,52, плотность по меньшей мере 2,45 г/см³, содержание K₂O+ZnO более 10 мас. высокую гидролитическую стойкость и хорошую соларизационную стойкость.

Уже прежде предпринимались попытки заменить свинец и барий в хрустальном или свинцовом хрустальном стекле другими веществами, поскольку существует опасность того, что свинец и барий даже в очень малых количествах, выщелачиваемых уже через короткое время из таких стекол, оказывают токсическое воздействие на человеческий организм.

В рамках этих попыток предполагалось изготавливать бесцветные стекла с сильным преломлением света (n_d 1,74) путем добавок диоксида титана (частично почти на 50%) с его высоким показателем преломления.

Попытки не удалось потому, что эти стекла с высоким содержанием титана имеют слишком большое для хрустального стекла сопротивление шлифованию и недостаточную кислотную полируемость.

Стекла, которые должны отвечать требованиям закона о маркировке хрустального стекла от 25.06.71, "Вестник федерального законодательства", N 59, с. 857, от 30.06.71, должны содержать PbO, K₂O или ZnO по отдельности или вместе в количестве по меньшей мере 10 мас. причем должны быть достигнуты плотность 2,45 г/см³ и показатель преломления n_d по меньшей мере 1,52.

Если предъявляется требование к тому, что хрустальное или свинцовое хрустальное стекло не должно содержать свинец и барий соответственно, то законоположение может быть выполнено только соответствующими количествами ZnO и K₂O.

Именно применение K₂O в больших количествах способствует, правда, расплаваемости стекол, но, с другой стороны, оказывает негативное влияние на их химическую стойкость.

Помимо этого имеются признаки того, что ZnO при содержании до \approx 10 мас. уменьшает по сравнению с CaO химическую стойкость к едкому щелу и фосфату натрия.

Это означало бы небольшую стойкость хрустального стекла к щелочным и фосфатсодержащим чистящим средствам.

Кроме того, содержание ZnO повышает склерометрическую твердость, повышающую, в свою очередь, сопротивление шлифованию, что также нежелательно, поскольку хрустальное стекло должно шлифоваться.

Существует дополнительная опасность того, что ZnO-сырье может содержать значительные количества CdO, сильно токсичного уже в небольших концентрациях.

Другим требованием к высококачественному хрустальному стеклу является свойство, заключающееся в том, что при воздействии коротковолнового излучения, например УФ-излучения, оно не изменяет цвета, т.е. не соларизуется.

Под соларизацией здесь понимается свойство стекла изменять свой цвет под воздействием солнечного света. При этом

важную роль играет прежде всего богатая энергией УФ-область солнечного света, которая вызывает у этих стекол снижение светопропускания прежде всего при длине волны свыше 380 нм, что следует рассматривать как УФ-предел видимого света. Снижение светопропускания до этого предела не играет роли, поскольку это касается области спектра, недоступной глазу. "Отголоски" этого снижения светопропускания могут, однако, доходить до видимой области света, что приводит в таком случае к нарушению окраски стекол. У высококачественных хрустальных стекол согласно изобретению можно исходить из того, что при выбранных условиях облучения снижение светопропускания при длине волны 380 нм не должно превышать 3%.

Из US-PS N 2901365 известно стекло, имеющее плотность 2,55-2,65 г/см³ и показатель преломления n_d 1,56-1,58, состоящее в основном из следующих компонентов (мас.):

58-64 SiO₂; 0-17,5 Na₂O; 0-15,5 K₂O; 0-5 Li₂O; 12,5-17,5 оксидов щелочных металлов; 7,5-14 оксидов щелочно-земельных металлов, выбранных из CaO и CaO+MgO; 5-9 TiO₂; 0-10 B₂O₃; 0-3 Al₂O₃, причем основные компоненты и небольшие количества окрашивающих соединений суммируются в стекле до 100 мас.

Задачей US-PS N 2901365 является изготовление оптических стекол, т.е. очковых стекол, легких и имеющих относительно высокий показатель преломления.

Эти стекла представляют собой щелочноизвестковосиликатную систему, к которой необходимо добавить TiO₂ для обеспечения небольшой плотности стекол и достижения высокого показателя преломления.

Для этого к стеклу добавляют по меньшей мере 5 мас. TiO₂, поскольку меньшего количества TiO₂ недостаточно для решения задачи.

