

# METODE PENTRU STUDIUL BAZICITĂȚII SISTEMELOR OXIDICE

## METHODS FOR OXIDE SYSTEMS BASICITY STUDY

The present work is concerned with a general outlook of the acid-base theories related to the oxidic systems. The theories are critically revised. Also, calculations and experimental methods for basicity evaluation for oxidic systems are discussed. The results of the author and from other works, allow to state the validity of the basicity concept.

## СПОСОБЫ ПО ИЗУЧЕНИЮ ОСНОВНОСТИ ОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ

В работе представлены теории кислота-основа, разработанные до сих пор, с применением в оксидных системах. Каждая теория представлена со своими положительными элементами и с недостатками и степенью специфичности. Представлены и расчетные способы и экспериментальные способы определения основности оксидных системах сопровождаемые данными, полученные исследователями и оценкой точности и степени применения способов.

### 1. Introducere

Noțiunile de acid și bază sînt folosite frecvent în chimia silicaților și a compușilor oxidici în general, pentru a discuta reactivitatea oxizilor, interacțiunile dintre compușii oxidici, comportarea lor în funcție de temperatură etc. Ele au un sens calitativ și relativ iar atribuirea lor se bazează, în cea mai mare măsură, pe rezultatele din chimia soluțiilor apoase.

De aici, rezultă interesul crescut pentru definirea conceptelor de bază și acid, în cazul particular al oxizilor, pentru elaborarea unor metode de calcul și experimentale pentru bazicitatea sistemelor oxidice.

### 2. Teorii acid-bază

Pentru a înțelege dinamica și particularitățile unui sistem chimic, trebuie să dispunem de o teorie acid-bază adecvată sistemului. Cu cît sistemul este mai complex, cu atît relațiile acid-bază care-l guvernează sînt mai specifice. De aceea, de-a lungul timpului au fost dezvoltate numeroase teorii acid-bază, care au domenii de aplicare mai mult sau mai puțin limitate. Cercetările din ultimul timp în domeniul sticlei au condus la idei noi și interesante privind conceptul acid-bază pentru sticle, literatura de specialitate îmbogățindu-se continuu în această direcție.

Arrhenius și Ostwald au introdus *teoria disociației electrolitice* [1-4], conform căreia acizii sînt considerați substanțe care în soluție apoasă dau naștere la ioni de hidrogen, H<sup>+</sup>, iar bazele, substanțe care în soluțiile apoase dau naștere la ioni de hidroxil, OH<sup>-</sup>. Această teorie este limitată la soluțiile apoase cu compuși ce conțin protoni și deci nu este aplicabilă pentru sistemele oxidice.

Bronsted și Lowry au introdus *teoria protolitică* [1-4] conform căreia acizii sînt substanțe capabile de a ceda protoni, iar bazele sînt substanțe capabile de a accepta protoni. Procesul de neutralizare este privit ca o reacție de transfer total de protoni. Această teorie este operantă numai în prezența protonului și deci nu poate fi folosită pentru sistemele oxidice.

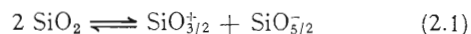
Lewis enunță *teoria electronică* [1-4] conform căreia acidul este specia capabilă de a accepta o pereche de electroni, iar baza este specia capabilă de a ceda

o pereche de electroni. Neutralizarea este privită ca formarea unei legături coordinative covalente între acid și bază. Acest concept poate fi util în chimia sticlelor oxidice.

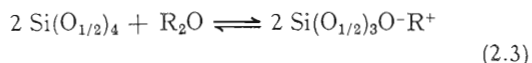
În sens Lewis, ionul de oxigen poate fi definit ca o bază datorită caracterului donor și a posibilităților de formare a unor legături *p-p* și *p-d* cu atomii formatori, asumîndu-și și stări de hibridizare diferite [5-6]. Ionii formatori, prin caracterul lor acceptor pot fi considerați drept acizi Lewis. Neutralizarea acidobazică are în acest caz sensul ruperii punților, esențiale în geneza și existența sistemelor vitroase [5-6].

Jander formulează *teoria Jander* [1-3] conform căreia acizii sînt combinații care, dizolvate, pun în libertate cationi identici cu ai solventului pur (deci cresc concentrația acestora) iar bazele pun în libertate anioni identici cu ai solventului pur (deci cresc concentrația acestora).

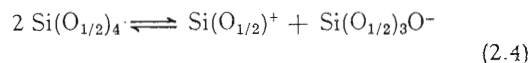
Paul și Douglas consideră drept solvent sticla formată din oxizi formatori puri [3, 9] (SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etc.) dar pentru extinderea valabilității conceptului putem considera drept solvent orice altă compoziție de sticlă în care se introduce un solvat. Reacțiile de autoionizare analoge cu cele din teoria lui Jander în sistemele neprotolitice sînt, după Paul și Douglas, heterolize la puntea de oxigen [3, 9]:



Un solvat de tipul oxizilor alcalini va acționa ca o bază în raport cu solventul SiO<sub>2</sub>:



unde O<sub>1/2</sub> reprezintă un oxigen punctat. În ipoteza autoionizării reacția (2.1) poate fi scrisă:



Această ecuație sugerează că bazicitatea topiturii crește cu creșterea concentrației anionice Si(O<sub>1/2</sub>)<sub>3</sub>O<sup>-</sup>.

