

INSTITUTUL POLITEHNIC "MILAN VULKA"
TIMIȘOARA
FACULTATEA DE TEHNLOGIE CHIMICĂ

PROCESE REDOX ÎN SISTEME SILICATICE
LA TEMPERATURI RIDICATE

Teză pentru obținerea titlului de
doctor inginer

Ing. ZOLEAN ȘTEFAN

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICĂ"
TIMIȘOARA

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC

Prof. Dr. Ing. BECHERESCU DUMITRU

INSTITUTUL	TIMIȘOARA
Volume:	557/135
Dulap:	118 H

C O N T I N U T
=====

PAGINA

INTRODUCERE	1
CAP. I. FUNDAMENTAREA CULORII IN SISTEME VITROASE	3
I.1. Culorarea sticlelor. Spectre de absorbtie.	3
I.2. Termenii de eciditate și bozi- citate la sticle.	15
I.3. Asemănarea cu soluțiile abor- ganice.	20
I.4. Echilibre redox în sticle	23
CAP. II. STICLE BOROSILICATICE CU TITAN	33
CAP. III. PROCESE REDOX ÎN STICLE BOROSILI- CATEICE CU TITAN ALĂURI DE ELEMENTE TRANSITIONALE.	46
III.1. Procese redox în sticle borosilicaticice cu titan și crom	46
III.2. Procese redox în sticle bo- rosilicaticice cu titan și va- nadiu	51
III.3. Procese redox în sticle boro- silicaticice cu titan și mangan	56
III.4. Procese redox în sticle boro- silicaticice cu titan și molib- den	62
III.5. Procese redox în sticle boro- silicaticice cu titan și cupru.	66

PAGINA

III.6.	Procese redox în sticle borosilicetice cu titan și cobalt	70
III.7.	Fierul în sticle borosi- licetice cu titan.	75
III.8.	Nichelul în sticle borosi- licetice cu titan.	80
CAP. IV.	LANTÂNIDE ȘI ACTINIDE ÎN STICLE BOROSILICETICE CU TITAN	84
CAP. V.	CONCLUZII. ÎNTRĂBUNĂRI	90
	BIBLIOGRAFIE	94

INTRODUCERE

=====

Știința solidului, ca domeniu interdisciplinar prin esență s-a născut și dezvoltat în secolul nostru ca o necesitate a civilizației umane cu menirea de a pune la dispoziția tehnicii de vîrf atît materiale noi cît și fundamentări teoretice indispensabile progresului.

Chimia stării solide, în acest context, a avut de înfruntat aspecte specifice, care odată cu dezvoltarea mijloacelor de investigație nu a întîrziat să-și dea roadele prin aportul unui număr mare de oameni de știință.

Literatura mondială de specialitate este încă tributară unor idei neelucidate, insuficient fundamentate pe stadiul actual al cunoștințelor de fizică și chimie. În acest sens starea vitroasă oferă un vast teren de cercetări a căror finalitate se ancorează foarte des în necesitățile tehnicii de vîrf (semiconductori, laseri, optică etc.) sau în problematica cercetării fundamentale.

Procesele petrecute în sticle, atît cele legate de elaborarea lor, cît și cele ce stau la baza proprietăților lor, au fost abordate în ultimii treizeci de ani, din ce în ce mai mult în prisma universalității proceselor chimice. Indiferent în ce domeniu sau material are loc un proces, transformările la nivelul învelișului electronic sînt determinante în interpretarea rezultatelor.

Astfel s-a reușit ca în cercetările din domeniul stării vitroase să se folosească sistematic teorii și legi bine fundamentate în chimia soluțiilor, chimia fizică a cristalelor sau în chimia metalelor și a compușilor anorganici.

Ideea de reacții în sticlă este mai puțin obișnuită și în orice caz este folosită în referințele la starea topită a sticlelor.

Lucrarea de față își propune aprofundarea ideii de reacție

în sticlă, extinzând-o în sticla rigidă, la temperaturi pînă în apropierea punctului de înmuiere sub sarcină. Categoria de reacții studiate sînt cele de oxidoreducere a unor metale tranziționale într-o matrice vitroasă bine determinată experimental. Alături de reacții redox au loc și interesante transformări coordinaative, care împreună duc la modificări sensibile de culoare în sticla rigidă odată cu încălzirea ei.

Lucrarea se încadrează în sfera de preocupări ale catedrei de Tehnologia Silicaților din cadrul I.P. Timișoara, în ce privește studiul mecanismelor și transformărilor petrecute în învelișul electronic al elementelor tranziționale incluse în sisteme vitroase.

Mulțumesc pe această cale Domnului Prof. dr. ing. Becherescu Dumitru și Domnului Prof. dr. ing. Cristea Viorel pentru orientările și îndrumările date pe parcursul elaborării tezei. Deasemenea îmi exprim recunoștința față de Domnul Prof. dr. ing. Baltă Petru pentru ideile sugerate și observațiile făcute la lectura tezei.

CAP. I. FUNDAMENTAREA CULORII ÎN SISTEMELE VITROASE

=====

I. 1. CULOAREA STICLELOR. SPECTRE DE ABSORBȚIE

Culoarea sticlei a avut un rol important încă din perioada apariției ei. Cu dezvoltarea civilizației și a tehnicii importanța sticlelor colorate a crescut și pe lângă destinațiile decorative au apărut întrebuintări industriale. Treptat s-a ajuns ca culoarea sticlelor să fie o proprietate importantă, iar studiul ei să conducă la intimitățile structurale ale solidului. Culoarea sticlelor și a substanțelor anorganice este cauzată de fenomene asemănătoare, dar diferite de cele ale pigmentilor organici.

Cea mai răspândită cale pentru colorarea sticlei o constituie introducerea unor ioni, care au substraturi "d" sau "f" parțial ocupate cu electroni. Cauza culorii compușilor cu ioni tranziționali rezidă în tranziția electronilor "d" între nivelele energetice diferite, apărute în urma scindării orbitalilor din starea fundamentală a ionilor liberi sub acțiunea câmpului electrostatic înconjurător. Numărul și poziția acestor benzi depinde atât de configurația electronică a ionului cromogen, cât și de simetria și intensitatea câmpului electrostatic înconjurător.

Colorația conferită unei sticle de acești cationi depinde de o serie de factori, dintre care cei mai importanți sînt : compoziția chimică a sticlei de bază, caracterul oxidant sau reducător al atmosferei în care se realizează sinteza sticlei, temperatura și uneori tratamentul termic.

Astfel, într-un mediu puternic oxidant, echilibrul reacției $2\text{FeO} + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3$ se deplasează spre dreapta cu formarea de Fe_2O_3 , care colorează cu mult mai puțin sticla decît FeO .

Influența temperaturii se poate ilustra în cazul sticlelor colorate cu cupru. Sticlele care au în topitură la tempera-

tură mai joasă culoarea albastră, devin verzi la temperaturi ridicate. Sticlele colorate cu cobalt, roz la temperatură ordinară devin albastre prin încălzire.

Dacă în cazul fierului schimbarea culorii poate fi atribuită unei variații a cifrei de oxidare a cationului colorant, în cazul cuprului și a cobaltului este desigur o altă explicație

Din numeroasele încercări de a explica schimbarea culorii cu variația compoziției chimice a sticlei de bază, în cele ce urmează ne vom opri la cele mai importante.

Intr-o măsură importantă compoziția chimică a sticlei poate influența o deplasare a echilibrului formator \longleftrightarrow modificator.

În compoziția sticlelor intră - în general - ca oxizi formatori de rețea : SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 etc., oxizi acizi, cu coordinația 4 a cationului lor ; oxizii modificatori de rețea, ca oxizii bazici : Na_2O , K_2O , CaO etc., cu coordinația cationului 6 sau mai mare și oxizi intermediari care sînt oxizi amfoteri Al_2O_3 , Cr_2O_3 , ZnO etc. Oxizii intermediari pot funcționa în funcție de compoziția sticlei, fie ca oxizi acizi, fie ca oxizi bazici, deci ei pot ocupa fie poziție de formatori (în mediu bazic, n.c.= 4), fie poziție de modificatori (în mediu acid, n.c.= 6). Caracterul "acid" sau "bazic" al unei sticle depinde nu numai de raportul cantitativ dintre oxizii formatori și modificatori de rețea, ci și de natura acestor oxizi. Printre oxizii formatori de rețea P_2O_5 are un caracter mai acid decît SiO_2 , iar în seria oxizilor modificatori bazicitatea crește $\text{Li}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$.

a) Una din ipotezele pentru explicarea variației culorii cu compoziția sticlei, consideră oxizii coloranți ca oxizi intermediari, care funcționează fie ca formatori - cînd au o culoare - fie ca modificatori - cînd au altă culoare. Această ipoteză are în vedere caracterul mai mult sau mai puțin amfoter al oxizilor ionilor tranziționali. Cînd colorantul trece din poziție de modificator în cea de formator, benzile de absorbție d-d se deplasează spre lungimi de undă mai mari. Spre exemplu, sticla cu conținut redus de Fe_2O_3 și care este incoloră sau slab

gălbui, devine galben brună dacă se îmbogățește în oxizi bazici. Trecerea fierului (Fe_2O_3) din poziția de modificator în poziția de formator, a avut ca efect intensificarea și deplasarea absorbției spre lungimi de undă mai mari.

În unele cazuri, schimbarea caracterului acid sau bazic al unei sticle duce la modificarea etapei de oxidare a unui element. De exemplu cromul se găsește în sticlă sub formă de Cr^{3+} (Cr_2O_3) sau sub formă de Cr^{6+} (CrO_3). Oxidul superior funcționează numai ca formator de rețea, fiind o anhidridă tipică. La temperaturi înalte CrO_3 nu este stabil decât dacă este combinat cu oxizi bazici (formând cromăți). Deci pentru a putea avea o cantitate mare de CrO_3 în sticlă, aceasta trebuie să aibă o compoziție accentuat bazică iar atmosfera de topire oxidantă. În schimb, într-o sticlă de compoziție pronunțat acidă, CrO_3 se va descompune rezultând Cr_2O_3 și O_2 chiar și în condițiile unei atmosfere oxidante. Cr_2O_3 rezultat, având caracter amfoter, poate ocupa atât poziția de formator cât și cea de modificator și poate fi prezent atât în sticlele de compoziție acidă cât și în cele bazice.

b) O altă ipoteză pentru explicarea schimbării culorii cu compoziția sticlei are în vedere influența cifrei de coordinație a ionilor coloranți asupra spectrului de absorbție a ionului respectiv.

În cazul unor ioni pentru o anumită cifră de coordinație a ionului îi corespunde o anumită culoare. Astfel ionul Co^{2+} când are cifra de coordinație 6 colorează sticlele în roșu, iar dacă are coordinație 4 le colorează în albastru.

Cifra de coordinație a colorantului este determinată de grupările structurale ale sticlei de bază, care la rândul lor pot fi și ele funcție de compoziție. Astfel, în sticle de B_2O_3 în care borul are cifra de coordinație 3, ionul Co^{2+} are coordinația 6 și o colorează în roșu. În schimb, în sticla de compoziția tetraboratului de sodiu ude borul are coordinația 4, ionul Co^{2+} are cifra de coordinație 4 și o colorează în albastru. În acest exemplu, schimbarea culorii nu se datorează schimbării cifrei de oxidare ci schimbării cifrei de coordinație a ionului colorant.

Un alt ion tranzițional, care colorează diferit sticla în funcție de schimbarea coordinației este nichelul. Atunci când ionii Ni^{2+} sînt tetracoordinați cu oxigenul sticla este colorată în brun, iar cînd se găsește ca hexacoordinat sticla este colorată în verde.

Intre cele două interpretări prezentate (a și b) asupra cauzelor care determină schimbarea culorii în funcție de compoziția sticlei de bază, este o legătură strînsă, cele două teorii fiind folosite deseori în paralel.

Interpretarea dată de R.W. Douglas asupra colorării cu CoO a sticlelor borice este următoarea :

Intr-o topitură boratică acidă, oxidul de cobalt acționează ca o bază încercînd să reducă aciditatea solventului și prin aceasta se formează Co^{2+} octaedric (hexacoordinat). Invers, într-o topitură boratică bazică, oxidul de cobalt se va comporta ca un acid, consumînd ionii de oxigen nelegați în punte din topitură, ajungînd prin aceasta la configurația tetraedrică.

Intr-o topitură cu compoziție constantă, bazicitatea variază cu temperatura. În aceste condiții este de așteptat ca temperatura sticlei să influențeze echilibrul Co^{2+} octaedric \rightleftharpoons Co^{2+} tetraedric.

Variația temperaturii în domeniul de recoacere nu se manifestă în spectrul de absorbție al sticlei răcite la temperatura camerei. Efectul temperaturii în domeniul superior al celui de recoacere nu este încă bine precizat.

Interpretarea colorării sticlei pe baza coordinației ionilor coloranți , explică mai multe fapte decît ipoteza precedentă. Există însă unele date experimentale, care nu pot fi explicate numai prin variația coordinației. /23/, /24/.

Astfel, sticlele pe bază de SiO_2 și Li_2O sînt colorate de Ni^{2+} în galben ; cele pe bază de SiO_2 și Na_2O în gri; iar cele pe bază de SiO_2 și K_2O în roșu purpuriu. Culorile diferite - în acest caz - sînt explicate prin polarizarea diferită a ionilor de oxigen din sticlă de către Ni^{2+} . Astfel, cînd aceștia sînt puternic polarizați (în sticlele cu potasiu) nichelul este tetracoordinat, iar cînd sînt puțin polarizați (în sticlele cu litiu) nichelul este hexacoordinat. În sticlele cu sodiu, se stabilește

un echilibru între cele două forme de complexare ale nichelului (culoare cenușiu-gri).

Deci cauza schimbării culorii nu se explică numai prin schimbarea coordinației ci trebuie să se țină cont și de polarizarea ionilor. Explicația prin polarizare are meritul că ia în considerare influența posibilă a câmpului electrostatic înconjurător asupra colorației cu un anumit ion. Totuși și în această ipoteză mai sînt neglijați factori de simetrie, care pot influența colorația.

Astfel, simetria norului electronic, stabilit ca rezultat al polarizării între ioni, poate fi de simetrie σ , fie σ și π în același timp.

Se observă că pentru a găsi o modalitate de interpretare mai riguroasă, a culorii din sticlă se impune abordarea acestei probleme în termenii teoriei câmpului cristalin, sau mai general al teoriei câmpului liganzilor.

Astfel se impune urmărirea diferențierii energetice a unor orbitali din ionii cromogeni și deci modificarea posibilităților de excitație. Stările energetice posibile ale electronilor de valență nu formează o serie continuă, ci constau dintr-o serie de benzi separate de zone interzise (domenii spectrale pentru care nu există soluții de tipul undă ale ecuației Schrödinger). Lățimea benzilor permise crește cu creșterea nivelului energetic corespunzător, paralele cu îngustarea zonelor interzise. Indiferent de caracterul legăturii, micșorarea distanței dintre particule duce la lărgirea și suprapunerea nivelelor energetice.

Cu cît această suprapunere este mai pronunțată cu atît are loc trecerea mai ușoară a electronilor din benzile inferioare ocupate în cele superioare neocupate.

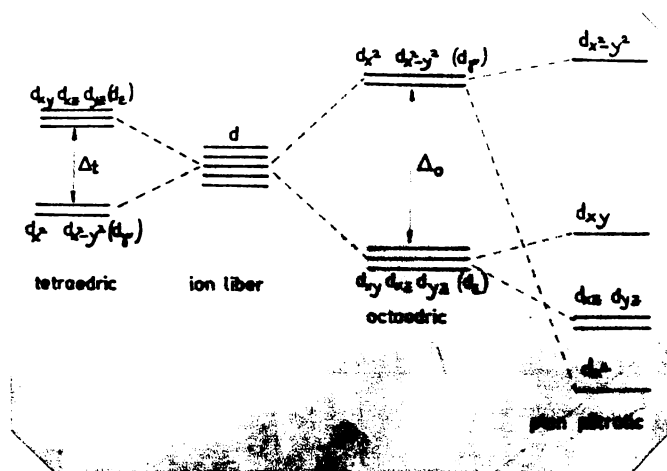
Imaginea oferită de spectrul energetic în benzi poate explica o serie de constatări experimentale legate de spectrul de absorbție, respectiv culoarea solidelor. Astfel, în diamant, lățimea zonei interzise este de cca. 44000 cm^{-1} , ceea ce determină ca tranzițiile electronice din banda de valență în banda de conducție să aibă loc în domeniul UV al spectrului și ca atare el este incolor.

În cazul CdS lățimea zonei interzise este de cca. 20000 cm^{-1} ce determină absorbția zonei albastre a spectrului vizibil

și culoarea galben-portocalie a acestei substanțe.

La Si elementar zona interzisă se situează în întregime în infraroșu, toate radiațiile din domeniul vizibil pot produce tranziții electronice și ca atare el apare cenușiu, cu luciu metalic.

Scindarea orbitelor 3 d depinde în mod esențial de simetria câmpului liganzilor care, în cazul sticlelor oxidice, sînt atomi de oxigeni. Simetriile după care sînt coordinați ionii tranziționali sînt : tetraedrică și plan pătratică pentru număr de coordinare n.c = 4, iar pentru n.c = 6 corespunde simetria octaedrică . Schematic se poate reprezenta ca în fig. 1 .



Observînd ecuația parametrului de scindare Δ pentru câmpul octaedric dată de Ilse și Hartman /1/ rezultă că poziția benzii de absorbție depinde de toți factorii care influențează sarcina electrică efectivă a particulelor care coordonează cationul, sarcină care determină intensitatea câmpului liganzilor.

Pe lângă simetria liganzilor și intensitatea câmpului electrostatic înconjurător, poziția benzilor de absorbție mai este determinată și de distorsiunea poliedrelor de coordinare (efectul John-Teller). Distorsiunea poate fi provocată de pre-

zența unor particule diferite în poliedrul de coordinare, de ordonarea parțială a particulelor în același fel în stare condensată sau de însăși ionul tranzițional.

Teoriile pe baza cărora a fost posibilă interpretarea spectrelor electronice ale compușilor tranziționali sînt teoria cîmpului cristalin și teoria cîmpului liganzilor.

În această idee originea absorbției se categorisește astfel :

- benzi atribuite tranzițiilor d-d (vizibil și u.v.) ;
- benzi atribuite proceselor de oxido-reducere sau benzi cu transfer de sarcină (ultraviolet) ;
- benzi proprii liganzilor .

Benzi atribuite tranzițiilor d-d . Originea absorbției în domeniul lungimilor de undă mari a putut fi explicată numai în momentul în care s-a stabilit efectul cîmpului creat de liganzi asupra stărilor ionului metalic. Adică absorbția în acest domeniu spectral își are originea în cîmpul cristalin. Datorită acestui fapt, examinarea diagramelor nivelelor de energie ale unui sistem dat (diagrama Orgel) permite aprecierea numărului benzilor de absorbție în domeniul lungimilor de undă mari. De exemplu în cazul ionilor de configurație d^1 , se prevede o singură tranziție care corespunde promovării singurului electron dintr-un nivel în altul.