Эти стекла не содержат ни ZrO₂, ни Nb₂O₃, ни Ta₂O₅.

Из US-PS N 4036623 известен способ химической закалки оптического крона следующего состава (мас.): 60-75 SiO₂; 5-10 Na₂O; 5-10 K₂O; 7-15 CaO; 0-5 LiO; 0-2 MgO; 2-8 ZnO; 0-7 Al₂O₃; 0-2 ZrO₂; 0-2 TiO₂; 0-2 Sb₂O₃; 0-4,5 CeO₂; 0-1,5 Al₂O₃, причем эти стекла подвергают затем еще термообработке и погружают в нагретую соляную ванну.

Этот патент касается способа улучшения потребительских свойств очковых и т.п. оптических стекол за счет химической закалки посредством ионообмена.

Это исходное стекло по US-PS N 4036623 содержит по меньшей мере 2 мас. ZnO и максимум 10 мас. K₂O.

Однако содержание ZnO именно в хрустальном стекле нежелательно, во-первых, из-за возрастания сопротивления шлифованию, а, во-вторых, из-за возможного загрязнения оксидом кадмия за счет ZnO-сырья.

Кроме того, как говорилось выше, ZnO значительно снижает стойкость к щелочным и фосфатсодержащим чистящим средствам.

Стекло не содержит также Nb₂O₅.

Ни требуемая для хрустального стекла плотность по меньшей мере $2,45 \text{ г/см}^3$, ни показатель преломления свыше 1,52 не достигаются большинством приведенных здесь составов.

Задачей изобретения является изготовление бессвинцового и безбариевого, отвечающего требованиям законоположений хрустального стекла для изготовления высококачественных, абсолютно нетоксичных стекол и бытовых предметов с высоким светопропусканием, высокой гидролитической стойкостью и очень низкой склонностью к соларизации.

Под бессвинцовым и безбариевым при этом следует понимать, что к составу не добавляют свинцовые или бариевые соединения. Возможно, однако, что, несмотря на все принятые меры, в стекло могут быть занесены PbO и BaO в количествах до 100 ч. на млн. или 0,1 мас.

Задача изобретения решается посредством хрустальных стекол по п.п. 1, 4 и 5.

Стекло представляет собой щелочноизвестковосиликатную систему. Такие стекла уже давно известны в качестве уровня техники как совершенно нетоксичные.

SiO_2 действует в стекле как сеткообразователь и может быть в определенных пределах заменен другими известными сеткообразователями, например, B_2O_3 , не вызывающими заметных изменений в стабильности свойств стекла.

Доля извести действует как модификатор сетки, причем она может быть заменена в рамках изобретения другими модификаторами, например, MgO, SrO или ZnO. Правда, возможность ввода MgO ограничена, т.к. это заметно повышает склонность к расстекловыванию, что негативно сказывается на производстве этих стекол. SrO и ZnO также могут быть введены в стекло взамен CaO в указанных пределах. Количество щелочей может быть произвольным, правда с тем ограничением, чтобы были выполнены требования закона о маркировке хрустального стекла.

Для улучшения светопропускания в УФ-области и для способствования освещению в состав стекла может быть введена определенная доля фторида, например в виде CaF_2 .

Применение Li_2O ограничено областью применения изобретения, поскольку этот компонент также сильно повышает склонность стекол к расстекловыванию.

Применение щелочей не должно выходить за рамки изобретения, поскольку с увеличением содержания щелочей возрастает тепловое расширение, что снижает термостойкость стекла.

Особенно предпочтительным, согласно изобретению, оказалось содержание K_2O 10-15 мас. и Na_2O 6-12 мас. при содержании CaO 7-12 мас.

С другой стороны, уменьшение содержания щелочей приводит к очень высокой вязкости стекол, за счет чего повышаются затраты на плавление и намного затрудняется изготовление стекол.

Если не применять ZnO, то для удовлетворения требований законоположений необходимо ввести K_2O в количестве по

меньшей мере 10 мас.

Это может заметно ухудшить химические свойства стекол, если не ввести, как это предложено изобретением, TiO_2 , ZrO_2 или Nb 2O_5 .

Добавки Ta_2O_5 действуют также в этом смысле.