Deoarece tăria legăturii scade cu creșterea razei cationului, gradul de disociere al grupului silicatic crește paralel cu raza cationului și prin aceasta crește cu

concentrația caracteristicii anionice deci și bazicitatea. La concentrații molare egale, bazicitatea în sistemele silico-alcaline crește în ordinea  $\text{Li}_2\text{O} < \text{Na}_2\text{O} < \text{K}_2\text{O} < \text{Rb}_2\text{O} < \text{Cs}_2\text{O}$ . Se dovedește că teoria Jander aplicată la sticle este utilă, dar întrucît nu se dispune de date sigure privind constantele de echilibru ale diverselor reacții de autoionizare și de disociere, nu se poate aprecia cantitativ bazicitatea.

Ussanovici formulează *teoria Ussanovici* [1, 2, 4] conform căreia acizii sînt substanțe capabile să cedeze particule încărcate pozitiv și să accepte particule încărcate negativ, inclusiv electroni, iar bazele sînt substanțe capabile să cedeze particule încărcate negativ, inclusiv electroni și să accepte particule încărcate pozitiv. Conform acestei teorii,  $\text{O}^{2-}$  este considerat o bază. Ussanovici este primul care a sugerat că reacțiile redox sînt cazuri particulare ale reacțiilor acido-bazice. Din păcate, nu există o interpretare cantitativă a tăriei acizilor și bazelor.

Lux definește [7] drept bază în sistemele oxidice orice compus care donează un ion de  $\text{O}^{2-}$ . Lux și Flood propun *teoria Lux-Flood* în care utilizează  $p\text{O}^{2-}$  (respectiv  $-\log a\text{O}^{2-}$ ) prin analogie cu  $\text{pH}$ -ul din soluțiile apoase, considerînd că interacțiunile dintre oxizi implică schimburi de  $\text{O}^{2-}$ . Ținînd seama că se admite existența a trei specii de atomi de oxigen (punctați, nepunctați și ionizați total) se consideră că reacțiile de tip acido-bază reprezintă de fapt modificarea raporturilor dintre speciile de oxigeni [3].

În sistemele vitroase binare care prezintă interes (cu peste 70%  $\text{SiO}_2$ ) apar cel puțin două probleme: practic inexistența ionilor  $\text{O}^{2-}$  și comportarea neideală a topiturilor și deci neacceptarea substituirii activității  $a\text{O}^{2-}$  prin molaritatea oxidului bazic. Se pot face măsurători relative de aciditate/bazicitate pentru două sau mai multe sisteme, luînd în considerare echilibrul dintre diferitele specii de oxigen prezente în topitură dar nu s-a ajuns încă la o scară a bazicității care să permită exprimări cantitative datorită dificultăților întîmpinate la determinarea activității ionilor de oxigen.

Pentru a evita raportarea la activitatea ionilor  $\text{O}^{2-}$ , Flood, Forland și Tashiro propun o variantă în care consideră drept proces caracteristic al reacțiilor acido-bază, transferul unui ion de oxigen de la o stare de polarizare la alta. Bazicitatea este definită ca energia liberă parțială a ionilor de oxigen. În acest context, dacă reacția dintre două sisteme oxidice poate fi descrisă ca un transfer al ionilor de oxigen de la o stare energetică la alta și acest transfer poate fi realizat într-o pilă electrochimică reversibilă, atunci putem obține variația de energie liberă, care va fi implicit o măsură a diferenței de bazicitate dintre cele două sisteme. Nici acum nu s-a ajuns la o scară a bazicităților, datorită limitărilor de ordin experimental privind realizarea pililor electrochimice.

Weyl și Marboe [10] formulează *teoria ecranării* ce ia în considerare aspectele energetice de interacțiune cation-anion. Necesitățile de ecranare (protejare prin anioni) ale unui cation sînt o măsură a acidității lui și aceste necesități cresc paralel cu creșterea sarcinii, scăderea dimensiunii și creșterea potențialului de ionizare. Polarizabilitatea unui anion (deformabilitatea noului său electronic sub acțiunea cîmpului electric al cationului) este o măsură a bazicității. Relațiile acido-bază pot fi discutate fie cu referire la anion, fie la cation. În cazul sticlelor oxidice se preferă discuția în funcție de anion, deci de oxigen. Ionul de oxigen este deci baza, iar ceilalți atomi sînt, în general, acizi. Aplicînd conceptul Weyl se pot ordona calitativ, din punct de vedere al acidității, principalii oxizi formați; aciditatea crește în ordinea [3]:  $\text{SiO}_2 < \text{B}_2\text{O}_3 <$

Se poate considera că forța interacției acido-bazice a două sisteme oxidice este necesitatea cationilor care a-și îmbunătăți ecranarea și implicit tendința de egalizare a gradului de polarizare al tuturor oxigenilor din sistem. Se poate considera acid sistemul oxidic care conține cationi cu necesități mai mari de ecranare bază cel care conține oxigeni mai polarizabili, capabili de a îmbunătăți ecranarea cationilor sistemului acid.

Pearson [1, 2] a propus o teorie care are la bază interacțiunea acid-bază Lewis și poartă numele de *teoria acizilor și bazelor moi și dure*. El clasifică acizii și bazele în moi și dure, pe cale experimentală, prin reacție chimică. După valoarea constantelor de echilibru a reacțiilor precum și după constantele de viteze de reacție se pot defini acizii și bazele moi și dure. În principiu, teoria lui Pearson se poate aplica și la sistemele oxidice, dar pentru evaluarea tăriei acizilor și bazelor este necesară cunoașterea constantelor de echilibru ale reacțiilor, problemă dificilă de care se lovit și alte teorii acido-bază pentru topiturile oxidice.