O comportare spectrală analoagă se constată și la combinațiile complexe cu structură octaedrică, în care ionul metalic are o configurație d^9 . Ionul cupru bivalent hexacoordinat prezintă o singură bandă de absorbție slabă și foarte largă.

Benzile de intensitate scăzută corespund așa numitelor tranziții interzise de reguli de selecție (Raport sau spini impari) ./2/. Într-o combinație complexă de simetrie octaedrică toate tranzițiile care în realitate reprezintă tranziții d-d, sînt interzise de simetrie. În realitate, însă, cele două reguli de selecție sînt atenuate de orice factor care înlătură în mod temporar sau permanent centrul de simetrie al sistemului (de exemplu cuplarea vibronică), sau pe de altă parte are loc cuplarea spin-orbită, care determină o scindare suplimentară a nivelelor

de energie. La lărgirea unei benzi poate contribui și distorsiunea de la simetria regulată, efectul John-Teller.

Un rol important în geometria curbelor de absorbție îl are tăria câmpului cristalin apreciată prin parametrul Δ . Pentru un ligand dat, parametrul de scindare Δ , variază în funcție de natura ionului metalic, de unde se poate ordona o serie spectrochimică a ionilor metalici /3/. Valoarea parametrului crește cu creșterea stării de oxidare a ionului metalic și cu trecerea de la o serie tranzițională la alta: $3d^n < 4d^n < 5d^n$.

Spectrele de absorbție ale combinațiilor complexe în domeniul lungimilor de undă mari pot fi afectate de asemenea de energia repulsiei interelectronice. Acest lucru reiese din faptul că frecvența tranzițiilor electronice calculată din diferența de energie a nivelelor între care acestea au loc, este aproape întotdeauna mai mare decât valoarea experimentală obținută din spectrele de absorbție. Deviația observată poate fi atribuită caracterului covalent al legăturii metal-ligand. Efectul repulsiei interelectronice este apreciat prin parametrul β , cunoscut sub denumirea de factor nefelaxetic, care reprezintă raportul între valoarea unui parametru reprezentativ al repulsiei interelectronice B în combinația complexă și în ionul liber corespunzător.

Parametrul β determină aranjarea ionilor metalici în serii nefelaxetice /3/.

Pentru un ligand dat, β variază cu natura ionului metalic. Astfel valoarea lui este cu atât mai mică cu cât acțiunea polarizantă a ionului metalic este mai mare și în consecință legătura metal-ligand mai covalentă.

Benzi cu transfer de sarcină. Pe lângă benzile atribuite tranzițiilor $d-d$, în spectrul de absorbție apar o serie de benzi de energie mai mare, atribuite așa-numitelor tranziții cu transfer de sarcină intermoleculare, determinate de tranziția unui electron de la o parte definită a sistemului - metal sau ligand - la alta.

În combinațiile în care ionul metalic are caracter oxidant, iar liganzii sînt ușor oxidabili, benzile cu transfer de sarcină corespund la tranziții de tipul $M \leftarrow L$, metalul fiind redus.

În combinațiile în care un ion metalic în stare de oxidare joasă coordonează liganzi cu afinitate mare pentru electroni, poate fi observat procesul invers, adică transfer de sarcină în sensul $L \leftarrow M$.

Tranzițiile cu transfer de sarcină au de obicei o energie mai mare decât cele de câmp cristalin și din această cauză benzile respective apar în general în regiunea ultraviolet. Pentru sistemele în care metalul se oxidează ușor și ligandul se reduce ușor sau invers, benzi, cu transfer de sarcină, pot să apară chiar în domeniul vizibil.

Benzi de absorbție proprii liganzilor. Pe lângă benzile de absorbție de tipurile indicate anterior, în spectrul solidelor colorate sau a soluțiilor mai apar și benzi atribuite tranzițiilor electronice din interiorul liganzilor, adică benzi proprii liganzilor.

În general, coordinarea afectează într-o măsură mai mare sau mai mică poziția benzilor de absorbție ale ligandului liber, determinând deplasări, în general mici ale acestora, care în același timp reflectă măsură în care procesul de coordinare modifică structura electronică a ligandului liber.

Revenind la cazul absorbției datorate transferului unui electron între ioni cu diferite stări de oxidare ale aceluiași atom sau între specii de atomi cu valență variabilă, trebuie precizat că pe asemenea transformări se bazează sticlele fotosensibile de diferite tipuri.

Deși se pare că teoria câmpului liganzilor nu are suficiente resurse pentru a trata în mod corespunzător și acest tip de tranziție electronică, au fost puse în evidență o serie de regularități, care pot fi totuși discutate pe baza cunoștințelor generale existente.

Astfel, banda de absorbție datorită transferului de sarcină se deplasează spre lungimi de undă mai mari o dată cu creșterea ușurinței de oxidare a ligandului. Exemplul clasic este deplasarea spectrului de absorbție al complexului: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$, în care X reprezintă un ion de halogen. Turner a obținut în sticle de diferite compoziții cu conținut de 0,25 % Fe_2O_3 curbele de absorbție din figura de mai jos. (Fig. 2).

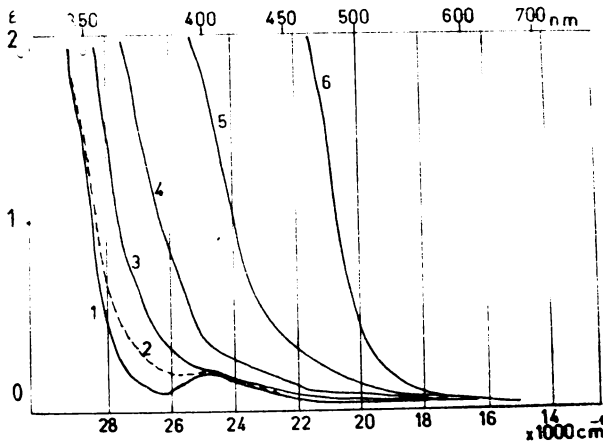


Fig. 2
Curbe de absorpție în sticle de compoziție diferite, colorate cu Fe.

Sticlele fiind oxidice, deci ligandul comun, este interesant de înțeles cauza care determină deplasarea benzilor de absorpție către domeniul vizibil. /4/.

Se știe că odată cu creșterea polarizabilității crește și ușurința de oxidare a oxigenului, sau, altfel exprimat, scade afinitatea pentru electroni a atomilor de oxigen liganzi.

Luarea în considerare a polarizabilității în modul indicat de Weyl în lucrările sale, permite de cele mai multe ori, înțelegerea corectă a fenomenelor care au loc în sticle, dovedindu-și utilitatea ca o primă aproximație, atunci când cunoașterea naturii legăturilor chimice și teoria câmpului liganzilor nu au adus încă precizări suficiente.

În cazul amintit, creșterea polarizabilității ligandului sugerează creșterea deformării învelișului electronic al oxigenului către ionul central și deci scăderea barierei energetice care se opune transferului electronului de la ligand la ionul central, o explicație logică, ușor de acceptat, a deplasării spre roșu a absorpției.

Luând cazul când proprietățile ligandului rămân neschimbate, dar variază natura ionului activ în UV, întâlnim o altă

constatare generală, că benzile datorate transferului de sarcină se deplasează spre lungimile de undă mai mari, o dată cu creșterea caracterului oxidant al ionului, fenomenul depinzând de structura electronică a acestuia.

Astfel, într-o sticlă silico-sodică influența unor ioni tranziționali asupra absorbției prin transfer de sarcină duce la o constatare că benzile se deplasează spre zona roșie a spectrului odată cu creșterea caracterului oxidant al ionului în cauză de la Ti^{2+} la Fe^{2+} la Cu^{2+} . Cea mai mică energie necesară transferului de sarcină este în cazul ceriului, motiv pentru care este frecvent utilizat în reacții de oxido-reducere fotochimică.

Un alt caz de deplasare a absorbției către lungimi de undă mai mari se întâlnește în cazul sticlelor colorate cu coloranți coloidalii : Cu, Ag și Au.

În stare dizolvată, atomii metalici puternic dispersați nu colorează sticla care, la răcire relativ rapidă, rămâne de obicei incoloră.

Printr-un tratament termic adecvat, atomii metalici se aglomerează în agregate coloidale, care absorb lumina în modul specific atomului respectiv. Pe măsura creșterii dimensiunilor particulelor coloidale, absorbția se deplasează treptat din domeniul ultraviolet și violet către roșu.

Dacă particulele unui sistem coloidal absorb selectiv anumite radiații din spectrul vizibil, sistemul capătă culoarea radiațiilor neabsorbite. Simultan cu absorbția luminii se va petrece și difuziunea ei de către particule. Se va observa că la difuziune, dacă lumina incidentă este albă, cea care traversează sistemul este roșietic-portocalie. Apare deci o colorație deplasată spre regiunile roșii ale spectrului, care nu se datorează încă absorbției luminii, ci difuziei, și spunem că avem o absorbție se deplasează spre lungimi de undă tot mai mari. Studiul cantitativ arată că intensitatea luminii difuzate I_d este invers proporțională cu puterea a patra a lungimii de undă :

$$I_d = \text{const.} \lambda^{-4} \text{ - relația fiind legea lui Rayleigh.}$$

Separarea de microfaze în sticlele răcite sau tratate termic poate fi un factor de remarcă în interpretarea absorbției luminii. /4/.

Cînd dimensiunea microfazei separate este de ordin coloidal, comportarea față de lumina incidentă a sistemului se supune legii lui Rayleigh.

Transparența sticlelor se poate modifica în limite largi în funcție de concentrația microfazelor și particularitățile microstructurii. În cazul unei dezamestecări puternice, sticla poate deveni opalescentă sau chiar opacă. În cazul în care aceste sticle conțin ioni coloranți, aceștia nu se repartizează uniform între cele două faze și se concentrează în faza mai bazică. De aici pot rezulta uneori efecte interesante asupra culorii sticlei, ținînd seama că absorbția ionilor β d este influențată în mod esențial de intensitatea cîmpului liganzilor care crește odată cu bazicitatea.

1.2. TERMENII DE ACIDITATE SI BAZICITATE

LA STICLE

Teoria modernă a structurii vitroase folosește în mod frecvent noțiunile de aciditate și bazicitate într-o accepțiune specifică chimiei stării solide.

Astfel se obișnuiește să se distingă între constituienții sticlei cei cu caracter acid. În cazul oxizilor se consideră că oxigenul donor de electroni este bazic, iar ceilalți atomi în general acceptori de electroni, sînt acizi. Într-un oxid cele două tendințe se echilibrează dînd naștere unei legături cu o anumită pondere a caracterului ionic și anumite sarcini parțiale pe cei doi atomi. Drept măsură a bazicității unui oxid față de alți oxizi, a fost aleasă ponderea caracterului ionic al legăturii metal-oxigen, așa cum rezultă din relația :

$$P = 1 - e^{-\frac{1}{4} (X_A - X_B)^2}$$

în care X_A și X_B sînt electronegativitățile celor doi atomi.

Ținînd seama că la stabilirea legăturii chimice proprietățile donoare și acceptoare de electroni ale atomilor parteneri se echilibrează, ponderea caracterului ionic al legăturii reprezintă și ponderea bazicității oxigenului (notat cu p_B), precum și a oxidului în ansamblu. Deoarece potențialul de ionizare (P_i) reflectă capacitatea acceptoare de electroni a atomilor și se determină mai corect decît electronegativitățile, s-au stabilit relații care permit calculul p_B , ținînd seama de cifra de oxidare și de numărul de coordinare. Astfel relația :

$$\lg p_B = 1,9 \times (NC)^{0,02} - 0,023 \times \frac{P_i}{NC}$$

stabilită de P. Baltă și D. Radu leagă noțiunea bazicității de aranjarea geometrică în rețeaua de sticlă NC fiind numărul de coordinare. Cifra de oxidare se ia în considerare prin valoarea

corespunzătoare a Pi, care poate fi calculată. /4/.

Legat de noțiunile de aciditate și bazicitate, oxizii sau împărțit în "formatori de rețea" și în "modificatori de rețea".

Din prima categorie fac parte în general oxizii acizi, iar din a doua categorie oxizii alcalini.

Mulți ioni ca cei ai Zn, Ni și Fe apar simultan în cele două posturi. Ponderea poziției de formator sau modificator de rețea a unui asemenea ion depinde de regimul de răcire a sistemului din care face parte. În cazul acestor ioni, prin urmare, aciditatea sticlei depinde și de istoria termică a ei.

O imagine mai completă obținem dacă luăm în considerare forțele dintre atomi cât și poziția lor geometrică în structura sticlei.

Cationii acizi formatori de sticlă exercită o atracție puternică asupra ionilor de oxigen înconjurători datorită razei ionice mai mici și sarcinii mai mari ale acestora. Din această atracție rezultă o aranjare a ionilor de oxigen cu formare de agregate care au o mărime suficientă ca să oprească ordonarea ușoară înspre formarea structurilor de cristalizare. Rezultă o agregare haotică care duce la formarea sticlei.

În cazul constituenților bazici ai sticlei (alcalii monovalente sau pământuri alcaline bivalente) având potențiale ionice mai mici ei nu pot concura cu ioni formatori de rețea și sînt prea slabi pentru a exercita o influență de orientare asupra ionilor de oxigeni la temperatura de topire a sticlei. Astfel rolul lor la construirea sticlei nu este activ.

În concurență cationilor pentru oxigen, în contextul tuturor ionilor prezenți, participarea lor activă la formarea structurii de sticlă este favorizată de următoarele condiții./5/.

1. Cîmpuri electrice puternice sau potențiale ionice ridicate. Acestea înseamnă cation cu sarcină pozitivă mare sau rază ionică mică sau amîndouă. Din acest punct de vedere ionul Fe^{3+} este mai acid ca ionul Fe^{2+} . Ionul de beriliu este mai acid decît ionul de calciu cu o sarcină egală dar cu o rază mult mai mare ;

2. Procentul ionilor de oxigen față de cationii prezenți să fie ridicat. De exemplu cînd un ion feric este introdus

Într-o sticlă silico-sodică el va concura numai cu ionul Si^{4+} care este mai acid și are potențialul ionic mai slab. Ionii Fe^{3+} au o mai mare șansă să formeze grupări de $\text{Fe}^{3+} - \text{O}_4$ dacă compoziția sticlei este cea corespunzătoare disilicatului de sodiu decât în cazul în care compoziția este corespunzătoare unui trisilicat de sodiu. În primul caz raportul între oxigen și siliciu este 2,5 în timp ce în al doilea caz este 2,25.

3) Dacă pentru un raport dat de oxigen-siliciu, ceilalți constituenți exercită numai o influență mică datorită potențialelor ionice joase, atunci ceilalți oxizi sînt baze puternice. Astfel oxidul de fier cînd este introdus în sticla de disilicat alcalin, cea mai mare șansă să formeze grupări $\text{Fe}^{3+} - \text{O}_4$ o are cînd sticla conține potasiu, apoi sodiu și la urmă litiu.

Raportul oxigen-siliciu în toate cele trei sticle este același, dar cu raza ionică de 1,33 potasiul e un concurent mai slab pentru oxigen decât ionul de Li cu raza ionică numai de 0,78. Acest efect se interpretează că sticla cu conținut de potasiu este mai bazică decât cea cu sodiu și litiu.

4) Dacă relația vîscozitate-temperatură păstrează echilibrul de temperatură înaltă, cationul are șanse mai mari să ocupe poziție de formator de rețea. În această idee sticlele care se topesc la temperatură înaltă oferă alte posibilități cationilor coloranți decât sticlele care se topesc la temperaturi mai joase. Ionul feric, de exemplu, în sticle de SiO_2 cu temperaturi ridicate de topire își asumă parțial poziția de formator de rețea. Numai în sticle fosfatice, cu temperaturi joase de topire este posibil să avem toți ionii ferici în poziții de modificali de rețea. În acest caz sticla este de culoare roz pal sau incoloră.

Poziția pe care un ion o ocupă în structură devine de importanță fundamentală în cazul sticlelor colorate, deoarece absorbția luminii de către un ion depinde de coordinare și prin urmare de poziția lui de rețea.

Creșterea bazicității poate determina creșterea cifrei de oxidare a ionului tranzițional, cu consecințe importante asupra întregului spectru de absorbție și deci asupra culorii sticlei. Deoarece în sticle ionii tranziționali se află rareori într-o

singură treaptă de valență, cazul general fiind o stare de echilibru între două cifre de oxidare, creșterea bazicității determină de fapt, deplasarea echilibrului în favoarea ionului cu cifră de oxidare mai mare. Rezultatul unei asemenea modificări a echilibrului redox este funcție de sensibilitatea ionului $3d$ și de variația compoziției de bază.

Mărirea bazicității are, în general, drept efect scăderea numărului de coordinare a atomilor minoritari. Astfel, creșterea intensității câmpului liganzilor stabilizează coordonarea tetraedrică în cazul ionilor d^1 , d^2 , d^6 , d^7 și pe cea octaedrică în cazul ionilor d^3 , d^4 , d^8 , d^9 . Ioni d^0 , d^5 și d^{10} par indiferenți față de intensitatea câmpului liganzilor în ceea ce privește cifra de coordinare.

Prin modificarea coordonării de la 4 la 6 maximul absorbției se deplasează către albastru, iar de la 6 la 4 către roșu, determinând modificări importante ale nuanței.

Modificările de culoare în cazul Fe, Co, Ni și Cu sînt datorate mai ales pozițiilor diferite pe care acești ioni o au în sticlele de diferite compoziții. Nu se pot stabili reguli generale despre această influență, dar se constată că un ion în poziția de formator de rețea produce o absorbție mai intensă lumină decît o face un ion în poziție de modificator de rețea.

Absorbția de lumină de către ionii tranziționali implică o deformare a orbitelor electronice exterioare ale lor. Florurile de Ni și Co sînt slab colorate din cauza slabei deformări ce rezultă din interacțiunea cationilor cu ionul F^- . În grupările $Cu^{2+}O_6$ sau $Co^{2+}O_6$ există o polarizare reciprocă mai slabă ca în $Cu^{2+}O_4$ sau $Co^{2+}O_4$, deoarece distanțele internucleare dintre cation și anion sînt mult mai mici în coordonarea patru decît în hexacoordinare. În plus formarea de unități asimetrice crește deformarea și absorbția de lumină.

Pentru ionii neabsorbănți influența poziției lor în structură nu este așa de evidentă dar totuși există. Aceasta se face simțită prin unele proprietăți ale sticlelor cum sînt temperatura de înmuiere, coeficientul de dilatare și constanta dielectrică.

Din considerentele prezentate se poate vedea că nu există o distincție categorică între acizi și baze în sticle și că

funcția unui anumit ion variază atât cu natura sticlei de bază cât și cu temperatura și tratamentele termice .

Cu toate acestea dacă se cunoaște cifre de coordinare și potențialul de ionizare, se pot obține informații prețioase asupra caracterului bazic al componentelor sticlelor. Deasemenea lucrările lui Ingram și Duffy /64/, /71/, explicitează noțiunea bazicității în sistemele vitroase.