Поскольку компоненты Ta_2O_5 и Nb 2O_5 очень дороги, предпочтительнее компоненты TiO_2 и ZrO_2 .

Целенаправленное применение именно этих компонентов имеет в предпочтительном выборе состава стекла согласно изобретению особое значение для решения поставленной задачи.

Поскольку эти компоненты, наряду с показателем преломления стекол повышают также химическую стойкость и твердость, их применение ограничено названными пределами.

Если доля этих компонентов выше, чем это предложено изобретением, то стекла почти невозможно экономично обрабатывать, так как сопротивление шлифованию недопустимо возрастает, а кислотное полирование становится очень сложным.

Если же эта доля слишком мала, то стекла имеют слишком низкую химическую стойкость. Именно при относительно грубых процессах очистки, например в моечных машинах, это может привести к нежелательным изменениям вплоть до разрушения стекол.

Согласно изобретению, TiO_2 и ZrO 2 применяются в общем количестве по меньшей мере 0,3 мас.

Это имеет то преимущество, что при приблизительно одинаковом воздействии на оптические свойства и блеск стекол можно применять меньше восприимчивого к восстановлению TiO_2 . Он же дополнительно резко повышает поглощение УФ стеклами.

Поскольку TiO_2 , однако, прежде всего, кислотостойкость стекол, а ZrO 2 щелочестойкость, вредное влияние высокого содержания щелочей на химические свойства можно нейтрализовать путем добавки обоих этих оксидов.

Одновременно компоненты, и здесь особенно TiO_2 , обладают защитным действием против нежелательной и мешающей соларизации.

Стекло содержит еще 0,4-3,0 мас. Al_2O_3 . Эта добавка способствует термической и механической стойкости. Уже небольшие количества этого оксида вызывают уменьшение коррозии огнеупорной облицовки плавильных агрегатов, за счет чего может быть уменьшено количество загрязнений от этих облицовочных материалов, например Fe 2O_3 .

Состав хрустального стекла согласно изобретению был выбран таким образом, что при требованиях к стеклу его свойства оптимальны.

В качестве особенно предпочтительных составов во время испытаний оказались (мас. %): 66-69 SiO_2 , 0,45-1,0 Al_2O_3 , 7,7-10,6 Na_2O , 10,0-12,5 K_2O , 8-11 CaO, 0,8-1,6 TiO_2 , 1,2-2,5 ZrO_2 и 66-69 SiO_2 , 0,45-1,0 Al_2O_3 , 7,6-11 Na_2O , 10-12,5 K_2O , 4-7 CaO, 1,5-2,5 TiO_2 , 1,2-2,5 ZrO_2 .

При этом следует обратить внимание на

то, что содержание TiO_2 , ZrO_2 или Ta_2O_5 по отдельности или вместе должно составлять максимально 4 мас. поскольку иначе ухудшаются выработочные и потребительские свойства стекол.

Все составы содержат осветлители, например Sb_2O_3 , в количестве до 1 мас. и могут содержать обычные количества до 100 ч. на млн. обесцвечивателей, например CoO , NiO , Nd_2O_3 , в зависимости от чистоты исходного сырья.

Для пояснения изобретения в табл. 1, 2 и 3 в качестве примера приведены составы и свойства 11 выплавленных из них стекол согласно изобретению.

Образцы были изготовлены без обесцвечивателей. Кроме того, применялось сырье, вызвавшее загрязнение BaO и/или PbO макс. 50 ч на млн. в сваренном стекле. Содержание Fe_2O_3 составляет в стеклах менее 150 ч. на млн. Другие окрашивающие переходные металлы не были обнаружены.

Наряду с показателем преломления указан коэффициент светопропускания ("светопропускание") по D1N 67507 и стандартные координаты цветности x и y по D1N 5033 при толщине стекла 11 м. Данные о коэффициенте светопропускания приведены в таблицах в долях на 100 (%) для стандартного вида света C и угла зрения 2° . Измерения проводились при помощи спектрофотометра типа "Лямбда-9" фирмы "Перкин-Эльмер", дополнительно оборудованного интегрирующим шариком ("шарик Ульбрихта") для уменьшения погрешностей измерений из-за неомогенности образцов. Приведенные данные измерений имеют погрешность $\pm 0,5\%$