Burnea I. și Burnea L. [1] au dezvoltat *teoria energo-structurală* plecînd de la concepția dialectică conform căreia materiei îi sînt proprii contradicții interne, obiective. Generalizînd, autorii consideră electronul este componenta bazică fundamentală a materiei, iar învelișul electronic constituie sediul caracterului bazic al atomilor și protonul este componenta acidă fundamentală a materiei, iar nucleul oricărui atom este sediul caracterului acid.

Cînd într-un proces fizic sau chimic un atom cedează electroni, componente bazice, va conține în componența sa acide, devenind ion acid, iar cînd un atom primește electroni va avea în plus componente bazice devenind ion bazic. Conform acestei teorii, caracterul acido-bazic își are originea în orice cauză structurală sau energetică care duce la apariția sau cedarea de electroni sau protoni, pentru stabilizarea configurațiilor electronice, diminuarea energiei potențiale sau simetrizarea structurilor.

Legea reactivității chimice a reacțiilor ce decurg prin mecanism acido-bazic este: orice specie chimică (atom, ion sau moleculă) cu caracter mai acid este mai bazic, substituie din combinațiile lor speciile mai slab acide, respectiv mai slab bazice. Cu toate acestea, din punct de vedere teoretic, această teorie nu oferă o scară a bazicității utilizabilă pentru sistemele oxidice, deoarece criteriile care pot fi făcute fiind tot de natură calitativă.

### 3. Metode pentru calculul bazicității sistemelor oxidice

După cum s-a arătat, aplicarea teoriilor acido-bazice la sistemele oxidice este destul de dificilă, atît datorită caracterului lor prea general sau prea particular și aprecierilor de ordin calitativ care se fac, cît și datorită elaborării unei scări a bazicității. Pentru a estima reactivitatea oxizilor, interacțiunile dintre oxizi, comportarea lor în funcție de temperatură folosind noțiunile de acid și bază, este nevoie de o scară a bazicității sistemelor oxidice, care să furnizeze o formă de ordin cantitativ.

#### 3.1. Scara naturală a bazicității oxizilor

Baltă și colaboratorii [5, 11 — 13] au folosit ca scară a bazicității ponderea caracterului ionic al cationului care reflectă valorile puterii donoare și acceptoare electronice la care au ajuns cei doi atomi.

Deoarece bazicitatea este o proprietate a cationilor și nu a legăturii, s-a introdus o scară de bazicitate  $\text{pB}$  (sugerînd analog

capătul cu  $pB$ -ul, exprimată în procente. Considerându-se că  $O^{2-}$  are, în principiu, cea mai mare putere donoare de electroni, deveilită și de potențialul de ionizare extrem de mic, între  $-6,5$  și  $-7,35$  eV, i s-a atribuit valoarea maximă, respectiv  $pB = 100\%$ . Această specie de oxigen a cărei existență este puțin probabilă, constituie un capăt al scării bazicității oxizilor, ieșind astfel în evidență caracterul natural al acesteia.

Folosind datele privind potențialul de ionizare  $P_i$  al cationului partener oxigenului și numărul său de coordinare  $NC$ , Baltă și Radu au obținut relația generală:

$$\lg pB = 1,9 \cdot (NC)^{0,02} - 0,023 \cdot P_i/NC \quad (3.1)$$

Al doilea termen al membrului drept al relației (3.1) are o semnificație fizică evidentă, sugerând divizarea puterii acceptoare, măsurată prin  $P_i$ , către atomii de oxigen din sfera de coordinare. Primul factor din dreapta are rol de normare a valorilor  $pB$  în procente.

Valorile  $pB$  obținute cu relația (3.1) pot constitui încă un criteriu de departajare a oxizilor formatori de cei modificatori. Formatorii au valori  $pB < 60\%$ , majoritatea chiar sub  $50\%$  ( $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ), fiind deci mai acizi. Modificatorii au valori  $pB > 70\%$ , în general chiar peste  $80\%$  ( $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ), fiind deci mai bazici. Oxizii intermediari au valori  $pB$  cuprinse între  $60$  și  $70\%$  ( $Al_2O_3$ ,  $PbO$ ), modificarea  $NC$  și  $CO$  putând conduce la trecerea dintr-o categorie în alta. În [5] sînt date tabele cu valorile  $pB$  pentru majoritatea oxizilor întâlniți în sticle.

Bazicitatea compușilor oxidici poate fi calculată pe baza compoziției oxidice, conform relației [5, 13]:

$$pB_i = \sum_j pB_j \cdot c_j \quad (3.2)$$

unde  $pB_i$  este ponderea bazicității oxidului  $i$  iar  $c_i$  este concentrația sa în fracție de greutate.

Această metodă de calcul a bazicității prezintă o mare importanță atât teoretică cit și practică, fiind foarte utilă pentru aprecierea și chiar prevederea intensității interacțiunilor dintre oxizi și compuși oxidici. Diferența de bazicitate dintre reactanți poate fi corelată cu constanta de echilibru sau cu intensitatea corodării unor refractare de către o topitură de sticlă și cu reactivitatea unor sticle de tipul zgurilor de furnal înalt față de apă.