I.3. ASEMĂNAREA CU SOLUȚIILE ANORGANICE

Explicația rațională și verificată în practică a structurii și comportamentului sticlelor colorate a fost bazată pe similitudinea cu soluțiile apoase. Această similitudine este surprinzător de apropiată și înțelegerea problemelor legate de sticla colorată este clarificată în mare măsură prin cunoașterea chimiei ionilor coloranți în soluții apoase și neapoase.

Analogia dintre sticlele colorate și soluții nu se limitează la simplele transformări chimice cum ar fi cele de oxidare și reducere ci se extinde la influențele fine a câmpurilor electrice înconjurătoare determinate de numărul de coordinare, distanțe interatomice, polarizabilitate și potențialele atomice ale celor mai apropiați vecini.

Hidratarrea ionilor coloranți este cunoscută ca fiind factor determinant în spectrele de absorbție. Culoarea și fluorescența ionilor și a moleculelor depinde de solubilitatea lor și pentru a înțelege spectrele de emisie și absorbție este necesar să luăm în considerare mediul înconjurător.

Solubilitatea unui ion sau molecule poate varia pe o scară largă, pornind de la formarea unui compus chimic și terminând cu o dispersiune simplă a învelișului electronic exterior printr-un efect intermolecular Stark.

Faptul că majoritatea coloranților dau culori mai vii și absorbția este mai îngustă și mai ascuțită atunci când sînt prezente într-o sticlă de potasiu mai degreabă ca în sticle cu Na și Li, este bine cunoscut.

În sticlele colorate cu Co și Mn benzile de absorbție pot fi atribuite legăturilor acestor ioni cu ioni alcalini de exemplu $Mn^{3+}-O-K^+$. Este preferabil a atribui culorile cobaltului și manganului în sticle de bază diferite, diferitelor lor stări de solubilitate. Influența ionilor alcalini pu poate fi generalizată deoarece sticlele roz de seleniu, de exemplu, suferă aceleași schimbări la înlocuirea Na cu K sau Li, numai că în acest caz colorația este dată de un element de subdiviziune atomică și

nici un fel de legături chimice nu pot să existe de la un ion alcalin la un atom neutru dizolvat.

Comparația cu soluțiile care cad în toate cazurile în care aranjamentul geometric este de mai mare importanță în dezvoltarea culorii decât forțele chimice simple.

În soluții apoase, datorită fluidității lor înalte, comparate cu rigiditatea sticlelor aranjamentele atomice sînt subiectul unei schimbări continue mai accentuate (la soluții) decât la sticle și cristale.

Culoarea dată de uraniu este un exemplu care ilustrează influența geometrică și chimică asupra aspectului de emisie și absorbție. În condiții oxidante uraniu colorează sticla în galben pal și prezintă o puternică fluorescență. Acest tip de sticlă conține grupul uranil și se aseamănă mult cu sărurile și soluțiile care conțin acest radical. În condiții reducătoare se obțin stări de valență joase, spectrele de absorbție se schimbă și dispăre fluorescența. Chiar și în cazul cînd se menține hexavalența uraniului, fluorescența se poate suprima prin adăugarea de alcalii în soluție. În soluții bazice se formează uranați de culoare galbenă intensă și nu prezintă fluorescență. Si-n cazul sticlelor, adăugarea de alcalii scade fluorescența și intensifică culoarea galbenă.

În cazul sticlelor același efect se poate obține prin adăugarea în compoziție a bioxidului de titan. TiO_2 slăbește structura sticlei și pe considerente pur geometrice prezența sa determină formarea grupărilor de uranat preferanțial față de grupările uranilice.

În acest sens există diferențe între comportarea uraniului hexavalent în soluții și sticlă.

Foarte similară este situația cu ionul Fe^{3+} cînd se formează feriti favorizați de adăugarea alcaliilor la soluții și topituri și intensifică culoarea.

În sticle aceeași schimbare poate fi obținută prin adăugarea de TiO_2 . Bioxidul de titan, considerat mai mult sau mai puțin acid, favorizează o aranjare geometrică de grupări FeO_4 în sticle, o grupare atomică care altfel se obține numai prin exces de alcalii.

Aceste exemple ilustrează importanța considerentelor geometrice în explicarea comportării coloristice a ionilor, alături de cele pur chimice.

Caz aparte este comportarea cuprului unde trebuie distinct tratată colorația ionică albastră față de cea dată de rubinul de cupru.

Comparând spectrul de absorbție al unui ion în soluție apoasă cu cel în sticlă se constată faptul că sticlele ca solvenți, schimbă poziția benzilor către lungimi de undă mai mari. Ionii în soluție apoasă sînt hidratați puternic. Ei sînt expuși la câmpurile electrice ale dipolilor de apă, care nu numai că fac tranzițiile electronice mai dificile, dar opresc emisia cuantelor de lumină.

Adăugînd săruri ale acizilor tari sau acizi puternici la soluțiile de ioni, starea lor de hidratare scade și în mod corespunzător spectrele de absorbție se apropie de cele ale sticlelor.

Asemănarea în comportamentul coloristic al soluțiilor și al sticlelor va fi folosit în această lucrare la unii ioni tranziționali unde informațiile obținute pe spectrele sticlelor nu au fost suficient de concludente. Modelul anorganic folosit a fost soluția apoasă a ionului studiat la pH acid alături de aceeași soluție la pH bazic și adăus de H_2O_2 .

I. 4. ECHILIBRE REDOX ÎN STICLE

În accepțiunea chimiei clasice oxidarea prezintă trei cazuri distincte. Astfel se numește proces de oxidare, acela în urma căruia :

- un element sau o substanță acumulează oxigen ;
- o substanță pierde hidrogen ;
- un element își mărește valența pozitivă .

Modificările valenței pozitive în cazul elementelor tranziționale, de cele mai multe ori, sînt însoțite de modificări ale culorii sistemului din care fac parte, fie soluții anorganice sau sticle.

Colorarea sau decolorarea sticlelor în practica industrială ridică adesea probleme care au la bază transformări oxido-reducătoare. În cazul elementelor tranziționale care pot exista în sticle sub stări diferite de valență, echilibrul redox al acestora este sensibil la întreaga istorie a condițiilor care au însoțit elaborarea sticlelor în a căror compoziție figurează.

În cele mai multe cazuri o anumită stare redox se manifestă specific prin culoarea conferită sistemului. Dar trebuie precizat faptul că asupra culorii sistemului influențează hotărîtor și modul de coordinare al unui ion tranzițional în aceeași stare de valență.

Spectrele de absorbție ale sticlelor în care au loc transformări redox sau coordinative, sînt o sursă importantă de informații asupra modificărilor petrecute în învelișul electronic al ionului tranzițional, sau asupra poliedrului de coordinare al acestuia.

Interpretarea spectrelor de absorbție pe baza teoriei câmpului liganzilor este corelată totdeauna cu modul de coordinare al ionilor în cauză. Cunoașterea coordinației permite identificarea destul de precisă a tranzițiilor care explică absorbțiile observate.

Operația inversă nu conduce totdeauna la rezultate la fel

de satisfăcătoare. Una din căile care permit de multe ori rezolvarea problemei constă în stabilirea stării de valență a ionilor tranziționali.

Prin studierea compușilor puri și metalelor tranziționale cu ajutorul metodelor structurale clasice s-a putut stabili că, în general oxizii în starea de valență superioară sînt coordinați tetraedric, iar oxizii în care valența metalului este mai mică decît patru, coordinează octaedric.

Si din punct de vedere cristalo-chimic preferința oxizilor superiori pentru coordinarea tetraedrică poate fi înțeleasă dacă se ține seama că cu creșterea valenței scade raza ionului respectiv și crește capacitatea lui de polarizare.

O acțiune stabilizatoare diferențiată în funcție de valență se manifestă și din partea câmpului liganzilor. Se știe că energiile orbitalelor d_{ϵ} și d_{γ} față de energia medie a unui electron d într-un câmp octaedric sînt $\frac{2}{5} \Delta$, respectiv $\frac{3}{5} \Delta$ așa încît pot fi deduse pe baza valorilor , obținute spectroscopic.

Dacă starea fundamentală corespunde configurației : $(d_{\epsilon})^p (d_{\gamma})^q$, atunci cu câmp octaedric energia câmpului liganzilor se exprimă prin $(-\frac{2}{5} p + \frac{3}{5} q) \Delta$.

Datorită așezării preferențiale a electronilor pe nivelele cele mai joase (adică d_{ϵ}) această relație poate constitui în primă aproximație o măsură a stabilizării unei anumite coordonări, ea indicînd cu cît scade energia nivelelor d_{ϵ} față de nivelul stării fundamentale a ionului liber.

Evident va fi mai stabil ionul în care nivelele d_{ϵ} se află mai jos.

Este evident că prin cunoașterea numărului de electroni d (respectiv a valenței) se pot obține indicații prețioase asupra probabilității de a întîlni o anumită coordonare a ionului respectiv.

Un exemplu interesant, care arată atît valabilitatea, cît și limitele criteriului discutat mai sus, îl constituie spinelii formați din ionii aceluiași metal.

După cum se știe, în spinelii o treime din ionii metalici sînt înconjurați tetraedric, iar restul octaedric. În spinelii

normali, ionii bivalenți ocupă spațiile tetraedrice și cei trivalenți spațiile octaedrice, pe când în cei inverși ionii trivalenți ocupă spațiile tetraedrice și jumătate din cele octaedrice, pe când ionii bivalenți restul de spații octaedrice. În cazul Mn_3O_4 , care are structură spinelică normală, Mn^{3+} , adică d^4 , fiind sensibil la câmpul liganzilor, ocupă spațiile octaedrice care-i asigură stabilitate maximă, pe când Mn^{2+} (d^5), insensibil la câmpul liganzilor, ocupă spațiile tetraedrice. Fe_3O_4 este un spinel invers, deoarece Fe^{2+} (d^6) este sensibil la câmpul liganzilor, pe când Fe^{3+} (d^5) nu.

Ca urmare, ionul d^5 , indiferent la câmpul liganzilor, ocupă majoritatea spațiilor (cele tetraedrice și jumătate din cele octaedrice), pe când ionul d^6 (Fe^{2+}), deși preferă coordonarea tetraedrică, ocupă restul de spații octaedrice, situații în care diferența mai redusă dintre nivelele energetice ale celor doi ioni asigură o stabilitate mai bună a ansamblului.

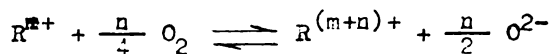
Asemenea situații complexe de echilibru între stări de oxidare diferite sau coordonări diferite ale ionilor de aceeași valență se întâlnesc frecvent și în sticlele colorate cu oxizi ai metalelor tranziționale.

De aceea stabilirea stării de valență și a coordonării ionilor tranziționali în sticle, pune probleme deosebit de grele, care se complică și mai mult atunci când se află în prezență doi sau mai mulți ioni cu valență variabilă.

Deși studiul proceselor redox în sticlă în legătură cu obținerea diferitelor culori și nuanțe, a preocupat de mult timp pe perceptorii, lucrările profesorului Douglas și colab., au abordat aceste probleme și le-au studiat deosebit de meticulos.

Intr-o primă etapă au fost urmărite echilibrele dintre diferite stări de oxidare ale aceluiași metal în funcție de compoziția sticlei.

Tinând seama că aceste echilibre sînt influențate de numeroși factori (printre care mediul gazos de deasupra topiturii și chiar natura creuzetului), condițiile de lucru au fost alese cu multă grijă. Ecuația generală a echilibrului unei perechi redox este de forma :



și deci :

$$\frac{[R^{(m+n)+}]}{[R^{m+}]} = K \frac{[PO_2]^{n/4}}{[O^{2-}]^{n/2}} \quad /6/.$$

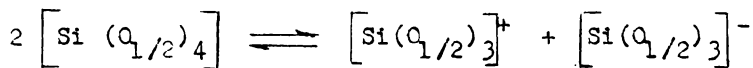
Deoarece în echilibru intervine în mod esențial concentrația oxigenului, care depinde de atmosferă de deasupra topiturii topirile s-au făcut în atmosferă obișnuită așa încât PO_2 a fost constant. În aceste condiții, pentru atingerea stării de echilibru $Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+}$, la $1400^\circ C$ au fost necesare pînă la 150 de ore de palier.

Pe ordonată s-a reprezentat logaritmul raportului dintre concentrația ionului cu cifra de oxidare mai mare și cea a ionului cu cifra de oxidare mai mică pentru cele trei perechi de ioni studiate : $Fe^{3+} - Fe^{2+}$, $Cr^{6+} - Cr^{3+}$ și $Ce^{4+} - Ce^{3+}$. Pe abscisă s-a indicat concentrația oxizilor alcalini din cele trei sisteme studiate : $Li_2O - SiO_2$, $NaO - SiO_2$ și $K_2O - SiO_2$. Se desprinde o constatare cu caracter foarte general : raportul dintre concentrația ionului cu cifra de oxidare mare și a celui cu cifra de oxidare mică, crește cu creșterea concentrației oxidului alcalin și de asemenea crește la trecerea de la sticlele cu Li_2O la cele cu Na_2O și K_2O /6/. Echilibrul redox este influențat atât de concentrația totală a oxigenului, cât și de concentrația ionilor de oxigen (respectiv a atomilor de oxigen nepunțați) și de valoarea constantelor de reacție, care toate depind de compoziția și de condițiile experimentale. La toate acestea se adaugă și influența concentrației ionilor participanți la reacția redox.

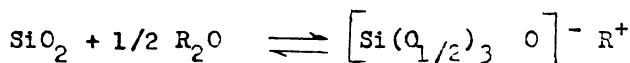
Față de imaginea descurajantă a mulțimii de parametrii practic imposibil de determinat cu precizie, autorii au meritul de a fi sesizat dependența esențială a raportului dintre ionul cu cifra de oxidare mai mare și cel cu cifra de oxidare mai mică de bazicitatea sistemului și anume creșterea raportului odată cu bazicitatea. În sticlele silico-alcaline, dependența logaritmului raportului de concentrația oxizilor alcalini este liniară.

Ideea dependenței echilibrelor redox din sticle de bazicitatea lor a fost dezvoltată de Douglas într-o altă lucrare.

Pentru definirea oxidilor și a bazelor a fost aleasă teoria lui Jander bazată pe autoionizarea solventului. Considerând că în sticlele silicice solventul este SiO_2 se poate scrie ecuația :



care explică apariția ionilor prin ruperea punții de oxigen dintre două tetraedre (SiO_4). În cazul adăugării oxidilor alcalini la SiO_2 se potrec reacțiile :

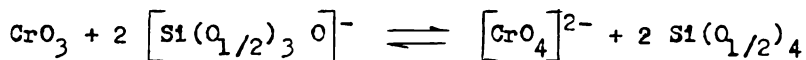


Douglas arată că din punctul de vedere al comportării sticlei prezintă importanță în special disocierea silicatului care depinde de natura ionului alcalin, deoarece la trecerea de la sticlele cu Li^+ la cele cu Na^+ și K^+ crește tendința de disociere.

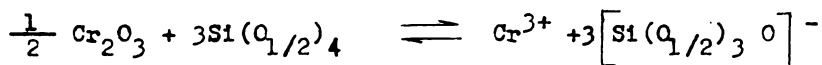
Orice adaos care determină creșterea contracției ionilor negativi acționează ca o bază, iar adăugarea unui acid determină creșterea concentrației ionilor pozitivi.

În general se constată că la trecerea unui ion tranzițional de la coordonarea octaedrică la cea tetraedrică se consumă ioni de oxigen, așa încât ionul coordonat octaedric poate fi considerat acid față de sticlele aflate în discuție.

Ca exemplu se discută dizolvarea cromului în sticla silico-alcalină topită. În cazul dizolvării CrO_3 se consumă o parte din ioni de oxigen din sistem :



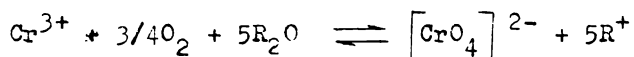
Când se dizolvă Cr_2O_3 , atunci din reacția :



rezultă că se formează numărul corespunzător de ioni de oxigen

care să asigure neutralitatea locală.

Tinând seama că ionii de oxigen depind de concentrația oxizilor alcalini, în final va avea loc echilibrul :



Apare în evidență dependența echilibrului de presiunea parțială a oxigenului, și anume că pentru fiecare electron consumat în procesul de oxidare este necesar $1/4 \text{O}_2$.

Se constată de asemenea că existența cromului în starea de oxidare superioară depinde de concentrația oxidului alcalin care furnizează majoritatea ionilor de oxigen necesari.

Natura ionului alcalin determină raportul $\text{R}^+/\text{R}_2\text{O}$ și deci măsura în care reacția se deplasează spre dreapta. Raționamentul are un caracter general și poate fi aplicat și în cazul altor ioni.

Este interesant de discutat problema acidității și a bazicității unei sticle și prin prisma teoriei ecranării a lui Weyl. Cu cât sarcina pozitivă a unui ion este mai bine ecranată cu electroni, cu atât "aciditatea" moleculei respective este mai mică.

În felul acesta se poate imagina o scară a acidității în care punctul zero corespunde unei ecranări perfecte. Capacitatea de ecranare a ionilor depinde de capacitatea de deformare a învelișului lor electronic pentru "a se mula" mai bine în jurul nucleului pozitiv, adică de polarizabilitate.

Din aceste motive, oxizii alcalini, care aduc în sticlă atomi de oxigen cu polarizabilitate, sînt folosiți de Weyl ca o adevărată cheie universală.

La fel se explică creșterea bazicității sticlelor de la cele cu conținut de Li_2O la cele cu K_2O .

Este locul să se remarce faptul că rezultatele menționate mai sus conduc din nou la constatarea că regulile generale stabilite prin studierea complexilor în stare pură sau în soluție se aplică în general și la sticle. Se știe că în cazul cromului, de exemplu în soluțiile alcaline, echilibrul se deplasează repede de la cromiții instabili către cromaiți mai stabili în acest mediu.

Trecînd la cazul cînd în sticlă există doi oxizi ai unor elemente cu valență variabilă, atunci se constată că între ei se stabilește un echilibru care determină existența stabilă în sticlă a diverșilor oxizi în funcție de afinitatea lor față de oxigen.

O serie de date privind cîteva din perechile redox întîlnite mai frecvent în sticlă au fost sistematizate de Weyl în funcție de "presiunea interaă a oxigenului".

Se știe că proprietatea redox a unui sistem poate fi apreciată pe baza potențialului de electroni.