Соларизационная стойкость проверялась прибором для скоростного облучения "Сантест СР" фирмы "Гереус". Образец получали ксеноновой лампой с потребляемой мощностью 1,8 кВт и максимальной интенсивностью облучения ($\lambda > 800$ нм, система фильтров "max" VV") 765 Вт/м² в течение 121 ч. Расстояние между лампой и образцом составляло 19 см. Между лампой и образцом в предусмотренном в приборе месте была установлена тарелка из кварцевого стекла с ИК-отражающим слоем, что препятствует нежелательному нагреву образца. В течение всей продолжительности облучения температура образца не превышала $40^\circ C$. Облучение проводили на образцах толщиной мм и коэффициент светопропускания ("светопропускание") при длине волны 380 нм измеряли до и после облучения. Разность в светопропускании до и после облучения указана в долях на 100 (%) в строке "Сантест". Приведенные данные измерений имеют погрешность $\pm 0,5\%$ Кроме того, приведены плотность стекол и классы гидролитической стойкости по D1N 12111.

В примере 3 оксиды частично заменены фторидами. F_2O представляет собой в этом примере долю атомов кислорода, замещенных фтором. За счет F_2O можно нормировать примеры до 100% если применяется фтор.

Коэффициент пересчета массовой доли F в значение F_2O вычисляется по формуле:

$$F_2O = F \cdot \frac{(2 \times 19) - 16}{2 \times 19}$$

$$F_2O = F \cdot 0,579.$$

Формула изобретения:

1. Хрустальное стекло, содержащее SiO_2 , Na_2O , K_2O , CaO , ZnO , при этом доля $K_2O + ZnO$ больше 10% отличающееся тем, что оно содержит указанные компоненты в следующих количествах, мас.

SiO_2 50 75

Na_2O 2 15

K_2O 5 15

CaO 3 12

Nb_2O_5 0,1 5

Sb_2O_3 0,34 0,52

2. Стекло по п.1, отличающееся тем, что оно содержит, мас.

B_2O_3 До 10

Al_2O_3 До 5

Li_2O До 5

MgO До 5

SrO До 7

ZnO До 7

TiO_2 До 8

ZrO_2 До 5

Ta_2O_5 До 5

F До 2

причем сумма $TiO_2 + ZrO_2 + Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ составляет 0,3 12 мас. а сумма щелочей составляет более 15 мас.

3. Стекло по пп.1 и 2, отличающееся тем, что оно содержит, мас.

K_2O 10 15

Na_2O 6 12

CaO 7 12

4. Стекло по пп.1 и 2, отличающееся тем, что оно содержит Al_2O_3 0,4 3,0 мас.

5. Хрустальное стекло, содержащее SiO_2 , Na_2O , K_2O , CaO , ZnO , при этом доля $K_2O + ZnO$ больше 10% отличающееся тем, что оно содержит указанные компоненты в следующих количествах, мас.

SiO_2 50 75

Na_2O 6 12

K_2O 10 15

CaO 3 12

Al_2O_3 0,4 3,0

TiO_2 0,3 8,0

Sb_2O_3 0,34 0,52

6. Стекло по п.5, отличающееся тем, что оно дополнительно содержит, мас.

B_2O_3 До 10

Li_2O До 5

MgO До 5

SrO До 7

ZnO До 7

ZrO_2 До 5

Ta_2O_5 До 5

F До 2

причем сумма $TiO_2 + ZrO_2 + Ta_2O_5$ составляет 0,3 12 мас.

7. Хрустальное стекло, содержащее SiO_2 , Na_2O , K_2O , CaO , ZnO , при этом доля $K_2O + ZnO$ больше 10% отличающееся тем, что оно содержит указанные компоненты в следующих количествах, мас.

SiO_2 50 75

Na_2O 6 12

K_2O 10 15

CaO 3 12
 Al_2O_3 0,4 3,0
 ZrO_2 0,3 5,0
 Sb_2O_3 0,34 0,52
 8. Стекло по п.7, отличающееся тем, что оно дополнительно содержит, мас.
 B_2O_3 До 10
 Li_2O До 5
 MgO До 5
 SrO До 7
 ZnO До 7
 TiO_2 До 8
 Ta_2O_5 До 5
 F До 2
 причем сумма TiO_2 + ZrO_2 + Ta_2O_5 составляет 0,4 12 мас.
 9. Стекло по пп.5 и 7, отличающееся тем, что оно содержит Nb_2O_5 в количестве до 5,0 мас. причем сумма TiO_2 + ZrO_2 + Nb_2O_5 + Ta_2O_5 составляет 0,3 12 мас.
 10. Стекло по пп.5 и 7, отличающееся тем, что оно содержит CaO в количестве 7 12 мас.