#### 4. Metode experimentale pentru determinarea bazicității sticlelor

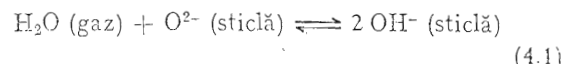
Numeroși cercetători au studiat diferite metode experimentale care să furnizeze, direct sau indirect, date privind bazicitatea sticlelor. De obicei, metodele utilizate sînt limitate la un anumit grup de sticle, dar ele furnizează date importante care pot fi corelate între ele.

##### 4.1. Metode bazate pe solubilitatea gazelor în topiturile oxidice vitrogene

Prin aceste metode se pot face măsurători de activitate a ionului de oxigen care poate reprezenta o măsură a bazicității topiturii. Valorile obținute pot fi considerate ca absolute cînd, la limită, fugacitățile gazelor solubile în topitură pot fi înlocuite cu presiunile lor parțiale. De asemenea se face presupunerea că valoarea constantei de echilibru a reacției de echilibru este independentă de compoziție, ceea ce este în principiu valabil pentru domeniile bazice. Gazele utilizate

pentru solubilizare în topituri au fost  $H_2O$  vapori,  $CO_2$  și  $SO_2$ .

Reacția dintre vaporii de apă și ionii de oxigen din topitură la temperatură înaltă poate fi reprezentată [3]:



Frantz și Scholtze [14] propun luarea în considerare a activității ionului de oxigen în  $SiO_2$  pur ca stare standard, iar activitatea lui în sistemele silico-alcaline s-a calculat cu relația:

$$\log [O^{2-}] \text{ (sticlă)} = 2 \log \frac{x_{H_2O} \text{ (sticlă)}}{x_{H_2O} \text{ (silice)}} \quad (4.2)$$

unde  $x_{H_2O}$  este cantitatea de vapori de apă dizolvată într-un gram de sticlă.

Valoarea  $\log [O^{2-}]$  poate constitui un indicator de bazicitate, notat de autori, ca  $-\Delta pO$ . Variația acestei mărimi în sticlele silico-alcaline la  $1700^\circ C$  este prezentată în figura 1.

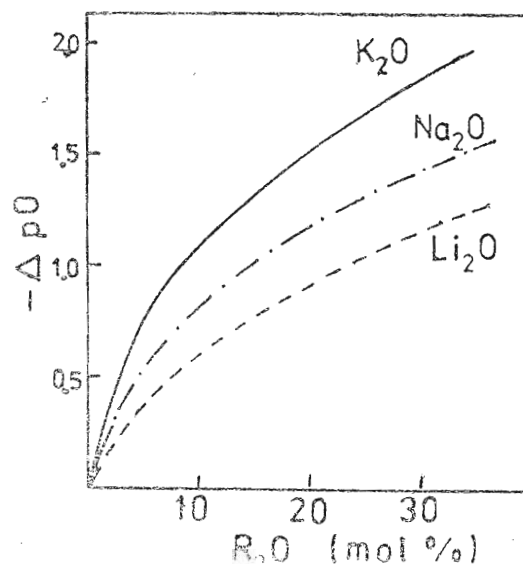
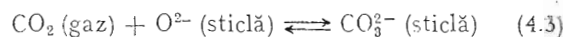


Fig. 1 — Activitatea ionului  $O^{2-}$  în topituri silico-alcaline la  $1700^\circ C$  prin măsurători de solubilitatea apei.

Activity of  $O^{2-}$  ion in alkali-silicate melts at  $1700^\circ C$  from water solubility measurement.

Solubilitatea  $CO_2$  în topituri este reprezentată de echilibrul [3]:



Pearce [15, 16] a determinat activitatea ionului de oxigen în topituri boro-alcaline și silico-alcaline la diferite temperaturi, utilizînd ca stare standard activitatea  $O^{2-}$  în  $Na_2O$  pur. Relația obținută în acest caz este:

$$\log [O^{2-}] \text{ (sticlă)} = \log \frac{\% CO_3^{2-} \text{ (sticlă)}}{\% CO_3^{2-} \text{ (Na}_2O \text{ pur)}} \quad (4.4)$$

Rezultatele obținute sînt prezentate în figura 2. Se observă că activitatea ionilor  $O^{2-}$  crește cu creșterea temperaturii și că la aceeași concentrație a  $Na_2O$ , activitatea  $O^{2-}$  este mai mare în topiturile silico-sodice decît în cele boro-sodice, ambele idei fiind în concordanță cu datele generale despre bazicitate.

Determinările de solubilitate a  $SO_2$  în topituri realizate de Pearce [16] și Fincham și Richardson [3]

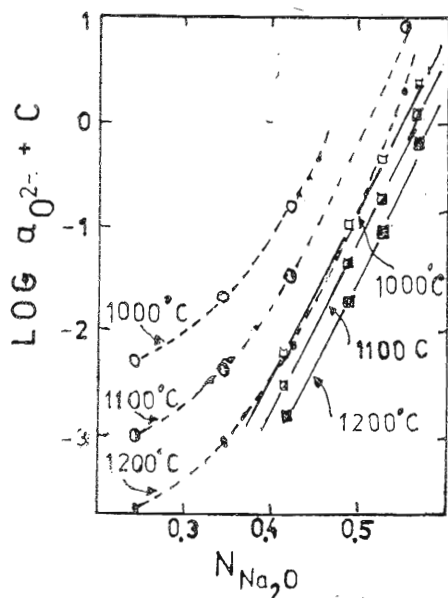


Fig. 2 - Activitatea ionului  $O^{2-}$  în topituri silico-sodice (curbele punctate) și boro-sodice (curbele pline) prin măsurători de solubilitate a  $CO_2$ . (C este o constantă).