Potențialul de electroni se exprimă :

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[R_1^{(m+n)+}]}{[R_1^{m+}]} \right)$$

Pentru al doilea sistem relația va fi :

$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{yF} \ln \left(\frac{[R_2^{(x+y)+}]}{[R_2^{x+}]} \right)$$

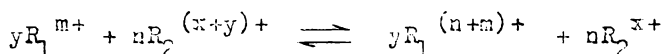
Dacă cele două perechi redox se află în echilibru atunci

$E_1 = E_2$ și deci :

$$\begin{aligned} \Delta E = E_1^0 - E_2^0 &= \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[R_1^{m+}]}{[R_1^{(m+n)+}]} \right)^n \times \left(\frac{[R_2^{(x+y)+}]}{[R_2^{x+}]} \right)^y = \\ &= \frac{RT}{F} \ln K_1 \end{aligned}$$

Creșterea constantei de echilibru K_1 odată cu creșterea diferenței de potențial dintre cele două sisteme arată că în același timp scade șansa de a găsi în sistem, simultan ioni în toate stările de oxidare în cantități măsurabile.

Scriind reacția de echilibru pentru ambele sisteme redox se poate ajunge la relația generală :



Dacă referindu-ne la sticla topită perechea R_2 are o capacitate de oxidare mai mare decât R_1 echilibrul se va deplasa spre dreapta și noua stare va fi exprimată prin :

$$K_2 = \frac{[R_1^{(m+n)+}]}{[R_1^{m+}]^y} \cdot \left(\frac{[R_2^{x+}]}{[R_2^{(x+y)+}]^n} \right)$$

sau :

$$\log \left(\frac{[R_1^{(m+n)+}]}{[R_1^{m+}]^y} \right) = \frac{\log K_2}{y} + \frac{n}{y} \log \left(\frac{[R_2^{(x+y)+}]}{[R_2^{x+}]^n} \right)$$

Rezultă că reprezentând $\log \left(\frac{[R_2^{(x+y)+}]}{[R_2^{x+}]^n} \right)$ în funcție de

$\log \left(\frac{[R_1^{(m+n)+}]}{[R_1^{n+}]^y} \right)$ este de așteptat să se obțină o dreaptă cu panta (n/y) intersectând ordonata la $(\log K_2/y)$.

Pentru a verifica aplicabilitatea acestei relații la sticlă, Paul și Douglas au studiat o serie de perechi redox, orientându-se după potențialele de electroni determinate în soluție. Lucrându-se în condiții de echilibru cu aerul (drept atmosferă în cuptor) s-a putut constata și confirma valabilitatea relației pentru perechile Cr-As ; Cr-Ce și Mn-Ce. Aceasta înseamnă că în principiu pentru a înțelege relațiile de oxidare-reducere dintre oxizii metalelor cu valență variabilă prezenți în sticlele colorate, se pot utiliza datele mult mai complexe. Analogia poate merge destul de departe. Astfel într-o sticlă borosodică (Na_2O ; $4B_2O_3$) s-au putut realiza reacții practic

identice cu o titrare redox.

Dacă într-o astfel de sticlă se introduc simultan Mn_2O_3 și As_2O_3 se va produce reacția $2Mn^{3+} + As^{3+} \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + As^{5+}$ cu tendința de a se deplasa spre dreapta pînă la egalizarea potențialelor de electrod, respectiv, pînă la atingerea punctului de echivalență.

Deoarece în sticla de compoziția indicată de $1000^\circ C$ în condiții de echilibru cu atmosfera, 10 % din As (cînd se află singur) rămîne în stare trivalentă, el poate fi folosit ca un agent reducător pentru titrarea Mn^{3+} .

Introducînd din ce în ce mai mult arsen în sticlă cu conținuturi diferite de oxizi de Mn, de fiecare dată consumînd cantități diferite de reducător s-a putut reduce Mn^{3+} pînă la o valoare de echilibru constantă.

Față de complexitatea problemelor studiate este interesant de menționat că Douglas și colaboratorii, au utilizat metode relativ simple chimice sau spectroscopice pentru stabilirea valenței diferiților ioni prezenți în sticlă simultan.

În același scop se pot utiliza însă și numeroase alte metode puse la dispoziție de arsenalul merou în creștere a tehnicii cum sînt : măsurarea susceptibilității magnetice, rezonanța magnetică de spin, spectroscopia Mössbauer și altele.

În continuare, în lucrare, problema reacțiilor redox va fi tratată în contextul particular al chimiei solidului, pe o sticlă polinară de compoziție bine stabilită în care sînt studiați diferiți ioni tranziționali. Transformările în învelișul electronic al acestor ioni sînt determinate numai prin furnizarea energiei termice și au loc în sticla solidă la temperaturi de peste $500^\circ C$.

Transformările sînt atât redox cît și coordinative, diferențiat de la ion la ion, și devin vizibile și măsurabile pentru că se manifestă prin modificarea culorii sticlei în care se găsesc.

Se regăsesc prin acest procedeu, comportamente ale ionilor tranziționali întîlnite numai în cazul variațiilor de compoziție oxidică a sticlei de bază, de modificări ale bazicității sau a unor condiții speciale de elaborare.

Lucrarea semnaleză modificări de valență sau coordina-
ve la elemente tranziționale cum ar fi V, Mn, Cr, Fe, Co, Ni,
Cu, Mo și U prin simpla încălzire progresivă a unei sticle boro-
silicatică cu conținut de titan în a cărei compoziție intră
elementele menționate în cantități specifice dozajului colorant
(0,1 ÷ 0,2 %).

În sprijinul explicării comportamentelor vor fi folosite
spectrele de absorbție, modelarea pe soluții anorganice și spec-
trele RES.

CAP. II. STICILE BORSILICATICE CU TITAN

Dioxidul de titan TiO_2 se întâlnește în natură ca minerale, denumite rutil, anatas (în cristale tetragonale) și brokit (în cristale rombice). În rețeaua cristalelor tetragonale de rutil și anatas fiecare ion de Ti^{4+} este înconjurat octaedric de șase ioni de O^{2-} și fiecare ion de O^{2-} este înconjurat de trei ioni de Ti^{4+} . Gratie unui grad de alb ridicat al TiO_2 , este preferat față de mulți alți opacizanți în tehnologia silicaților.

Titanul ca element în combinațiile anorganice, se poate găsi în trei stări de valență - Ti^{2+} , Ti^{3+} și Ti^{4+} . Combinațiile cele mai stabile sînt cele tetravalente. În sticle este introdus sub formă de TiO_2 .

Forma bivalentă este greu de obținut în sticle. Sînt necesare condiții foarte reducătoare și caracterul sticlei de bază să fie acid. Ti^{2+} colorează sticlele borsilicaticice, în condițiile amintite în negru.

Mult mai cunoscută în sticle este forma trivalentă a titanului. Colorează sticla în albastru iar spectrul de absorbție prezintă o singură bandă la $\lambda = 580 \mu m$. Fig. 3. Se poate obține în condiții reducătoare în sticle acide /7/.

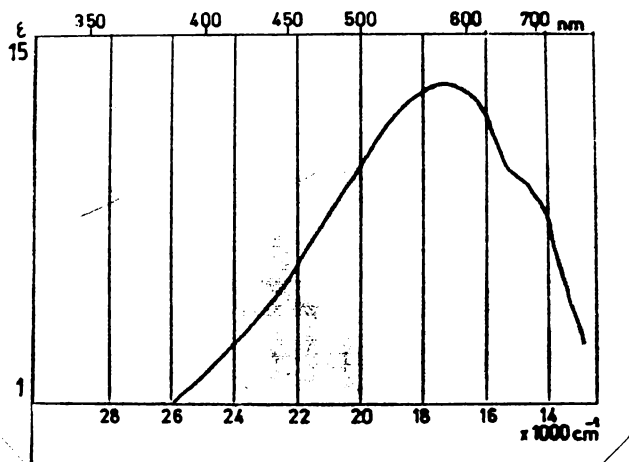


Fig. 3
Absorbția Ti^{3+}
în sticle acide.

În capitolul de față, titanul nu va fi studiat ca ion tranzițional colorant, ci vor fi prezentate rezultatele studierii titanului ca un component al sticlei și în mod special solubilitatea TiO_2 în rețeaua vitroasă.

Din considerente practice, sticla de bază luată în studiu este o sticlă polinară cu stabilitate chimică și fasonabilă cu mijloace cunoscute. Oxizii constituenți ai sticlei s-au ales în așa fel ca prin modificarea proporției lor în compoziție, caracterul acid sau bazic al sticlei să fie ușor schimbat. Astfel, alături de SiO_2 și Na_2O sticla este formată din B_2O_3 , Al_2O_3 , CaO și desigur TiO_2 .

Efectul fiecărui oxid a fost studiat și dirijat în direcția obținerii unei compoziții care să permită separarea TiO_2 din rețea la concentrații cât mai mici. Materiile prime utilizate au fost : cuarț, borax cristalizat, acid boric, alumina caldă, marmoră și bioxid de titan. Oxizii de fier peste 0,01 % sînt impurități nedorite. Amestecurile s-au topit atît în cuptor electric tip K.O. II cît și în cuptor vană discontinuu cu gaz metan, cu exces de oxigen în gazele arse și 1 % din alcalii introduse prin azotat de sodiu.

Fasonarea s-a făcut prin turnare și presare la sticlele mai ușor fuzibile și prin suflare la țevă a compozițiilor mai silicioase. Reconocerea sticlelor s-a realizat la temperaturi între $480^{\circ}C$ și $580^{\circ}C$ funcție de compoziția oxidică.

Trebuie precizat de la început că asupra aspectului și comportării sticlelor din sistemul studiat, un rol hotărîtor îl are natura atmosferei în care are loc elaborarea topiturii. Astfel, sticlele borosilicatică cu titan topite în atmosferă oxidantă sînt transparente incolore sau foarte slab colorate în galben la cantități mai ridicate de TiO_2 .

Aceleași sticle topite în atmosferă reducătoare (sau adaos de reducător în compoziție) sînt de culoare neagră.

În cele ce urmează se vor discuta sticlele obținute în atmosferă oxidantă.

În ce privește solubilitatea TiO_2 în sticle, fiind un oxid acid, se dizolvă mai ușor în topituri bazice decît în cele acide. Din numărul mare de compoziții pe care s-a studiat

separarea TiO_2 din topitură în tabelul nr. 1 se redau câteva compoziții mai semnificative.

Astfel sticla de compoziție (1), fuzibilă la $1200^\circ C$ dizolvă 11 % TiO_2 , sticla fiind incoloră, transparentă. Compoziția (2) cu 15 % TiO_2 topită tot la $1200^\circ C$ după elaborarea sticlei pe pereții creuzetului prezintă separări cristaline aciculare.

În sticla de compoziție (3) la 17 % TiO_2 se observă separări de faze alb-gălbui nemiscibile. Rezultă, deci că în această sticlă s-a atins limita solubilității bicacidului de titan.

Pentru același conținut de TiO_2 ca în sticla (3) creșterea cantității de Na_2O duce la solubilizarea TiO_2 și sticla devine transparentă de nuanță foarte slab gălbuie. Același efect se obține prin înlocuirea în compoziție a Na_2O cu K_2O .

Scăderea componentelor alcalini ai sticlei duce la obținerea efectelor mai sus menționate, de saturare în TiO_2 a topiturii și la concentrații mai mici de TiO_2 ca în cazul compoziției (4).

Asupra separării TiO_2 sub formă de cristale aciculare alb-gălbui dispersate în masa de sticlă, influență favorabilă exercită coexistența CaO și MgO în cantități până la 5 % împreună. Similar influențează și oxidul de Al_2O_3 , lipsa acestuia din compoziție ducând la creșterea solubilității TiO_2 în topitură, ca în cazul sticlei (5).

Creșterea proporției ionilor bivalenți și în special al magneziului favorizează cristalizări opace în masa de sticlă crescând în același timp temperatura de topire a sticlei.

Având ca obiectiv urmărirea separării TiO_2 din sticlă la concentrații cât mai mici ale acestuia, în istoria termică a sticlelor s-a efectuat un tratament de favorizare a dezvoltării germeniilor de cristalizare, după cum urmează :

De la temperatura de topire a sticlei $1300^\circ C$, topitura a fost răcită până la $1000^\circ C$ unde s-a menținut timp de 15 min. Apoi s-a reîncălzit la $1200^\circ C$ și s-a turnat imediat spre a fi fasonată.

În acest mod din compoziția (7) se obține o sticlă transparentă în care se găsesc separări cristaline sifoase sub formă de snopi.

MODEL NR. 1

NR.	COMPOZITIA CHIMICA (%)						OBSERVAȚII	
	GRt. SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	AlO	TiO ₂	DETA LABORARE	DETA FINIȚARE
1	25	37	20	2	5	11	incoloră	incoloră
2	25	37	20	2	5	15	separări aciculare	opalescente
3	25	31	20	2	5	17	separări faze neuniforme	gălbui opacă
4	30	45	10	2	5	8	separări de faze	alb opacă
5	30	31	20	2	-	17	transparentă	opalescentă
6	30	46	10	2	6	6	transparentă	alb opacă
7	30	46	10	2	6	6	separ. crist. mici	alb opacă
8	30	42	10	6	6	6	transparentă	slob opalescentă
9	30	46	10	2	5	7	transparentă	alb opacă
10	52	24	10	2	5	7	transparentă	alb opacă
11	64	10	8	3	7	8	transparentă	alb opacă
12	35		10	2	5	6	neagră în mediu reducător	alb opacă
13	50		10	2	5	6	neagră în me- diu reducător	albastru opacă la 600°C
14	40		10	2	5	6	neagră în me- diu reducător	alb opacă la 600°C
15	55		10	2	5	7	neagră în me- diu reducător	albastru marmorat la 600°C
16	55		10	2	5	8	colorată cu Cr, neagră în me- diu reduc.	marmorată multicoloră
17	55		10	2	5	8	colorată cu Cu, neagră în me- diu reduc.	marmorată multicoloră
18	55		10	2	5	8	colorată cu Mo, neagră în me- diu reduc.	marmorată multicoloră
19	55		12	2	5	8	neagră în me- diu reduc.	suflată la teavă marmorată
20	55		12	2	5	8	neagră în me- diu reduc.	suprapusă la teavă alb-marmorat

Se poate concluziona că în sistemul studiat TiO_2 este solubil în sticle pînă în proporție de cca. 15 %, peste care se separă sub formă de aglomerări galben-cenușii neomogene. Separările sînt favorizate de prezența oxizilor alcalino-pămîntoși. Scăderea alcalinității sticlei prin micșorarea procentului de Na_2O în contul creșterii B_2O_3 influențează puternic separarea TiO_2 din sticlă și la concentrații mai mici ale acestuia din urmă. În acest caz saturația se manifestă preferențial prin cristale aciculare foarte mici la cantități scăzînde de TiO_2 .

Constatînd că sticle de compoziția (6) conțin germeni de cristalizare care în circumstanțe energetice favorabile dezvoltă sub o formă sau alta separarea TiO_2 din sticlă, s-a trecut la reîncălzirea sticlelor cu o viteză de $\sim 8^\circ C$ pe min. menținerea la palier sub temperatura de înmuiere sub sarcină timp de 30 min. și răcire lentă.

Tratamentele s-au făcut în cuptor electric cu rezistență, creșterea gradată a temperaturii realizîndu-se cu alimentare prin autotransformator. Temperatura s-a măsurat cu termocuplu de contact.

Un prim aspect remarcabil este faptul că sticle cu conținut mai scăzut de TiO_2 , prin reîncălzire manifestă tendință de cristalizare. De această dată, separarea TiO_2 se materializează prin apariția multor cristale mici care transformă sticla transparentă în sticlă opalescentă sau alb opacă (compoziția 7).

Se constată că toți acei factori care au contribuit la scăderea solubilității TiO_2 în sticlă influențează pozitiv gradul de cristalizare cu ocazia tratamentului termic.

Prezența CaO în cantități mai mari de 5 % împiedică cristalizarea chiar și la temperatura de înmuiere sub sarcină (compoziția 8).

Sticle acide de compoziție (9) reîncălzite la $630^\circ C$, cristalizează dens, opac în alb strălucitor.

La sticle (10) mai silicioasă, se întîmplă același fenomen dar la temperatura de $710^\circ C$ avînd temperatura de înmuiere mai ridicată. Dacă crește cantitatea de SiO_2 în sticlă în detrimentul B_2O_3 comportamentul la tratament nu se schimbă. Dar la

compoziții sub 10 % B_2O_3 tendința de cristalizare scade. Aceasta cu urmarea a faptului că B_2O_3 e mai acid ca SiO_2 . În acest din urmă caz tendința de cristalizare revine dacă procentul de Na_2O se scade pînă la limita fuzibilității amestecului. Astfel sticla (11) topită la $1500^\circ C$ după elaborare este transparentă de culoare foarte slab gălbuie în strat gros. Reîncălzită la $800^\circ C$ cristalizează în alb opac. Punctul de înmuiere sub sarcină a sticlei este $850^\circ C$.

O constatare de ordin general la toate sticlele cu conținut de TiO_2 din sistemul studiat cu tendință de cristalizare este faptul că acestea pe timpul încălzirii peste temperatura de $480-500^\circ C$ se colorază în galben suriu, colorație care se intensifică cu creșterea temperaturii. La răcirea sticlei colorația dispăre. La temperaturi de $40-50^\circ C$ sub temperatura de înmuiere a sticlei, colorația galben surie transparentă devine tulbură și apar primele separări cristaline de TiO_2 care cu creșterea temperaturii transformă sticla într-un produs alb opac.

Intervalul de temperatură în care apare colorația galben-surie și dispăre la răcire, este subiectul studiilor descrise în continuare. Este domeniul în care sticlele își păstrează transparența și urmărirea naturii transformărilor din acest interval se poate face spectrofotometric. În acest interval de temperatură care se poate plasa aproximativ între temperatura inferioară și cea superioară de recobacere a sticlei, deci la vîscozități foarte ridicate, prezența titanului în sticle borosilicaticice acide determină structuri puternic polarizate cu o mare mobilitate a oxigenilor, fenomen care nu este caracteristic altor sticle.

Ioni tranziționali obișnuiți introduși în aceste sticle suferă o serie de transformări redox și modificări de coordinație odată cu creșterea temperaturii.

Însăși titanul suferă transformări de valență odată cu încălzirea, cînd elaborarea sticlei borosilicaticice cu titan s-a făcut în condiții reducătoare. În acest caz sticla de compoziție (7), (9), (10), (11), sînt de culoare neagră opacă.

Prin încălzire devin treptat albastre și în apropierea punctului de înmuiere cristalizează în alb opac. În acest caz, titanul bivalent obținut în topitură în prezență de reducător,

trece odată cu creșterea temperaturii în titan trivalent și colorează în albastru ca apoi la cristalizare să ajungă la valența patru.

Tratamentul termic întrerupt la o anumită temperatură va surprinde echilibrul $Ti^{2+} \rightleftharpoons Ti^{3+} \rightleftharpoons Ti^{4+}$ într-o fază care conferă sticlei răcite culori întrepătrunse între negru, albastru și alb oferind produselor un aspect marmorat.

Sticla de compoziție (9) elaborată în condiții reducătoare și apoi supusă reîncălzirii pînă la temperatura de $625^{\circ}C$ parcurge etapele descrise mai sus de la negru la albastru apoi la alb, nuanța la un moment dat fiind foarte sensibilă la gradientii de temperatură. Se poate spune că ficărei temperaturi efective în produs îi corespunde un anumit stadiu al transformării Ti^{2+} către Ti^{4+} căreia la rîndul ei îi corespunde o anumită nuanță de la negru la albastru și pînă la alb.