11. Стекло по пп.5 9, отличающееся тем, что оно содержит, мас.
 SiO_2 66 69
 Al_2O_3 0,45 1,0
 Na_2O 7,6 10,6
 K_2O 10,0 12,5
 CaO 8 11
 TiO_2 0,8 1,6
 ZrO_2 1,2 2,5
 12. Стекло по пп.5 9, отличающееся тем, что оно содержит, мас.
 SiO_2 66 69
 Al_2O_3 0,45 1,0
 Na_2O 7,6 10,6
 K_2O 10,0 12,5
 CaO 4 7
 TiO_2 1,5 2,5
 ZrO_2 1,2 2,5
 13. Стекло по пп.1 11, отличающееся тем, что содержание TiO_2 , ZrO_2 или Ta_2O_5 по отдельности или вместе составляет не более 4 мас.

25

30

35

40

45

50

55

60

Таблица 1

Компонент	1	2	3	4
SiO ₂	68,30	67,93	67,81	67,30
Al ₂ O ₃	0,68	0,63	0,60	0,86
Li ₂ O				0,83
Na ₂ O	7,50	8,97	7,51	7,35
K ₂ O	12,08	10,21	11,70	10,13
CaO	8,98	9,36	9,15	12,25
TiO ₂	2,12		1,21	0,94
ZrO ₂		2,56	1,48	
P ₂ O			0,20	
Sb ₂ O ₃	0,34	0,34	0,34	0,34
P ₂			0,35	
Оптические данные:				
η _d	1,530	1,531	1,531	1,534
x	0,3109	0,3109	0,3109	0,3109
y	0,3179	0,3180	0,3180	0,3179
τ (%)	90,4	90,2	90,3	90,3
"Сантест" (%)	±0	-2,5	-1,0	-0,5
Физические данные:				
ρ	2,52	2,56	2,55	2,55
Химические данные:				
гидролитические классы	4	4	4	4

Таблица 2

Компонент	5	6	7	8
SiO ₂	65,89	67,90	67,27	66,19
Al ₂ O ₃	1,94	0,67	0,68	0,92
Na ₂ O	8,27	8,59	8,85	7,61
K ₂ O	10,29	10,15	10,69	12,21
MgO	1,64			
CaO	10,77	7,30	9,28	7,07
SrO		4,19		
ZnO				4,72
TiO ₂	0,48	0,48		0,94
ZrO ₂	0,38	0,38		
Nb ₂ O ₅			2,89	
Sb ₂ O ₃	0,34	0,34	0,34	0,34
Оптические данные:				
η _d	1,531	1,527	1,531	1,528
x	0,3110	0,3107	0,3107	0,3108
y	0,3183	0,3177	0,3178	0,3178
τ (%)	90,3	90,4	90,2	90,3
"Сантест" (%)	-1,5	-1,0	-1,5	-0,5
Физические данные:				
ρ	2,55	2,57	2,55	2,57
Химические данные:				
гидролитические классы	3	4	4	4

Таблица 3

Компонент	9	10	11
SiO ₂	66,01	62,09	63,46
B ₂ O ₃	2,00	1,71	1,71
Al ₂ O ₃	0,60	2,82	0,68
Na ₂ O	8,75	3,79	3,86
K ₂ O	10,43	14,29	14,45
CaO	9,18	4,36	4,93
TiO ₂	1,21	7,23	7,21
ZrO ₂	1,48	3,19	3,18
Sb ₂ O ₃	0,34	0,52	0,52
Оптические данные:			
η _d	1,536	1,559	1,561
x	0,3109	0,3109	0,3125
y	0,3179	0,3224	0,3201
τ (%)	90,4	88,8	89,3
"Сантест" (%)	-1,0	±0	±0
Физические данные:			
ρ	2,57	2,60	2,60
Химические данные: гидролитические классы	4	2	3