Activity of  $O^{2-}$  ion in sodium-silicate (dashed line) and sodiumborate (continuous line) melts from carbon dioxide solubility measurement (C = constant).

conduc la aceleași idei privind creșterea bazicității topiturii cu creșterea conținutului de oxid alcalin.

Toate determinările experimentale privind solubilitatea gazelor în topituri indică o creștere a activității ionilor de oxigen cu creșterea bazicității topiturii. Valorile  $a_{O^{2-}}$  se pot constitui în măsurători de bazicitate a topiturii, dar trebuie corelate între ele valorile, precum și cu alte metode de determinare a bazicității.

#### 4.2. Metode electrochimice

În principiu, activitatea ionului de oxigen în două topituri poate fi comparată măsurând diferența de potențial electrochimic a oxigenului în topituri, aceasta fiind singura metodă directă cu care activitatea ionului de oxigen poate fi măsurată independent de alte reacții. Pentru a face măsurătorile este necesar a produce un electrod reversibil de oxigen și a asigura o legătură între sticlele ce urmează a fi comparate care să aibă un potențial de joncțiune neglijabil.

Didsenko și Rosov [3] au măsurat forța electromotoare (f.e.m.) care apare între doi electrozi de Pt, unul introdus în sticlă pură de  $PbO \cdot SiO_2$  și celălalt în sticlă de  $PbO \cdot SiO_2$  la care s-au adăugat diferiți oxizi alcalini. Considerând activitatea ionului de oxigen în starea standard în sticla de  $PbO \cdot SiO_2$ , activitatea ionului de oxigen este dată pentru topitura de studiat de relația lui Nernst:

$$f.e.m. = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln O^{2-} \text{ (topitură)} \quad (4.5)$$

Rezultatele obținute la  $900^\circ C$  sînt prezentate în figura 3. Se observă că f.e.m. sau activitatea  $O^{2-}$  crește cu creșterea conținutului de oxizi alcalini, deci cu bazicitatea. De asemenea, această creștere a activității este mai pronunțată cu cât oxidul alcalin este mai bazic ( $Li_2O < Na_2O < K_2O$ ).

Lenhart și Schaefer [17] au utilizat un electrod de referință de zirconă stabilizată și un electrod de mă-

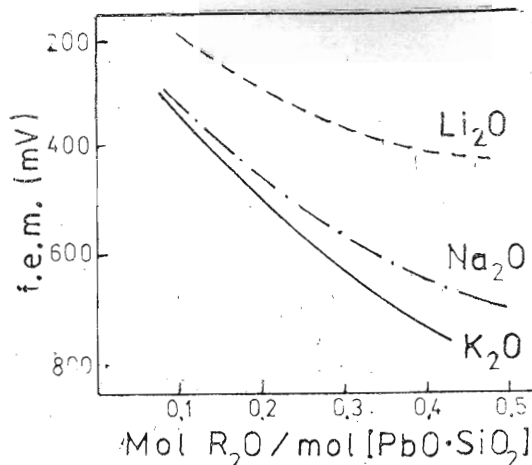


Fig. 3 - Forța electromotoare în funcție de concentrația oxizilor alcalini în topituri de  $PbO \cdot SiO_2$  la  $900^\circ C$ .

Electromotive force versus alkali oxide concentration for  $PbO \cdot SiO_2$  melts at  $900^\circ C$ .

sură din Pt. Forța electromotoare este dată de reacția:

$$f.e.m. = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left[ \frac{P_{O_2} \text{ (gaz de referință)}}{a_{O_2} \text{ (topitură de sticlă)}} \right] \quad (4.6)$$

Autorii au folosit o topitură de sticlă de referință, de compoziție 74%  $SiO_2$ , 16%  $Na_2O$ , 10%  $CaO$  față de care au studiat influența elementelor cu mai multe valențe asupra activității oxigenului la temperaturi cuprinse între 1000 și  $1400^\circ C$ . Rezultatele sînt prezentate în figura 4.

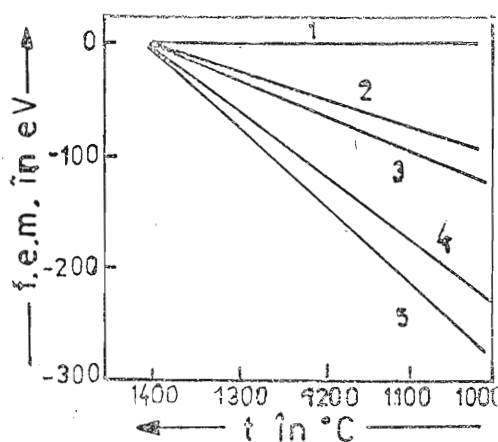


Fig. 4 - Forța electromotoare în funcție de temperatură la diferite adaosuri de 0,4% oxizi:

Electromotive force versus temperature for several admixtures (0.4% wt oxide):

1 - sticlă de referință, reference glass; 2 -  $CeO_2$ ; 3 -  $Mn_2O_3$ ; 4 -  $Fe_2O_3$ ; 5 -  $As_2O_3$ .

O serie de cercetători folosesc echilibrul redox ca indicator de bazicitate. Astfel, toate experimentele privind echilibrul redox arată că proporția formei oxidate a unui ion crește odată cu creșterea bazicității topiturii. De aceea, valoarea raportului formelor oxidat/redux poate fi o măsură a bazicității topiturii. Măsurătorile raportului oxidat/redux se realizează prin metode electrochimice [18, 19, 20].