Produsul alb opac cristalizat a fost supus analizei prin difracția razelor X. Din roentgenogramă se pot distinge liniile caracteristice formei cristaline rutil. Fig. 4.

Indiferent de condițiile reducătoare sau oxidante în care se elaborează sticla, finalitatea tratamentului termic pînă sub temperatura de înmuiere este cristalizarea titanului sub formă de rutil.

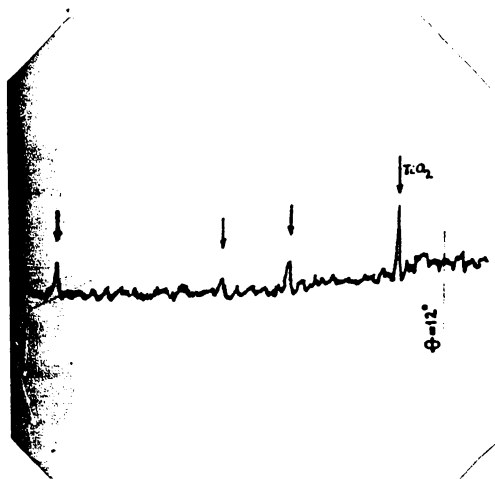


Fig. 4

Spectrul RX al sticlei cu TiO_2 cristalizată.

În fig. (5) este redată derivatograma sticlei de compoziție (9). Efectul exoterm de la 650°C marchează cristalizarea în masă a TiO_2 din sticlă.

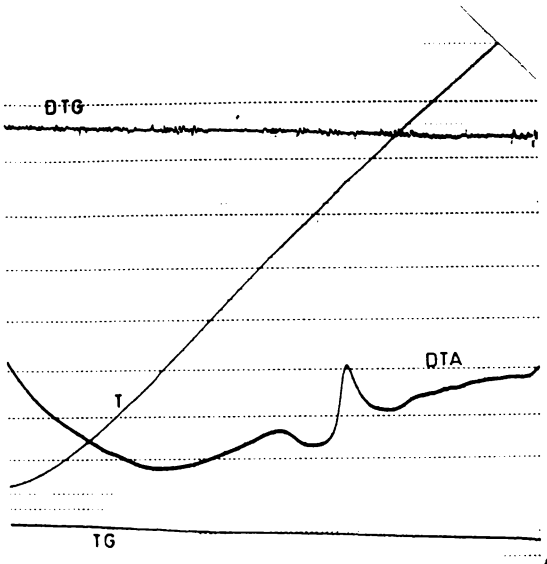


Fig. 5
Derivatograma sticlei
borosilicatică cu titan

Conform celor descrise, procedeele de saturare a sticlei cu TiO_2 pînă la cristalizare se pot structura astfel :

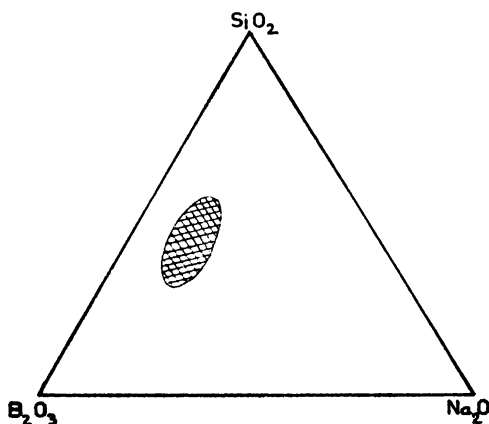
a) cristalizare prin insolubilizare, realizată prin creșterea conținutului de TiO_2 odată cu adaptarea compoziției matriței vitroase înspre insolubilizarea TiO_2 . Ajuns la saturație, el se separă sub formă de cristale aciculare grupate cel mai des sub formă de steluțe alb-gălbui sidefoase dispuse rar la suprafața sticlei răcite, cu dimensiunea de $2 \div 3 \text{ mm}$;

b) cristalizare prin tratament termic la temperatura de topire : obținută în timpul topirii înainte de elaborare prin răcire pînă la cca. $T_g + 100^{\circ}\text{C}$, apoi reîncălzire și fasonare. Saturarea sticlei în TiO_2 se manifestă prin apariția de cristale sidefoase foarte numeroase de dimensiuni pînă la 1 mm ;

c) cristalizare prin tratamentul termic al sticlei răcite:

are loc prin reducerea sticlei borosilicice cu conținut de TiO_2 incoloră și transparentă, până în apropierea punctului de înmuiere sub sarcină. Se obține astfel un produs cristalinizat în masă, alb opac.

Sticlele enuntate se pot ilustra în sistemul $SiO_2-B_2O_3-Na_2O$ în zona hașurată din fig. 6.

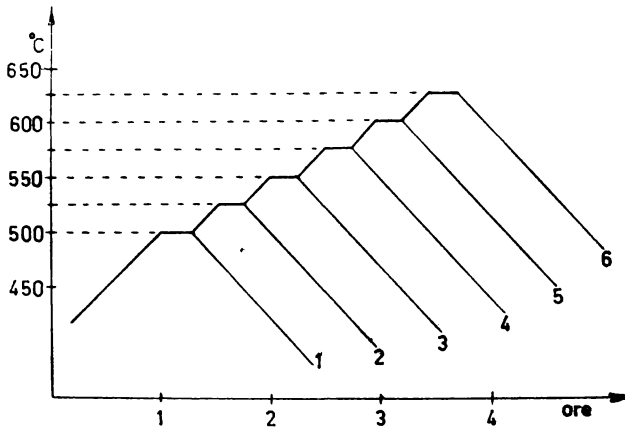


Desigur, cea mai avantajoasă variantă este ultima, care prezintă și o perfectă reproductibilitate tehnologică. Deasemenea, prin această metodă se obține o formă saturată cu cel mai mic conținut de TiO_2 .

S-a ales una și aceeași compoziție de sticlă de bază pentru toți ionii tranziționali studiați, amestecul (6). Sticlele s-au elaborat în condiții oxidante. S-au fasonat prin turnare și presare în matrițe metalice plăcuțe de 30 x 20 mm și grosime $2,5 \pm 0,2$ mm. Recoacerea sticlelor s-a făcut la $480^\circ C$. La această temperatură culoarea sticlei elaborate nu este afectată.

Pentru fiecare ion studiat în parte s-a introdus un set de șase plăcuțe într-un cuptor electric cu rezistență și s-au supus tratamentului termic ilustrat în fig. 7.

Fig. 7
Curba tratamen-
tului termic.



După fiecare palier din 25 în 25° C s-a extras o plăcuță și a fost răcită lent separat. Fiecare set de plăcuțe a fost supus analizei la spectrofotometru "SPECORD UV-VIS".

Se constată că elementele tranziționale V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo și U introduse în sticla borosilicică cu conținut de titan și tratate termic după curba din fig. 7 suferă transformări redox și modificări coordinative spectaculoase care au drept consecință modificarea culorii sticlelor.

Aceste transformări în învelișul electronic al ionului tranzițional sau modificările în coordonarea acestora au loc numai în acele compoziții de sticlă care prezintă tendință mare de separare a TiO_2 odată cu creșterea temperaturii. Toți acei factori care au defavorizat cristalizarea TiO_2 la reîncălzirea sticlei elaborate, vor insensibiliza sau anula transformările ionilor tranziționali în sticla borosilicică.

Astfel, în sticle alcaline, în sticle cu conținut ridicat de CaO , în sticle fără Al_2O_3 , în sticle fără B_2O_3 sau în sticle cu conținut sub 4 % TiO_2 , fenomenele menționate anterior nu au loc. Ioni tranziționali introduși în sticle în care prin reîncălzire până la temperatura de înnuieră nu cristalizează TiO_2

nu vor suferi nici o modificare de valență sau coordinare .

Semnificativă este comportarea oxidului de calciu adăugat sticlei studiate. Lipsa lui din sticla borosilicatică cu titan în care se găsește un ion tranzițional determină o colorare neomogenă a eșantioanelor fasonate, colorarea fiind sensibilă și diferențiată chiar și la gradientii de temperatură născuți pe parcursul fasonării. Această sticlă supusă tratamentului termic nu se colorează uniform, transformările au loc cu o viteză prea mare, iar curbulele de absorbție nu sînt reproductibile.

Adăugarea CaO în proporție mai mare de 3 % frînează procesele din sticlă pe parcursul încălzirii ei. Un conținut de 5 % CaO blochează complet transformările ionului tranzițional, astfel ca sticla încălzită pînă la punctul de înmuiere nu suferă nici o modificare în culoare.

Reiese de aici capacitatea ionului bivalent Ca^{2+} de a lega oxigenii nepunțați care iau naștere odată cu creșterea temperaturii.

În acest mod s-a ajuns la stabilirea conținutului de 2 % CaO în sticla studiată. Astfel, intervalul de temperatură : $500 \div 625^\circ \text{C}$ poate fi parcurs din 25 în 25°C , obținîndu-se transformări care se disting bine între ele atât vizual cît și spectral.

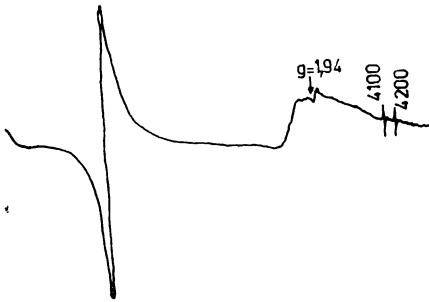
Trebuie precizat faptul că sticla borosilicatică cu titan de compoziție (6) este incoloră și transparentă slab gălbuie în strat gros, iar pe parcursul încălzirii ei între 500 și 625°C titanul nu suferă modificări de valență, așa după cum rezultă din spectrul RES prezentat în fig. 3.

S-a folosit un spectrometru de tip IEOL-IES-3B măsurătorile făcîndu-se la temperatura camerei în banda X (la $\sim 9,4 \text{ GHz}$). Proba a fost încălzită la 625°C apoi răcită. Ea prezenta în reflexie ușoare nuanțe maronii-albăstrui. Aceste nuanțe sînt rezultatul difuziei pe microfazele separate în sticlă înainte de cristalizarea în masă a TiO_2 .

În spectrul RES ilustrat se observă prezența fierului sub formă de Fe^{3+} provocînd un semnal la 1611 Gs , în timp ce la $g = 1,94$ unde ar trebui să apară semnalul caracteristic ionilor

Fig. 8

Spectrul RES al sticlei borosilicatică cu titan încălzită la 625°C .



Ti^{3+} absorbția este nesemnificativă sugerând absența oricărei forme inferioare de valență a titanului.

Spectrul în vizibil al sticlei borosilicatică cu titan fără conținut de ion tranzițional, tratată termic, este redat în fig. 9. Curba (1) aparține sticlei tratate la 525°C iar curba (2) sticlei tratate la 625°C .

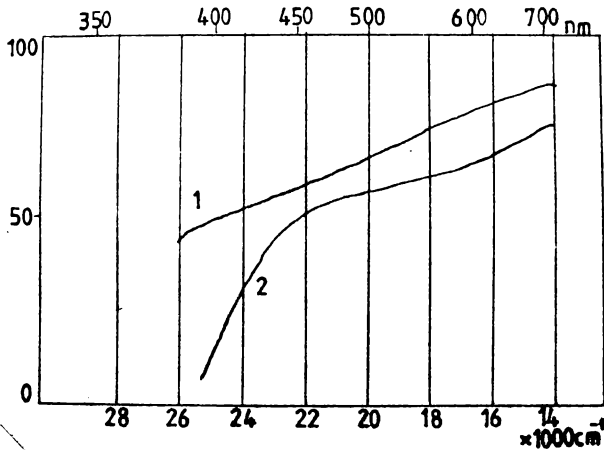


Fig. 9

Transmisia sticlei borosilicatică cu titan, fără colorant tratată termic.

Deplasarea curbei (2) o atribuim discrepanței lumii pe microcristalele de TiO_2 .

În acest mod se conturează unul din rezultatele importante ale acestui capitol, ca fiind obținerea unei sticle (compoziție 6 din tabelul nr. 1), cu proprietățile descrise anterior, care devine în continuare suportul studierii comportamentului unor ioni tranziționali adăugați în compoziția sticlei. Studiul vizează comportamentul pe timpul reîncălzirii sticlelor în intervalul de temperatură $525 \pm 625^\circ C$.

Mecanismul prin care titanul oxidează ioni tranziționali este în directă legătură cu tendința de cristalizare a TiO_2 din sticlă odată cu încălzirea ei. În aceeași măsură este importantă precizarea că sticla în discuție, încălzită la rece se colorează în galben auriu la încălzire și devine încloră la răcire. Tocmai în domeniul în care apare colorația amintită au loc transformări de oxidare ale unui ion tranzițional dacă este prezent în compoziția sticlei.

Având în vedere aceste considerente, atribuim rezultatele și observațiile menționate unui mecanism de formare în sticla reîncălzită a unor legături "peroxi" $Ti-O-O-Ti$ instabile, care pe timpul formării lor sînt foarte active ca agenți de oxidare pentru ioni tranziționali.

Formarea legăturilor "peroxi" este condiționată de o anumită cantitate minimă de TiO_2 în sticlă. Această cantitate corespunde cu cea necesară separării lui din sticlă sub formă de cristale, odată cu reîncălzirea ei la temperaturi apropiate celei de înmuiere sub sarcină.

Modelul anorganic folosit în lucrare, cu apă oxigenată în mediu bazic, sprijină această idee. De asemenea în chimia compușilor anorganici se cunosc asemenea combinații ale titanului . /8/, /9/.

În cazul sticlei borosilicatică cu TiO_2 elaborată în mediu reducător, acest mecanism determină oxidarea chior a propriilor specii de valență inferioară. În acest caz doar o parte a titanului este la forma Ti^{2+} , dar suficient pentru a colora sticla în negru. La reîncălzire, așa cum s-a menționat, sub acțiunea mecanismului prezentat se formează Ti^{3+} și în final Ti^{4+} separat sub formă de TiO_2 .

CAP. III. PROCESE REDOX ÎN STICLĂ BOROSILICATICE
=====

CU TITAN ALĂTURI DE ELEMENTE TRANSITIONALE
=====

III. I. PROCESE REDOX ÎN STICLĂ BOROSILICATICE

CU TITAN ȘI CROM

Compușii cromului prezintă interes atât pentru sticlă cât și pentru ceramică și ei derivă de la forma lui trivalentă și hexavalentă. La combinațiile cromului se întâlnește o varietate mare de culori : galben, portocaliu, verde, brun, roșu, albastru etc.

Combinațiile cromului trivalent sînt stabile în mediu acid iar cele hexavalente sînt favorizate în mediu bazic. În seria Li-Na-K forma hexavalentă este favorizată de sticlele potasice. De asemenea, în sticle cu conținut de plumb se poate obține cromul hexavalent.

Practic în sticlă cromul se găsește în două stări de valență, iar forma pură cu o singură valență este foarte greu de obținut.

În sticle puțin bazice, în sticle fosfatice sau în sticle topite în condiții reducătoare cromul apare în stare preponderent trivalentă și colorează în verde.

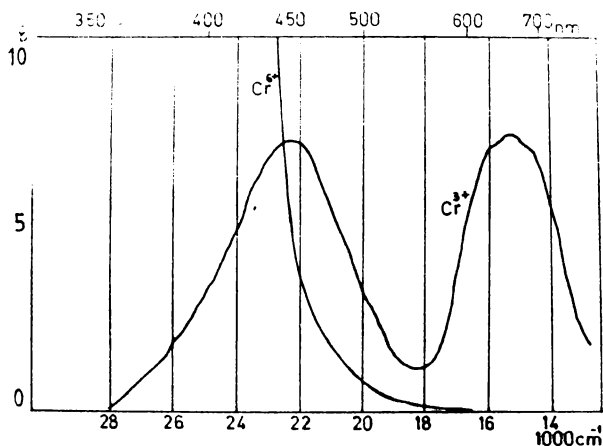
În sticle bazice, în sticle topite în condiții puternic oxidante sau în sticle plumbice, cromul apare sub formă de cromat și colorează în galben. Condiții extreme în această direcție duc la formarea de cromati condensați care colorează sticlele în portocaliu. /16/.

În fig. 10 este redat spectrul cromului trivalent și hexavalent în sticlă silico-calcio-sodică /1/.

Măsurători spectrale indică faptul că Cr^{3+} este hexacoordinat în simetrie octaedrică /7/. Pozițiile benzilor de absorbție

Fig. 10

Absorbția Cr^{3+}
și Cr^{6+} în sticle
silico-calcosodice.



sunt cele două caracteristici cromului trivalent cât și cea a cromului hexavalent depind în bună măsură de compoziția sticlei de bază și de nivelul polarizației liganzilor. /17/.

În sticla borosilicatică cu titan, cromul introdus prin bicromat, după elaborare apare în stare trivalentă și colorează sticla în verde.

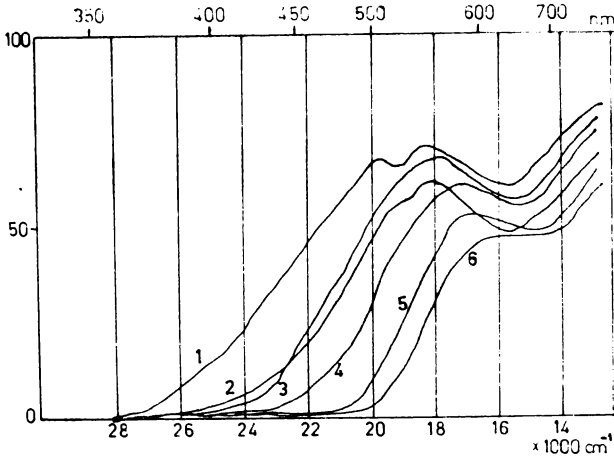
În urma încălzirii treptate a sticlei se obțin transformări coloristice spectaculoase cauzate de existența unui echilibru redox $\text{Cr}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{6+}$ care se deplasează spre dreapta odată cu creșterea temperaturii. Astfel la temperatura de 525°C sticla (2) este de culoare verde gălbui deschis ; la 550°C sticla (3) este de culoare verde gălbui ; la 575°C sticla (4) este de culoare galben-verzui ; la 600°C sticla (5) este de culoare oranj ; la 625°C sticla (6) este de culoare portocalie intensă.

Curbele de transmisie ale celor șase sticle sînt ilustrate în fig. 11.

În cazul sticlelor 1 și 2 unde predomină culoarea verde,

Fig. 11

Transmisia sticlelor borosilicaticelor cu titan, colorate cu crom.



curbele de transmisie prezintă atenuat la 510 și respectiv 530 nm două maxime care sînt atribuite cromului trivalent. La intensificarea culorii galbene din alura curbelor dispar urmele de verde și maximul absorbției se deplasează spre dreapta.

Culoarea galbenă este datorată formării ionului cromat ca urmare a oxidării cromului trivalent din sticlă. Intensificarea culorii la curba (4) este rezultatul cantitativ al transformării.