Astfel Sasahira și Yokokawa [19, 20] au determinat raportul  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  și  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  în topituri din sistemul  $Na_2O - B_2O_3$  prin măsurători electrochimice. Autorii

definesc bazicitatea topiturii prin activitatea ionului de oxigen cu relația:

$$pO = -\log_{10} [a_{Na_2O}/a_{Na_2O}^0] \quad (4.7)$$

unde  $a_{Na_2O}$  și  $a_{Na_2O}^0$  sînt activitățile  $Na_2O$  în probă și în starea standard. Bazicitatea poate fi exprimată în funcție de raportul concentrațiilor formei oxidate și reduse și de rădăcina pătrată din coeficienții de difuzie ai celor două forme.

$$pO = 6,97 - 16,3 X_{Na_2O} \quad (0,05 < X < 0,33) \text{ la } 1300 \text{ K} \quad (4.8)$$

$$pO = 6,30 - 13,8 X_{Na_2O} \quad (0,15 < X < 0,30) \text{ la } 1400 \text{ K} \quad (4.9)$$

în care  $X_{Na_2O}$  reprezintă fracția molară de  $Na_2O$  în topitură  $x \cdot Na_2O \cdot (1-x) \cdot B_2O_3$  în atmosfera de  $O_2$  la 1 atm.

Aceste ecuații arată că bazicitatea topiturilor poate fi determinată din măsurătorile echilibrului redox, dar nu sînt suficiente date experimentale pentru a defini bazicitatea topiturilor cu o relație de tipul (4.7).

#### 4. 3. Metoda bazicității optice

Duffy și Ingram [7, 8, 22 – 24] au utilizat ioni indicatori din grupul cu configurația electronică [Xe]  $6s^2$  care au cifra de ionizare cu două unități mai mică decît numărul grupei ( $Tl^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ) și care pot măsura proprietatea donoare a ligandului datorită tranziției  $S \rightarrow P$ . Acești ioni absorb în UV la o frecvență cu atît mai mică cu cît bazicitatea mediului este mai mare. Ei au propus o scară de bazicitate avînd la un capăt numărul de unde la care absoarbe ionul indicator izolat, deci într-un mediu lipsit de bazicitate, și la celălalt capăt numărul de unde la care absoarbe același ion aflat într-un mediu foarte bazic pe care ei l-au considerat, din lipsa datelor experimentale,  $CaO$ , ca și cînd în acest oxid oxigenul ar avea puterea donoare maximă. Această scară de bazicitate au definit-o ca bazicitate optică  $\Lambda_{exp}$ . Pentru cei trei ioni relațiile care definesc bazicitatea optică sînt:

$$\Lambda_{Pb(II)} = \frac{60.000 - \nu}{31.000} \quad (4.10)$$

$$\Lambda_{Bi(III)} = \frac{56.000 - \nu}{28.800} \quad (4.11)$$

$$\Lambda_{Tl(I)} = \frac{55.300 - \nu}{18.300} \quad (4.12)$$

unde  $\nu$  este numărul de unde (în  $cm^{-1}$ ), al maximumului de absorbție al ionului respectiv în sticlă.

Această scară, deși este relativă datorită capetelor ei, are o mare importanță deoarece permite determinări experimentale de bazicitate relativ ușor, care furnizează informații interesante. Rezultatele obținute pentru sticle în sistemul  $Na_2O-B_2O_3$  cu ajutorul celor trei ioni sînt prezentate în figura 5.

Duffy și Ingram au propus și o relație pentru calculul bazicității optice teoretice  $\Lambda_{th}$  ale cărei valori să fie în concordanță cu bazicitatea optică experimentală  $\Lambda_{exp}$  [8]:

$$\Lambda_{th} = 1 - [(Z_A \cdot r_A/2)(1 - 1/\gamma_A) + (Z_B \cdot r_B/2)(1 - 1/\gamma_B) + \dots] \quad (4.13)$$

în care  $Z_A, Z_B, \dots$  sînt cifrele de oxidare ale cationilor  $A, B, \dots$ ,  $r_A, r_B, \dots$  sînt rapoartele dintre cifrele de oxidare ale cationilor  $A, B, \dots$  și numărul de atomi de oxigen din sticlă, iar  $\gamma_A, \gamma_B, \dots$  sînt parametrii moderatori

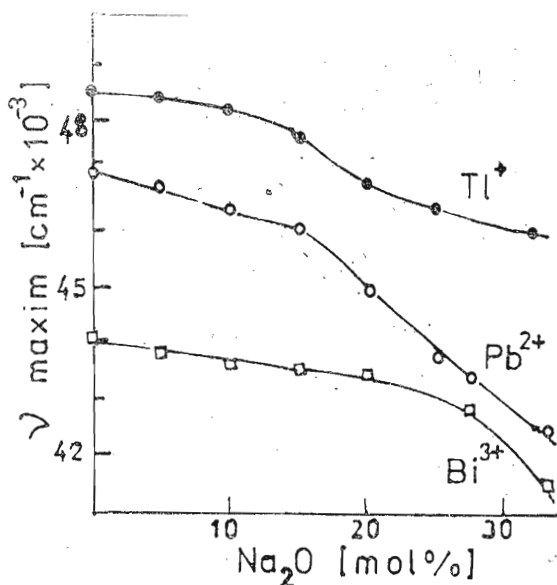


Fig. 5 – Numărul de unde  $\nu$  al maximumului de absorbție pentru ionii  $Tl^+$ ,  $Pb^{2+}$  și  $Bi^{3+}$  în sticle boro-sodice.