Nuanțele de oranj și portocaliu se datorează condensării ionului cromat al cărui tendință de policondensare este cunoscută și în chimia soluțiilor bazice în prezență de oxidant. /3/. De altfel, prin policondensare se compensează golul energetic care ia naștere la formarea tetraedrului de $(CrO_4)^{2-}$. /8/, /9/.

Este bine explicabil acest echilibru redox al cromului avînd în vedere creșterea bazicității cu creșterea temperaturii și rolul de "furnizor" de oxigeni polarizabili al titanului la temperatura de tratare termică a sticlelor. /35/.

O foarte bună concordanță între comportamentul cromului în sticle borosilicaticice și în soluții anorganice se constată la

tratarea soluției unei sări de crom trivalent cu apă oxigenată în mediu alcalin.

Astfel, respectând concentrația în ion cromofor adăugat la sticla studiată s-au preparat soluții apoase de CrCl_3 la care s-au adăugat cantități treptat crescînde de H_2O_2 30 % în mediu bazic. În Fig. 12 sînt prezentate curbele de transmisie ale soluției de CrCl_3 (1), a soluției de CrCl_3 la care s-a adăugat H_2O_2 în cantități progresiv mărite (curbele 2, 3 și 4).

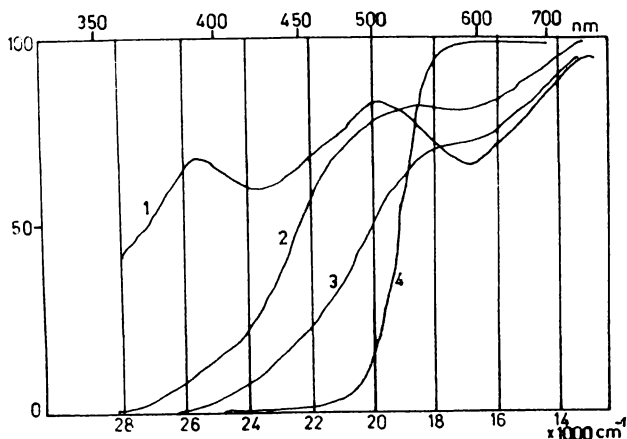


Fig. 12

Transmisia soluției de CrCl_3 , tratată cu H_2O_2 .

Se constată o similitudine între comportarea sticlei borosilicetice cu titan colorate cu crom, pe parcursul tratamentului termic între 500 și 625°C , și comportarea soluției de crom trivalent la adăugarea de H_2O_2 în mediu bazic.

Deplasarea culorii de la verde la galben și apoi portocaliu este identică atât la sticlă cât și la soluție.

Forma curbelor de absorbție denotă aceeași asemănare avînd în vedere particularitățile sticlei polinare ca sistem condensat. Se constată aceeași deplasare spre lungimi de unde mai mari odată cu evoluția transformărilor redox din sistem.

Apa oxigenată oxidează în mediu alcalin sărurile cromului

trivalent la compuşii hexavalenţi de culoare galbenă. Prin adăugarea în continuare a unei oxigenate la soluţiile bazice ale cromatilor hexavalenţi se formează peroxocromati (CrO_3^{3-}) de culoare roşii-bruni. Pe baza măsurărilor magneto-chimice s-a confirmat hexvalenţa cromului în peroxo-combinaţii./3/. La pH cuprins între 9 -; 10 la care s-a lucrat, în exces de H_2O_2 poate fi luată în considerare şi existenţa polieromatiilor care sînt de culoare portocalie şi au tendinţa de a se forma în condiţii oxidante.

Se poate concluziona că cromul în sticla borosilicatică cu titan, indiferent sub ce formă se introduce în amestec, după topire şi elaborare se găseşte în stare trivalentă. Reîncălzirea prin tratament determină în sticlă studiată, creşterea treptată a polarizabilităţii ionilor de oxigen favorizînd condiţiile de oxidare ale cromului la valenţa şase. Acest proces de oxidare este progresiv şi pentru o anumită temperatură, în mod reproducibil, este valabil un anumit echilibru $\text{Cr}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{6+}$ marcat prin aceeaşi poziţie a maximului de absorbţie. Sporul cantitativ de Cr^{6+} deplasează curbele de absorbţie spre lungimi de undă mai mari.

III. 2. PROCESE NEEC. ÎN STICLE BOROSILICATICE

CU TITAN ȘI VANADIU

Compușii vanadiului au o largă răspândire în natură și întrebuințări diverse în tehnică. În minerale se găsește numai în stările de oxidare 3, 4 și 5. Dintre metalele grupei din care face parte (a V-a sec.) are cea mai mare tendință de a forma combinații complexe în diferite stări de oxidare.

În sticle obișnuite vanadiul se găsește sub formă de V^{3+} și colorează în verde. Sînt cunoscute în sticle și formele V^{4+} și V^{5+} cînd colorează în brun și roșu.

Ionul V^{3+} este în configurație $3d^2$. Diagrama energetică pentru sistemul d^2 în simetrie octaedrică arată că spectrul acestui ion constă în principiu din 3 benzi corespunzătoare tranziției spinului permis, și mai multe linii slabe corespunzătoare tranzițiilor spinului interzis. Dintre aceste tranziții în domeniul vizibil, pentru sticlele silico-calco-sodice, sînt caracteristice două benzi una la 645 nm și alta la 405 nm. /20%.

În sticle cu capacitate de oxidare prezența în cantități mici a V^{4+} sau V^{5+} duc la deplasarea poziției celor două benzi. Curba de transmisie a sticlei borosilicatrice fără TiO_2 colorată cu vanadiu este prezentată în fig. 13. Pozițiile celor două benzi sînt ușor deplasate și estompate, sticle fiind poliharș.

Ionul V^{4+} este în configurație d^1 și singurul ion stabil al vanadiului tetravalent este ocazionalul VO^{2+} . Stabilitatea acestuia rezidă în puterea legăturii dintre oxigen și vanadiu care în compușii anorganici ar avea loc printr-o legătură σ și două legături π (Balhausen și Grey, 1962). Existența acestei legături multiple influențează foarte mult distribuția electronică și poliedrul de coordinare fiind naștere la forme mai rare: tetragonal-piramidal sau trigonal bipiramidal.

În sticle silicatrice interpretarea bezii de la 8,900 cm^{-1}

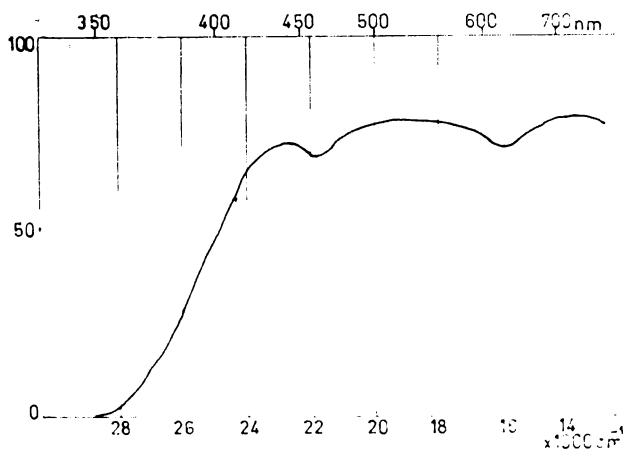


Fig. 13

Transmisia sticlei borosilicatică fără TiO_2 , colorată cu V.

corespunde unei tranziții permise avînd distorsiunea tetragonală mai mică decît cea a ionului vanadiu în soluție apoasă . /23/.

În sticla borosilicatică cu titan, vanadiul este introdus sub formă de V_2O_5 sau metavanadat de amoniu. După elaborare, sticla este de culoare galben-verzuie. Încălzită la $525^\circ C$ este de culoare galben-brun ; la $550^\circ C$ este de culoare brună ; la $575^\circ C$ este brun-roșcată ; la $600^\circ C$ culoarea este brun-roșcat închis și la $625^\circ C$ este de culoare roșu brun închis. Curbele spectrului în vizibil ale sticlelor de mai sus sînt prezentate în fig. 14.

Sticla borosilicatică din care lipsește TiO_2 colorată cu vanadiu nu-și schimbă culoarea la încălzire și este verzuie.

Cunoscută fiind afinitatea mare pentru oxigen a titanului din sticla studiată, este de așteptat ce la răcirea rapidă a topiturii să rămînă în sistem formele de valență inferioare ale vanadiului.

Vanadiul bivalent este rar întîlnit în sticle și benzile de absorbție ale V^{2+} apar tocmai unde informațiile spectrale sînt puține. El se află în configurație $3d^3$ și este întîlnit în

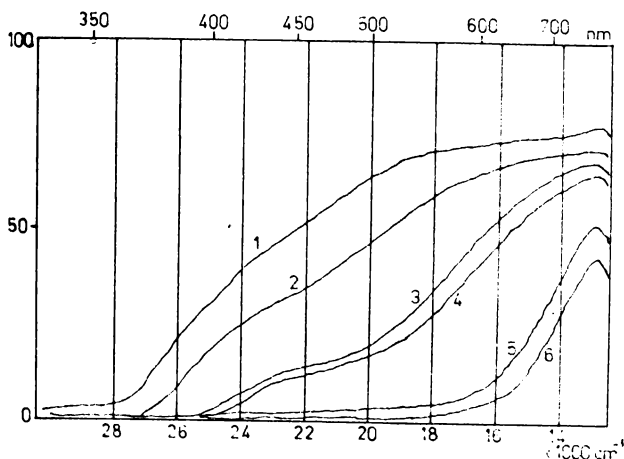


Fig. 14

Transmisia sticlelor borosilicaticе cu vanadiu tratate termic.

acvocomplecși de culoare galbenă./9/.

Deci culoarea galben-verzuie a sticlei netratate termic se datorează vanadiului trivalent. Odată cu creșterea temperaturii de tratament, crește bazicitatea sistemului alături de disponibilizarea oxigenilor nepunțați de către titan și se creează condiții ca V^{3+} să se oxideze la V^{4+} intensificând nuanțele de brun (sticlele 3 și 4). Are loc în același timp și o modificare a coordinerii, V^{3+} , hexacoordinat trece la V^{4+} , tetracoordinat.

Aceste două tipuri de transformări sînt marcate de schimbarea bruscă a alurii curbelor 3 și 4 pe lângă deplasarea lor spre lungimi de undă mai mari.

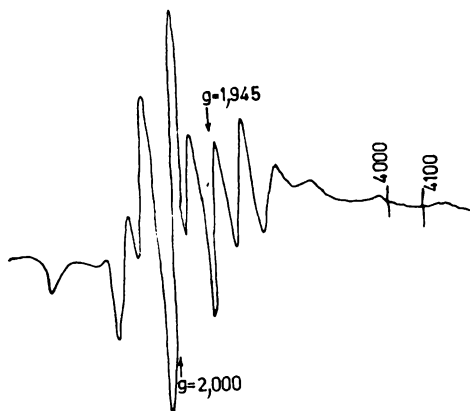
Spectrul RES al acestor sticle este redat în fig. 15.

La $B \approx 3500$ Gs apare spectrul caracteristic V^{4+} , avînd rezolvată structura hiperfină datorată interacției electronului paramagnetic cu spinul nuclear $I = \frac{7}{2}$ al izotopului ^{51}V .

Inregistrînd cu o viteză de baleaj de trei ori mai mare doar spectrul datorat ionilor V^{4+} au putut fi determinate valorile tensorului g și de structură hiperfină A ($g_{11} = 1,945$; g_{\perp} ; $A_{11} = 191$ G_s și $A_{\perp} = 61,2$ G_s).

Fig. 15

Spectrul RES al sticlei
borosilicatică cu titan,
colorată cu V.



Acste valori indică faptul că V^{4+} în aceste sticle se află într-o coordinare în esență cu cinci atomi de oxigeni, tipic oxocomplexilor de vanadiu [15].

Cu creșterea în continuare a temperaturii apar nuanțe de brun-roșcat și roșu-brun (sticlele 5 și 6) datorată apariției în sistem a vanadiului pentavalent.

Intensificarea culorii brun se datorează și formării polivanadaților a căror tendință de formare se poate asemăna cu cea a policromatilor în cazul cromului. Nuanțele de roșu certifică prezența V^5 și deplasarea puternică a curbelor de absorbție către lungimi de undă mari, indică absorbția puternică a V^{5+} în infraroșu.

Comparând comportarea vanadiului în sticla borosilicatică cu titan cu comportarea aceluiași ion în soluții anorganice la adosul de apă oxigenată se constată următoarele : la adăugarea H_2O_2 la o soluție de V^{3+} în mediu bazic se obține un precipitat brun roșcat unde vanadiul se oxidează la forma sa pentavalentă.

La adăugarea H_2O_2 la o soluție de vanadat, în funcție de pH se obține o colorație de la roșu portocaliu (la pH acid) până la galben (la pH basic).

În exces de H_2O_2 și $NaOH$ se formează ioni peroxovanadici galbeni $V(O)(O_2)_3^{3-}$ și $HV(O)(O_2)_3^{2-}$. Aștit speciile de oxovanadați cît și cele de peroxovanadați care pot lua naștere, au valența cinci./3/.

Comparînd spectrul soluției galbene de peroxovanadat cu spectrele sticlelor supuse tratamentului termic nu se constată nici o asemănare, de unde concluzia că aceste forme nu apar în sticla studiată.

Evoluția oxidării vanadiului în sticla borosilicatică cu titan odată cu încălzirea ei, parcurge drumul $V^{3+} \rightarrow V^{4+} \rightarrow V^{5+}$ fără să ajungă la peroxocompuși.

III. 3. PROCESSE REDOX IN STICLE BOROSILICATICE CU TITAN SI MANGAN

In combinațiile sale, destul de larg răspândite, manganul poate exista sub mai multe stări de valență, mai frecvente fiind Mn^{2+} , Mn^{3+} și Mn^{4+} , atât în sisteme silicice cât și în soluții anorganice.

Sticlele silico-calco-sodice obișnuite nu sînt colorate decît de manganul trivalent, culoarea obținută fiind violetă. În anumite condiții de atmosferă, temperatură și compoziție oxidică se obțin stări de valență și de coordinare care dau și alte culori : galben, brun, verde.

Ionul Mn^{2+} are configurație $3d^5$ și în mod particular diagrama energetică pentru starea d^5 se aplică deopotrivă complexilor cu simetrie octaedrică și tetraedrică.

Starea $3d^5$, realizînd o semicompletare incipientă stabilitate ceea ce se și constată în sticle. Dar scările slabe din spectrul electronic (de torită tranzițiilor interzise de spin) sînt repede mascate de prezența Mn^{3+} . /7/. Dacă ionul Mn^{2+} ar fi în simetrie octaedrică banda calculată în domeniul vizibil ar fi amplasată între 515 și 445 nm. /24/, /25/.

Dar cum singura concluzie evidentă a putinelor publicații despre spectrul Mn^{2+} este banda intensă așezată între 408 nm și 425 nm (în funcție de compoziție) se poate afirma că Mn^{2+} în sticlele silico-calco-sodice este predominant tetracoordinat și colorează în galben.

Ionul Mn^{3+} se găsește în configurație $3d^4$ și diagrama energetică pentru simetrie octaedrică indică faptul că spectrul constă în principiu într-o singură bandă corespunzătoare spinului permis, împreună cu mai multe linii și benzi slabe corespunzătoare tranziției spinului interzis. /27/.

Banda tranziției spinului permis se găsește în jurul valorii de 500 nm. Este evident faptul că Mn^{3+} în sticle silico-calco-

sodice este în simetrie octaedrică distorsionată și colorează sticla în purpuriu.

Ionul Mn^{4+} se găsește în configurație $3d^3$. Tranzițiile acestuia apar tocmai acolo unde informațiile spectrale sînt puține deși ionul Mn^{4+} se poate afla în multe sticle. /23/.

În sticla borosilicatică cu titan manganul a fost introdus prin permanganat de potasiu. După elaborare sticla este de culoare galbenă transparentă.

În urma încălzirii sticlei la temperaturi de peste $500^{\circ}C$ încep o serie de transformări care se traduc prin schimbarea progresivă a culorii sticlei pînă la brun. Sticla încălzită la $525^{\circ}C$ este de culoare galben închis, la $550^{\circ}C$ este de culoare galben-brun deschis, la $575^{\circ}C$ este galben-brun, la $600^{\circ}C$ galben brun roșiatic, iar la $625^{\circ}C$ o nuanță și mai închisă.

Sticlele notate de la 1 la 6 au curbele de transmisie în domeniul vizibil prezentate în fig. nr. 16.

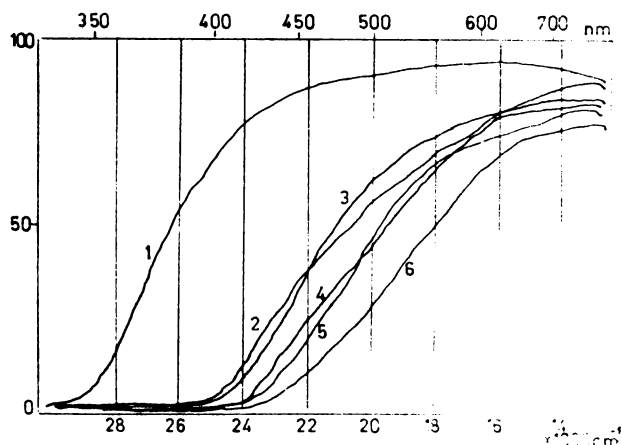


Fig. 16

Transmisia sticlelor borosilicaticelor cu titan, colorate cu Mn.

De asemenea, în fig. nr. 17 este redat spectrul în vizibil al sticlei borosilicaticelor colorată cu mangan din care lipsește Ti, de culoare violetă. Culoarea galbenă a sticlei este dată de

manganul bivalent. Forma sa tetra-coordinată de culoare galbenă este semnalată și în alte lucrări /5/, /10/ .

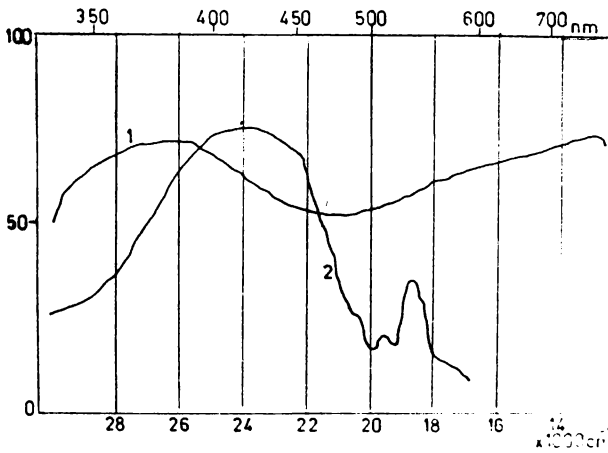


Fig. 17

Spectrul sticlei borosilicatică fără TiO_2 , colorată cu Mn. (1).
(2) Curba sol. de $KMnO_4$

Această formă de valență este confirmată și de spectrul RES efectuat pe sticlă galbenă, prezentat în fig. 18 :

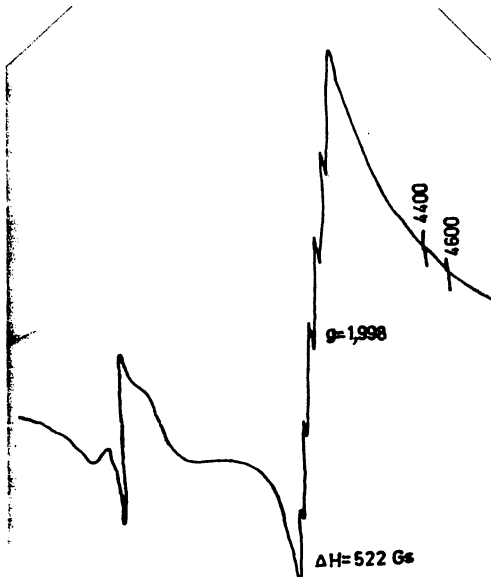


Fig. 18

Spectrul RES al sticlei borosilicatică cu titan, colorată cu mangan.