The wave number  $\nu$  of the superior absorption edge for  $Tl^+$ ,  $Pb^{2+}$  and  $Bi^{3+}$  ions in sodium-borate glasses.

de bazicitate care exprimă scăderea puterii donoare a oxigenului datorită proprietății de polarizare a fiecărui cation.

Totuși valorile experimentale determinate  $\Lambda_{exp}$  nu corespund totdeauna cu cele calculate  $\Lambda_{th}$  mai ales pentru sistemele  $Na_2O-B_2O_3$  și  $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$  [25].

#### 4.4. Metode utilizînd ionii metalelor tranziționale

În concordanță cu conceptul de autoionizare introdus de Jander, este evident că bazicitatea sticlelor boratice sau silicatică este dependentă de activitatea grupărilor  $B(O_{1/2})_2O^-$  sau  $Si(O_{1/2})_3O^-$  formate în topitură în urma reacțiilor acid-bază.

Posibilitatea de a folosi ioni ai metalelor tranziționale ca indicatori pentru determinarea relațiilor acid-bază în sticlele silicatică sau boratice, astfel încît să poată fi studiate spectroscopic, se datorează faptului că simetria coordinației acestor ioni se schimbă odată cu bazicitatea topiturii [3].

Paul [3] a utilizat ca indicatori  $Cr(VI)$ ,  $V(V)$ ,  $U(VI)$ ,  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$  pentru estimarea bazicității sticlelor boroalcaline, înregistrînd spectrele în UV și vizibil. Utilizarea  $Cr(VI)$  și  $V(V)$  se bazează pe transformarea complexilor borocromat și borovanadat în cromat și respectiv vanadat, odată cu creșterea bazicității sistemului. Ionul  $U(VI)$  formează grupări uranil  $[UO_2]^{2+}$  și grupări uranat  $[UO_4]^{2-}$ . Odată cu creșterea bazicității grupările uranil se transformă în grupări uranat, astfel încît urmărirea acestui echilibru (cu ajutorul culorii) dă informații asupra bazicității topiturii. Utilizarea  $Co(II)$  și  $Ni(II)$  se bazează pe schimbarea simetriei de coordinare a ionilor de la simetria octaedrică la cea tetraedrică odată cu creșterea bazicității topiturii. Paul, studiînd spectrele în UV ale unor sticle boroalcaline dopate cu acești ioni tranziționali, obține informații de ordin calitativ privind bazicitatea acestor sticle.

Baltă [28] propune o metodă cantitativă de determinare a bazicității sticlelor oxidice folosind absorbția prin transfer de sarcină a ionilor 3d. Autorul și colaboratorii au utilizat absorbția prin transfer de sarcină a ionilor 3d, foarte intensă, din cauză că este o tranziție



permisă și puternic influențată de puterea donoare de electroni a atomilor de oxigen.

Ca ion indicator pentru determinarea experimentală a bazicității sticlei a fost ales  $\text{Cu}^{2+}$  [29]. Mărima experimentală utilizată ca măsură a bazicității este energia minimă, exprimată ca număr de unde, la care are loc absorbția prin transfer de sarcină a complexului  $\text{Cu}^{2+}\text{O}_6$ . În medii bazice ea corespunde unui maxim al curbei de absorbție spectrale, care are o formă simplă.

În [30] s-a arătat că energia absorbției prin transfer de sarcină a elementelor tranziționale este influențată de numeroși factori, printre care: natura ionului 3d, concentrația lui în sticlă, tratamentul termic suportat de sticlă și desigur bazicitatea sticlei. De aceea a fost standardizată o metodă experimentală de determinare a bazicității, prezentată în [28]. Relația obținută în urma determinării bazicității unor etaloane este:

$$\rho B = 151 - 0,00259 \cdot \nu \quad (4.14)$$

În acest fel devine posibilă determinarea experimentală a  $\rho B$ , măsurând  $\nu$  al maximumului de absorbție și calculând  $\rho B$  cu relația (4.14). Cu puține excepții, diferențele dintre valorile  $\rho B$  calculate cu relația (4.14) și cele teoretice calculate cu relația (3.2) nu depășesc + 0,5%.

Metoda propusă conduce la obținerea experimentală relativ ușoară a unor rezultate sigure privind bazicitatea sticlelor. Fiind rezultatele experimentale cu cele calculate cu relația (3.2) se pot obține informații privind structura sticlei, cum ar fi numărul de coordinare al unor atomi, sau proporția de atomi cu un anumit număr de coordinare.

#### 4.5. Metoda refracției molare a oxigenului

Iwamoto [21] ia în considerare ideea mai veche conform căreia reacțiile dintre anionii silicatici pot fi exprimate în forma:



unde  $\text{O}^0$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  reprezintă oxigenul punctat, nepunctat și respectiv ionul de oxigen.

În [21] sint date relații pentru calculul fracțiilor molare ale celor trei tipuri de oxigen funcție de fracțiile molare ale  $\text{SiO}_2$  și respectiv oxidului modificador, numărul de moli de  $\text{O}^{2-}$  care reacționează conform reacției (4.15) precum și funcție de constanta de echilibru a aceleiași reacții determinată din energia liberă a sistemului  $\text{MO}-\text{SiO}_2$ . De asemenea, sint prezentate variațiile fracțiilor molare ale celor trei tipuri de oxigen în sistemele  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{PbO}-\text{SiO}_2$  în funcție de fracția molară a oxidului modificador.