Se observă un semnal de absorbție centrat la $g \sim 4,2$ care se suprapune peste cel datorat ionilor Fe^{3+} (prezenți ca impurități) și unul la $g \sim 2$. Semnalul de la $g \sim 4,2$ se datorează ionilor de Mn^{2+} dispersați în matricea sticloasă în poziții cu câmp cristalin puternic de simetrie rombică sau cubică distorsionată axial./16/. Tot acești ioni prezintă la $g \sim 2$ o structură hiperfină formată din șase linii datorită interacției spinului electronic cu cel nuclear $I = \frac{5}{2}$ al ^{55}Mn .

Rezolvarea destul de slabă a structurii hiperfine se datorează suprapunerii acestora peste o linie largă cu $H = 522$ Gs centrată tot la $g \sim 2$ și care se datorează ionilor de Mn^{2+} asociați. Pot exista perechi $Mn^{2+} - Mn^{2+}$ cu o interacțiune de tip dipol-dipol dovedită prin lărgimea mare a liniei./11/.

Ionul Mn^{2+} fiind în configurație $3d^5$, creșterea polarizabilității odată cu temperatura nu îi afectează poliedrul de coordinare (culoarea roz specifică hexacoordinării Mn^{2+} nu apare).

Odată cu creșterea temperaturii crește și bazicitatea sistemului, titanul din sticlă determină formarea de oxigeni nepuțuți și sînt create condiții de oxidare a Mn^{2+} la Mn^{4+} de unde provin și nuanțele de brun roșcat. Fenomenul decurge cantitativ în funcție de temperatura de încălzire a sticlei și nuanțele de brun se suprapun peste cele de galben pînă la $625^{\circ}C$ cînd echilibrul $Mn^{2+} \rightleftharpoons Mn^{4+}$ este puternic deplasat spre dreapta. Peste această temperatură titanul din sticlă începe să cristalizeze.

Faptul că în alura curbilor de absorbție se constată modificări denotă transformări în învelișul electronic al ionului colorant care datorită tranzițiilor interzise nu apar ca semnale marcante în spectru. Pe măsura concentrării sistemului în forma de valență superioară curbele de absorbție se deplasează spre lungimi de undă mai mari.

Comparînd comportarea manganului în sticla borosilicatică cu titan cu comportarea aceluiași ion în soluții anorganice la adăusul de apă oxigenată în mediu alcalin, se constată o foarte bună asemănare.

Astfel, respectînd concentrația în ion cromofor adăugat la sticla studiată s-au preparat soluții apoase de $KMnO_4$ la care s-au adăugat cantități treptat crescînde de H_2O_2 30 % în mediu

bazic.

În fig. 19 sînt ilustrate curbele de transmisie ale soluțiilor de permanganat de potasiu tratate cu H_2O_2 .

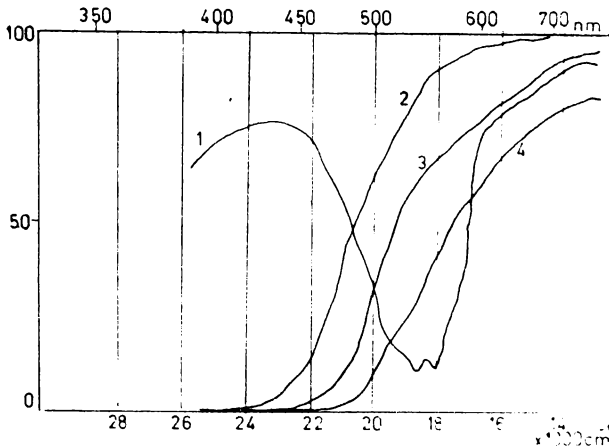
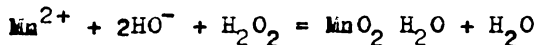


Fig. 19
Transmisia soluțiilor de $KMnO_4$ tratate cu H_2O_2 .

Curba notată cu 1 aparține soluției de $KMnO_4$ fără nici un adaus și este de culoare violet. Curbele 2, 3 și 4 aparțin soluțiilor la care s-au adăugat cantități progresiv mărite de H_2O_2 și sînt de culoare galben pînă la brun. Pe măsura creșterii cantității de oxidant, culoarea galbenă trece spre brun iar curbele de transmisie ale soluțiilor se deplasează către lungimi de undă mai mari, ca și în cazul sticlei studiate. Sărurile manganului bivalent în mediu alcalin sînt oxidate de către H_2O_2 la compuși tetravalenți (3).



În exces de apă oxigenată se formează peroxomanganat $H_2MnO(O_2)_2$ de culoare galben brună.

Din asemănarea comportării manganului în sticla berosilicatică cu titan cu cea din soluții anorganice tratate cu apă oxigenată se desprinde concluzia că efectul încălzirii treptate

a sticlei între 500°C și 625°C este oxidarea manganului bivalent la mangan tetravalent unde rolul oxidantului este jucat de oxigenii nepuntați furnizați de starea puternic polarizată determinată de momentele premergătoare cristalizării titanului din sistem.

III. 4. PROCESE REDOX ÎN STICLE BOROSILICATICE

CU TITAN ȘI MOLIBDEN

Molibdenul se găsește în natură sub formă de combinații în diferite minerale disperse. În combinațiile anorganice molibdenul apare în trepte de valență de la (II) până la (VI), cele mai stabile fiind cele hexavalente.

La compoziții molibdenului în treapta inferioară de valență se manifestă caracterul metalic, iar la combinațiile molibdenului hexavalent se întâlnește în special caracterul nemetalic.

Trecerea de la o valență la alta poate fi urmărită prin schimbare de culoare, de la galben la brun, verde sau incolor.

În afară de combinațiile molibdenului corespunzătoare celor cinci trepte de valență se cunosc existențe nestoechiometrice, de valență intermediară între (IV) și (VI), denumiți albaștrii de molibden.

În sticle molibdenul apare, funcție de compoziția sticlei și condiții redox, mai des sub formă de Mo^{3+} și Mo^{5+} , colorând în culori de galben, verzui, brun, albastru./30/.

În sticla borosilicatică cu titan molibdenul a fost introdus sub formă de molibdat de amoniu și după elaborare sticla este de culoare galben pal transparentă.

Pe parcursul încălzirii culoarea trece la brun deschis la 525°C ; apoi la 550°C sticla e de culoare brună; la 575°C este albastră cenușie, la 600°C culoarea este albastră deschis, iar la 625°C de culoare albastru închis.

Sticlele notate de la 1 la 6 au curbele de transmisie prezentate în fig. 20.

Sticla borosilicatică din care lipsește TiO_2 cu conținut de Mo este incoloră și după tratament termic nu suferă nici o schimbare.

Se observă din curbele de absorbție de la cele șase sticle faptul că ele se pot grupa în două, după alura lor și anume:

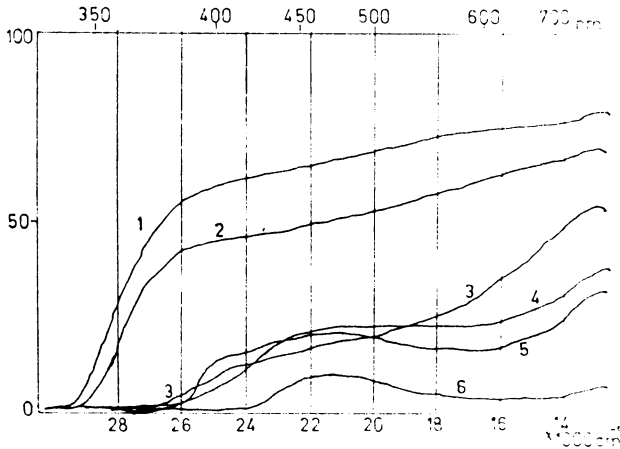


Fig. 20

Transmisia sticlelor borosilicaticelor colorate cu Mo, tratate termic.

1, 2 și 3 pentru sticlele de culoare galben spre brun, și 4, 5 și 6 pentru sticlele în care începe să apară nuanțe de albastru pînă la albastru închis.

În cazul primelor trei sticle molibdenul este sub formă de Mo^{3+} . Complecși anerganici și Mo^{3+} hexacoordinați prezintă benzi de absorbție la lungimi de undă de $\lambda = 425$ nm. La fel și spectre obținute pe sticle fosfatice colorate cu molibden, de culoare galbenă prezintă maxim de absorbție în jurul lungimii de undă amintite.

Se poate afirma că și forma curbelor 1 și 2 sugerează maxime de absorbție în această zonă, dar ele sînt estompate de posibilă difuzie pe microfazele premergătoare cristalizării TiO_2 din sticlă pe lîngă intensitatea mică a benzilor Mo^{3+} în sticle polizare.

Apariția culorii brun în cazul sticlei tratate la $550^\circ C$ indică posibilitatea trecerii molibdenului în starea de Mo^{4+} , al cărei combinații sînt de regulă colorate în nuanțe de brun. Si în sticlă este cunoscut ionul Mo^{4+} , dar semnalele lui spectrale sînt de slabă intensitate. În orice caz, în sticla studiată este vorba de un echilibru între Mo^{3+} și Mo^{4+} care cu creșterea temperaturii se deplasează spre Mo^{4+} .

Urmasrind în continuare transformările molidenului în sticla borosilicatică cu titan se constată că începând cu temperatura de 575° C apare nuanța de albastru, dar încă suprapusă peste culoarea precedentă. Se constată și în alura curbei de absorbție 4 și mult mai pregnant la curbele 5 și 6, că se dezvoltă un maxim de absorbție în jurul valorii de $\lambda = 475$ nm. Aceasta este cauzată de apariția Mo^{5+} , care cantitativ crește odată cu temperatura și colorează în albastru închis. În cazul albastrilor de moliden anorganici s-a stabilit că aceștia au o stare de oxidare medie cuprinsă între (V) și (VI).

Studii RES pe sticle cu conținut de moliden au arătat că Mo^{5+} colorează în albastru închis./11/.

Astfel, sticla borosilicatică studiată tratată termic la 625° C, de culoare albastră, supusă analizei RES prezintă spectrul caracteristic ilustrat în fig. 21.

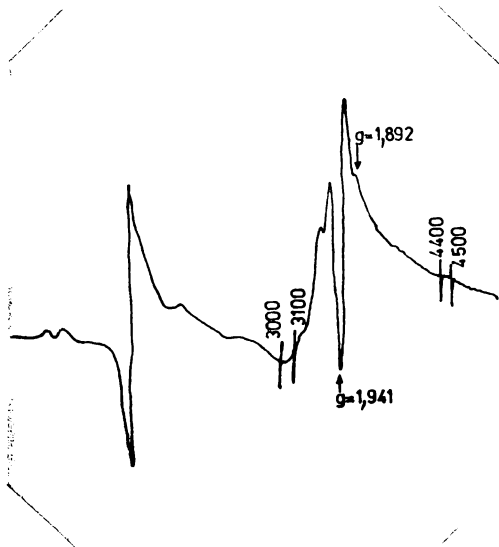


Fig. 21

Spectrul RES al sticlei borosilicatică cu titan, colorată cu Mo, încălzită la 625° C.

Se observă la câmp de tărie joasă (1611 Gs) semnalul caracteristic ionilor Fe^{3+} izolați, ca urmare a impurităților existente în sticlă. În regiunea $B \sim 3400 \div 3500$ Gs apare un semnal ascuțit ce aparține ionilor Mo^{5+} . Această absorbție intensă

se datorează, în cea mai mare parte, izotopului ^{96}Mo , care are spinul nuclear $I = \frac{5}{2}$. Parametrii g caracteristici acestui semnal sînt : $g_{11} = 1,092$ și $g_1 = 1,941$. Aceste valori sînt comparabile cu cele obținute pentru Mo^{5+} în filme subțiri amorfe de MoO_3 , /17/ și alte sisteme oxidice /18/, indicînd prezența ionilor Mo^{5+} într-o coordinație octaedral distorsionată. Interacțiunile între ionii $\text{Mo}^{5+} - \text{Mo}^{5+}$ sînt slabe, ei putînd fi considerați ca specii atomice dispersate, fără a fi cuplați prin interacțiuni de superschimb sau dipol-dipol.

Rezultă din cele menționate că energia termică furnizată treptat sticlei rigide determină în ea structuri cu oxigeni polarizabili pe seama cărora starea de oxidare a molibdenului crește de la Mo^{3+} la Mo^{4+} și în final la Mo^{5+} în mod ireversibil, odată cu deplasarea curbelor de absorbție către lungimi de undă mai mari.

III. 5. PROCESE REDOX ÎN STICLE BOROSILICATICE

CU TITAN ȘI CUPRU

Se cunosc numeroase combinații stabile ale cuprului bivalent un număr mai mic de compuși ai cuprului monovalent iar în sticle cuprul poate fi și în stare metalică coloidală.

Combinațiile cuprului bivalent sînt albastre în stare hidratată datorită ionului hidratat $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$. /9/.

Cationul Cu^{2+} prezintă o tendință accentuată de a forma combinații complexe. Una și aceeași combinație chimică în funcție de gradul de hidratare și de temperatură, poate prezenta culori diferite.

În mediu slab bazic combinațiile Cu^{2+} sînt de culoare verde, verde-albăstrui. În combinațiile complexe ionul Cu^{2+} are numărul de coordinație 4 și rar 6. Ionul Cu^{2+} , cu configurația d^9 , determină condiții optime pentru manifestarea efectului Jahn-Teller distorsiunea fiind tetragonală.

Sticlele sînt colorate diferențiat de către ionul Cu^{2+} albastru, albastru-verzui, verde funcție pe de o parte de numărul oxigenilor care înconjoară ionul Cu^{2+} , iar pe de altă parte de distribuția spațială a acestora. /5/.

Astfel se obține culoarea albăstră cînd înconjurarea ionului este simetrică și distanța dintre Cu^{2+} și O^{2-} este mare. În acest caz ionul cupric este modificador de rețea.

Odată cu micșorarea distanței dintre Cu^{2+} și O^{2-} și creșterea polarizabilității, apar formații asimetrice care determină colorația verde sau chiar brună.

Ionul Cu^+ în majoritatea combinațiilor sale este incolor, dar sînt combinații roșii, galbene sau negre. În general combinațiile cuprului monovalent sînt stabile la temperatură ridicată.

Compușii cuprului monovalent se formează ușor prin reducerea combinațiilor bivalente. Se poate afirma că în sticle nici nu se găsește forma pură Cu_2O , fiind totdeauna prezent un echilibru

între Cu^+ și Cu^{2+} . Culoarea verde obținută în sticle este datorată chiar grupei cromofore $\text{Cu}^{2+} - \text{O} - \text{Cu}^+ / 5/$.

Culoarea dată de Cu_2O depinde și de gradul de dispersie al acestuia și variază de la galben la brun și roșu.

Influența istoriei termice a sticlelor colorate cu cupru este consemnată prin faptul că sticlele topite la temperaturi ridicate sînt de culoare verzuie. Sticlele cu B_2O_3 favorizează conținutul crescut în Cu^+ al cromoforului. Aceste sticle au banda de absorbție între 530 ÷ 550 nm.

În fig. 22 sînt redată curbele de absorbție ale unor sticle colorate cu cupru sînd culoarea acestuia variază de la albastru la verzui odată cu creșterea temperaturii (după Weyl).

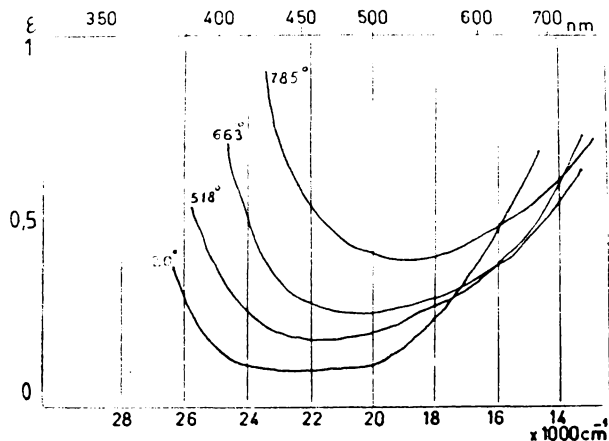
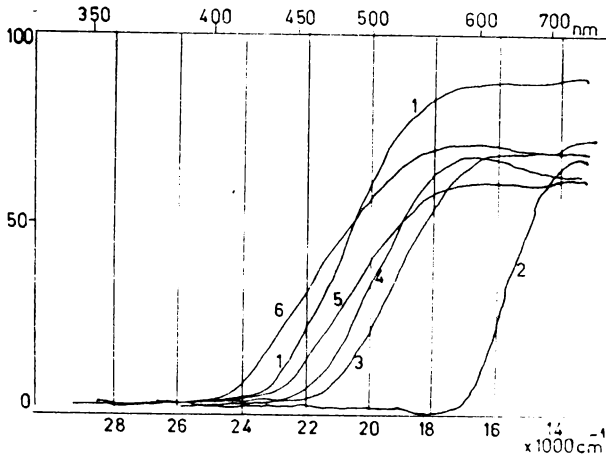


Fig. 22
Absorbția unor
sticle colorate cu
Cu.

În sticla borosilicatică cu titan cuprul are o comportare mai deosebită. Astfel, sticla elaborată și răcită are culoarea galben-roșcat. La 525°C culoarea sticlei este roșu brun (2); la 550°C brun roșcat (3); la 575°C brun verzui (4); la 600°C brun verzui deschis (5); iar la 625°C culoarea este brun verzui (6). Cele șase curbe sînt ilustrate în fig. 23.

Fig. 23



Transmisia stic-
celor borosilica-
tice cu titan,
colorate cu Cu,
tratate termic.

Se constată în cazul cuprului că odată cu creșterea temperaturii curbele nu mai au succesiunea constatată la celelalte elemente tranziționale și anume în direcția lungimilor de undă crescînde. De fapt și transformările petrecute au cîteva particularități.