Iwamoto și colaboratorii [26, 27] definesc conceptul de bazicitate de refracție ca fiind raportul dintre refracția ionică a oxigenului determinată experimental  $R_{\text{O}}^{ex}$  în sticle și în sticla de  $\text{SiO}_2$ :

$$B_{ref} = \frac{R_{\text{O}}^{ex}(\text{în sticle})}{R_{\text{O}}^{ex}(\text{în sticla de } \text{SiO}_2)} \quad (4.16)$$

Corelind bazicitatea de refracție cu bazicitatea optică, autorii susțin că  $B_{ref}$  poate fi folosită ca o măsură a bazicității sticlelor silicatiche. De asemenea metoda refracției molare ne dă indicații foarte utile privind fracția ionică a  $\text{O}^0$ ,  $\text{O}^-$  și  $\text{O}^{2-}$  și deci indirect se pot face aprecieri asupra bazicității topiturilor precum și corelarea valorilor obținute prin această metodă cu cele obținute prin alte metode de determinare a bazicității.

## 5. Concluzii

Studiul literaturii de specialitate a demonstrat existența mai multor teorii acid-bază cu aplicații mai mult sau mai puțin limitate pentru sistemele oxidice. În funcție de context se poate apela la o anumită teorie în scopul obținerii unor informații cât mai utile.

Pentru aprecierea calitativă și cantitativă a bazicității sistemelor oxidice, literatura de specialitate conține o serie de metode de calcul și experimentale, cu limitări pentru anumite domenii compoziționale și structurale. Parcurgerea lor oferă indicații privind precizia, domeniul de aplicabilitate și caracterul relativ sau absolut al valorilor obținute.

## BIBLIOGRAFIE

1. Burnea, I., Burnea, L. — Teoria energo-structurală, o nouă concepție asupra fenomenului acido-bazic, Scrisul românesc, Craiova, 1988.
2. Constantinescu, G., Negoiu, M., Constantinescu, C. — Chimie anorganică, vol. 1, Ed. Tehnică, 1986.
3. Paul, A. — Chemistry of Glasses, London, New York, 1982.
4. Hoyer, E. — Sauren und Basen, Leipzig, 1983.
5. Baltă, P. — Tehnologia sticlei, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1984.
6. Baltă, P., Baltă, E. — Introduction to the Physical Chemistry of the Vitreous State, Ed. Academiei RSR, București, România, Abacus Press, Tunbridge Wells, Kent, England, 1976.
7. Duffy, J. A., Ingram, M. D. — J. Amer. Chem. Soc. 93(1971), p. 6448-6454.
8. Duffy, J. A., Ingram, M. D. — J. Non-Crystalline Solids, 21(1976) p. 373-410.
9. Paul, A., Douglas, R. W. — Phys. Chem. Glasses, 8(1967), p. 145-151.
10. Weyl, W. A., Marboe, E. C. — The Constitution of Glass, a Dynamic Interpretation, Acad. Press, New York, London, 1964.
11. Baltă, P., Spurcaci, C. — Mater. de Constr., 15(1985), p. 27-29.
12. Baltă, P., Spurcaci, C., Radu, D., Dumitrescu, O. — J. Non-Crystalline Solids, 71 (1985), p. 69-75.
13. Baltă, P., Spurcaci, C., Radu, D. — Al XIV-lea Congres Internațional asupra Sticlei, New Delhi, 1986, vol. III, p. 23-28.
14. Paul, A. — Proc. XVth Congress on Glass, Leningrad, 1989.
15. Pearce, M. L. — J. Amer. Ceram. Soc., 47 (1964), p. 342-347.
16. Pearce, M. L. — J. Amer. Ceram. Soc., 48 (1965), p. 175-178.
17. Lenhart, A., Schaefer, H. A. — Glastechn. Ber., 58 (1985), p. 139-147.
18. Dratovschi, M., Ucitilova, M. — Electrochim. Acta, 31 (1986), p. 1417-1420.
19. Sasahiro, A., Yokokawa, T. — Electrochim. Acta 29(1984), p. 533-540.
20. Sasahiro, A., Yokokawa, T. — Electrochim. Acta, 30(1985), p. 441-448.
21. Iwamoto, N., Makino, Y. — J. Non-Crystalline Solids, 34(1979), p. 381-391.
22. Duffy, J. A., Ingram, M. D. — J. Chem. Phys., 54(1971), p. 443.
23. Duffy, J. A., Ingram, M. D. — J. Amer. Chem. Soc., 38 (1974), p. 543.
24. Duffy, J. A., Grant, R. J. — J. Phys. Chem., 79(1975) p. 2780-2785.
25. Alexander, N. M. și col. — J. Non-Crystalline Solids, 91(1987) p.63-82.
26. Iwamoto, N., Makino, Y., Kasahara, S. — J. Non-Crystalline Solids, 68(1984), p. 379-388.
27. Iwamoto, N., Makino, Y., Kasahara, S. — J. Non-Crystalline Solids, 68 (1984), p. 389-397.
28. Baltă, P. — Proc. XVth Congress on Glass, Leningrad, 1989.
29. Baltă, P., Spurcaci, C., Biale, M. — comunicare prezentată la Conferința de Chimie și Inginerie Chimică, IPB, 1985.
30. Baltă, P. — Mater. de Constr., 18 (4) 293-298 (1988).