Cuprul s-a introdus în sticlă sub formă de sulfat. În sticla răcită el apare sub forma unei grupări zerovalente-coloidale, care cu prima creștere a temperaturii suferă fenomenul "developării" culorii, similar sticlelor rubin. Interpretarea se justifică avînd în vedere că în prezența titanului la cantitățile din rețetă, toți ionii tranziționali după topire ocupă starea de valență inferioară.

Această închidere a culorii este foarte pronunțată, după cum se vede și din distanța mare parcursă în spectru către domeniul roșu. Faptul denotă că numai răcirea rapidă a sticlei pe timpul fasonării a împiedicat obținerea inițială a unei sticle roșu-brun.

Se constată că prin creșterea temperaturii de la 525° la 550° C intensificarea culorii nu continuă, dimpotrivă, culoarea

slăbește în roșu și curba nr. 3 este mult deplasată spre stînga. Este deja temperatura la care creșterea bazicității și caracterul oxidant al TiO_2 consumă cuprul în stare zero-valentă.

Cu creșterea temperaturii în continuare apar în sticlă nuanțe de verzui și curbele nr. 4 și 5 prezintă o bandă de absorbție în apropiere de 600 nm. Această bandă este specifică formei de coordinare de temperatură ridicată a ionului cupric Cu^{2+} .

În cazul sticlelor 5 și 6 temperatura apropiată de cea de cristalizare determină difuzia luminii pe microcristalele titanului, estompînd banda verde a cuprului, concomitent cu creșterea cantității de Cu^+ alături de Cu^{2+} care determină deschiderea nuanței sticlei 6 față de 5.

Se poate spune în concluzie că cuprul în sticla borosilicatică cu titan pe parcursul topirii și a tratamentelor termice, suferă transformări care se regăsesc în chimismul sticlelor, dar fiecare caz în parte pe compoziții diferite sau în condiții specifice.

Astfel, în sticla netratată cuprul este în stare zerovalentă apoi la încălzire rămîne la aceeași valență modificîndu-și condiția spațială, trecînd în final în Cu^+ și Cu^{2+} .

Responsabil de aceasta se face titanul în starea sa tetra-valentă care în compoziția de sticlă studiată disponibilizează oxigeni polarizabili odată cu creșterea temperaturii, determină cationii coloranți să ocupe atît poziție de formator cît și de modificator de rețea iar la temperaturi din apropierea cristalizării creează difuzia luminii pe microfazele din sistem.

III. 6. PROCESE REDOX ÎN STICLĂ BROSILICATICE

CU TITAN ȘI COBALT

Fiind unul din elementele cel mai des folosit în coloristica silicaților, pentru sticlă prezintă interes studiul ionului de cobalt în starea sa bivalentă. Cobaltul trivalent nu este stabil în sticlă decât în combinații anorganice.

Compușii cobaltului bivalent pot fi foarte divers colorați, roz, albastru, roșu, verde ș.a. Explicarea schimbării culorii compușilor Co (II) a generat două teorii în cazul soluțiilor, a hidratării și a complexării. /5/.

În cazul sticlelor tot ceea ce influențează cifra de coordinare și poliedrele de coordinare, începând cu compoziția sticlei și până la istoria sa termică își lasă amprenta asupra culorii acestora. Din acest punct de vedere există o asemănare cu comportarea nichelului în sticle.

Culoarea albastră este atribuită ionului cobalt (II) coordinat de 4 ioni de oxigen, iar culoarea roz de cobaltul hexacoordinat. Ionul Co^{2+} face parte din seria $3d^7$ și diagrama energetică pentru simetrie octaedrică arată că ionul Co^{2+} în coordinație șase are spectrul format din trei benzi corespunzătoare spinului permis, dintre care una de intensitate slabă datorită saltului a doi electroni. Cele două benzi sînt la $8,100 \text{ cm}^{-1}$ și respectiv la $20,000 \text{ cm}^{-1}$. /5/. În sticle boratice slab alcaline ionul Co^{2+} este în simetrie octaedrică, probabil cu o distorsiune rombică. Fig. 24.

Diagrama energetică pentru sistemul d^7 în simetrie tetraedrică prevede că spectrul ionului Co^{2+} în coordinație 4 constă în principiu din trei benzi corespunzătoare spinului permis la $3,700 \text{ cm}^{-1}$; $7,000 \text{ cm}^{-1}$ și $16,500 \text{ cm}^{-1}$. Spectrul ionului Co^{2+} tetraordinat în sticle boratice bogat alcaline este redat în fig. 25.

Existența ionului Co^{2+} în același timp în simetrie octaedrică și tetraedrică furnizează explicația diferenței mici

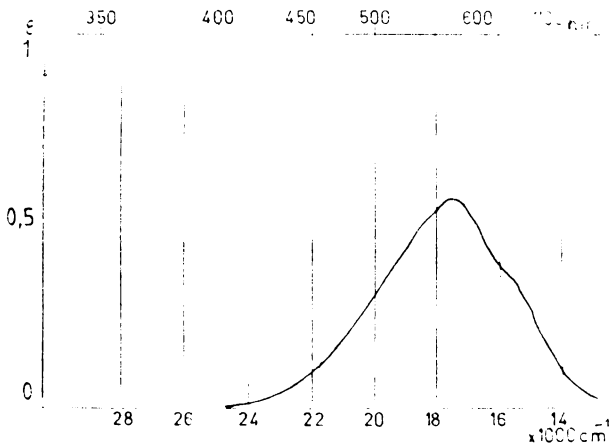


Fig. 24
Absorbția ionu-
lui Co^{2+} în sticle
boratice.

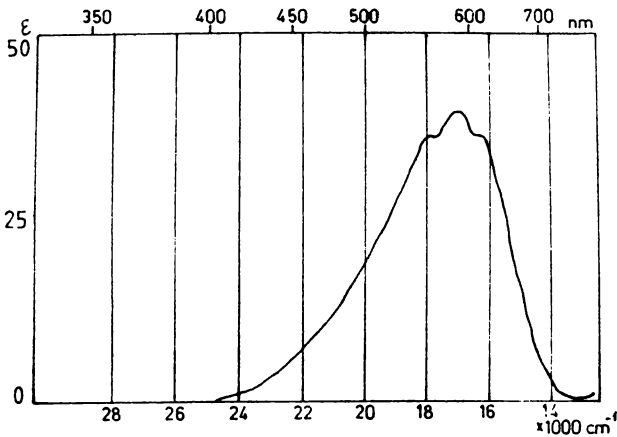


Fig. 25
Spectrul Co^{2+}
tetracoordinat
în sticle bora-
tice

între energia de stabilizare a câmpului liganzilor octoedrici și tetraedrici. /5/, /7/.

Aspectul comportării cobaltului (II) în sticlă trebuie să vizeze și problema structurii sticlei din punct de vedere formator-modificator de rețea. Astfel când este formator de re-

țea colorează în albastru și când este modificator de rețea, intrând pe locul ionilor alcalini, colorează roz.

Creșterea temperaturii determină scăderea numărului de coordinare. Intermediar între cele două centre de culoare se poate stabili un echilibru, căreia îi corespund și nuanțe adecvate. Fig. 26 ilustrează modificarea culorii în sticla borosilicatică odată cu creșterea temperaturii. Fenomenul este analog cu încălzirea soluției de clorură de cobalt care-și schimbă culoarea de la roz la albastru. /5/.

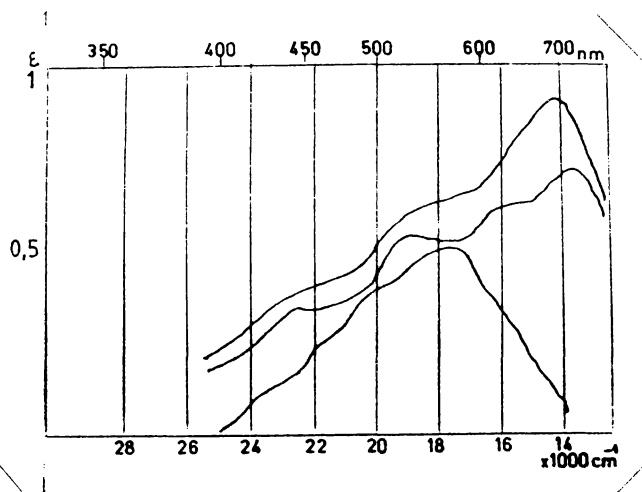
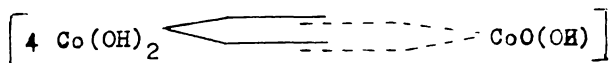


Fig. 26

Modificarea culorii în sticla borosilicatică odată cu creșterea temperaturii.

Interes pentru cazul de față prezintă și combinația CoZnO_2 de culoare verde obținută prin calcinarea CoO cu ZnO /9/ și /5/ unde colorația verde este explicată prin natura covalentă a legăturii dintre cobalt și oxigen, determinată de prezența ZnO .

După Feitknecht /3/ produsul verde care se formează intermediar la oxidarea cu oxigen a modifației albastre $-\alpha-\text{Co}(\text{OH})_2$ în soluție alcalină, ar avea în rețea o aranjare corespunzător formulei :



adică după patru straturi ordonate de $\text{Co}(\text{OH})_2$ amorsă un strat dezordonat de $\text{CoO}(\text{OH})$ amorf, care se formează prin oxidarea stratului dezordonat, intermediar al modificărilor $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$. Combinația este instabilă și prin ședere în apă se descompune în $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ roz și $\text{CoO}(\text{OH})$ brun.

Apa oxigenată oxidează o sare bivalentă de cobalt sau $\text{Co}(\text{OH})_2$, în mediu alcalin la $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ de culoare brună, al cărei forme pot fi $\text{CoO}(\text{OH})$ și valența cobaltului este (III).

În cazul sticlei borosilicatică cu titan comportarea cobaltului este puțin diferită de cea a sticlelor obișnuite, iar pe parcursul tratamentului termic se regăsesc nuanțe similare cu cele care se obțin cu cobaltul în soluții anorganice.

Astfel sticla borosilicatică cu TiO_2 colorată cu CoO după elaborare și răcire este de culoare albastră. Încălzită la 525°C este de culoare gri-verzuie ; la 550°C verde măslinie, cu nuanțe de gri ; la 575°C gri-brun ; la 600°C brun-gălbui, iar la 625°C galben-brună .

Spectrele sticlelor sînt redată în fig. 27.

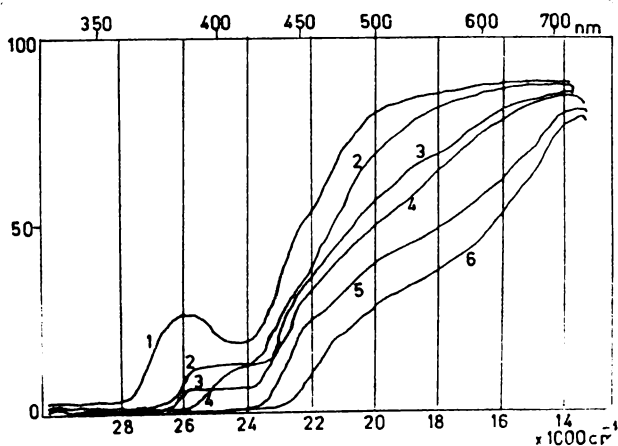


Fig. 27

Spectrele de transmisie ale sticlelor borosilicatică colorate cu Co , tratate termic.

În cazul sticlei albastre notate cu 1, la $\lambda = 19000\text{ cm}^{-1}$ apare o bandă, semnalată și la alte sticle albastre.

Odată cu creșterea temperaturii, apare culoarea verde, ușor suprapusă peste urme de albastru (de unde și nuanța de gri-verzui) și din curba spectrului dispare brusc banda de la $\lambda = 19000 \text{ cm}^{-1}$ (curbele 3 și 4). Cu creșterea în continuare a temperaturii apar nuanțe de brun și relativul palier în cazul sticlelor 3 și 4 devine pantă cu inflexiune la sticlele 5 și 6.

În cazul sticlei albastre cobaltul este în starea de oxidare (II) și coordinația lui este tetraedrică.

La colorația verde cobaltul rămâne la valența (II) în schimb la forma poliedrului de coordinare trebuie luată în vedere și o componentă covalentă a legăturii cobalt-oxigen, lucru explicabil în condițiile puternic polarizate datorate modului specific prin care titanul disponibilizează oxigenii.

În jurul temperaturii de 600°C bazicitatea crescută a sistemului determină modificarea cifrei de oxidare a cobaltului la cea trivalentă semnalată prin culoare brună a sticlelor 5 și 6, de altfel specifică combinațiilor Co^{3+} .

Deci, în prima parte a tratamentului termic modificările structurale sînt de factură coordinativă (curbele 2 și 3) apoi apare trecerea Co^{2+} în Co^{3+} de culoare brună (curbele 5 și 6). Practic este vorba de un echilibru între fazele menționate, care se deplasează spre forma oxidată pe măsura creșterii temperaturii.

III. 7. FIERUL ÎN STICLE BOROSILICATICE

CU TITAN

Fierul formează compuși în stările de oxidare de la "0", pînă la "VI". Combinațiile în care fierul are alte valențe decît II sau III sînt foarte rare și se întîlnesc numai în combinații complexe.

Fierul bivalent Fe^{2+} este în configurație $3d^6$, este incolor și are stabilitate redusă în mediu alcalin deoarece se oxidează foarte ușor sub acțiunea oxigenului.

În sticle forme bogate în Fe^{2+} se pot obține numai în poziții fosfatice topite în condiții foarte reducătoare. Cationul $Fe(OH)_6^{2+}$ de culoare verde se găsește în combinațiile hidratate ale fierului bivalent.

Oxidarea compușilor fierului bivalent, în soluție apoasă, la compuși ai fierului trivalent este însoțită de schimbarea culorii de la verde la galben sau brun.

Combinațiile fierului bivalent se aseamănă cu cele ale cobaltului și nichelului bivalent în privința oxidării ușoare în mediu alcalin și a tendinței de formare a combinațiilor complexe.

Fierul trivalent Fe^{3+} este în configurație $3d^5$. În mod particular diagrama energetică pentru acest sistem se aplică deopotrivă complexelor cu simetrie octaedrică și tetraedrică. Aceasta deoarece pentru configurație d^5 nu există un câmp al liganzilor stabilizat. De fapt este singura configurație la care nu este posibilă tranziția spinului permis și în spectru vor apărea numai tranzițiile spinului interzis care sînt greu de observat. Atît pentru soluții cît și pentru cristal sînt puține informații asupra spectrului ionului Fe^{3+} complexat. Prezintă în schimb benzi de transfer de sarcină în domeniul ultraviolet cu posibilitatea extinderii și în domeniul vizibil. /26/, /51/.

În sticle starea de valență stabilă a fierului se regăsește într-un echilibru între Fe^{2+} și Fe^{3+} . Dificultatea este de a

decide coordinația acestor ioni în ambele stări de valență .

Efectul de colorare al fierului în sticle este dificil de explicat. Acesta depinde de echilibrul redox între cele două forme de valență amintite (similar cu cazul manganului) și de starea de coordinare a ionului central (asemănător cu colorația nichelului în sticle). Ionul fierului trivalent poate participa la structura sticlei în cele două variante cunoscute. Când este formator de rețea grupările FeO_4 corespund tetraedrilor de SiO_4 , când este modificador de rețea, umple spațiile din rețeaua de SiO_4 și în acest caz se poate coordina cu 6 atomi de oxigen. În acest din urmă caz, ionul feric este incolor. Când este tetra-coordinat absoarbe în ultraviolet și poate fi colorat până la brun.

Tendința de a forma grupări FeO_4 depinde de compoziția sticlei de bază și în mod special de potențialul ionic al ionilor modificali de rețea. /52/.

În structuri de silicați gruparea FeO_6 colorează de la roz la roșu.

Un exemplu spectaculos de transformări coloristice se constată la oxidarea gelului de silicat feros hidratat. În stare proaspătă silicatul feros este albastru, expus la aer, el devine verde, galben și în final brun, oxidându-se în timp./5/.

Interpretarea spectrelor nu permite precizarea poliedrelor de coordinare deoarece lipsesc energiile de stabilizare și cele două simetrii (tetraedrică și octaedrică) devin la fel de probabile.

Utilizarea datelor magnetice este deasemenea îngreunată de faptul că lipsește momentul orbital în starea fundamentală.

Se pot totuși preciza câteva aspecte ale culorii fierului în sticle. Astfel, când fierul este modificador de rețea puterea sa de colorare este slabă. La aceeași concentrație dacă este formator de rețea puterea lui de colorare este mai mare. Motiv pentru care în tehnologie se urmăresc condițiile formării fierului ca modificador în cazul sticlelor albe.

În cazul în care alți factori de influență rămân neschimbați, cu creșterea greutateii atomice a ionului alcalin crește transmisia luminii în sticlă. Culori deschise se obțin în sticle

potasice, iar în sticle cu litiu se obțin culori mai închise. /53/.

În fig. 28 este redată influența creșterii bazicității unei sticle silico-sodice colorate cu Fe^{3+} asupra curbelor de absorbție a luminii, odată cu creșterea conținutului în Na_2O .

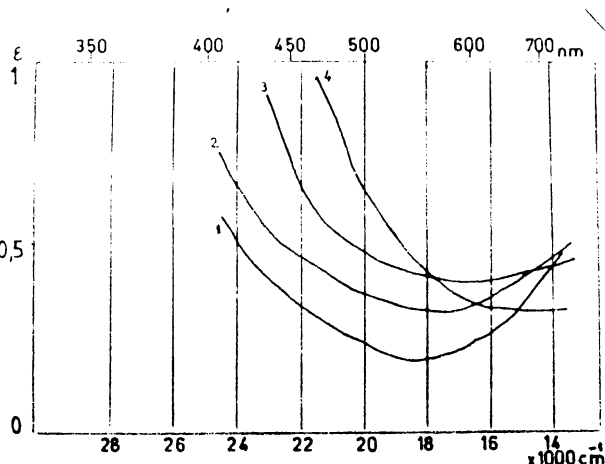


Fig. 28

Influența creșterii bazicității unei sticle silico-calcosodice, colorată cu Fe^{3+} .

Influența prin prisma bazicității asupra absorbției luminii unei sticle colorate cu Fe_2O_3 este ilustrată și în fig. 29 pentru următoarele compoziții : 1 - $Na_2O \cdot 4SiO_2$; 2 - $Ca_2O \cdot 4SiO_2$; 3 - $K_2O \cdot 4SiO_2$; 4 - $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$; 5 - $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$; 6 - $PbO \cdot SiO_2$. /4/.

În cazul sticlei borosilicatică cu titan, fierul colorează sticla, după elaborare și fasonare, într-o nuanță de brun foarte deschisă (sticla nr. 1).

Încălzită la $525^\circ C$ nuanța de brun începe să se intensifice (sticla nr. 2) și așa mai departe la $550^\circ C$ și $575^\circ C$ (sticlele 3 și 4). La $600^\circ C$ și $625^\circ C$ sticlele sînt de culoare brun-roșcat, cea din urmă fiind de nuanță mai închisă.

Curbele de transmisie ale celor șase sticle sînt ilustrate în fig. 30.

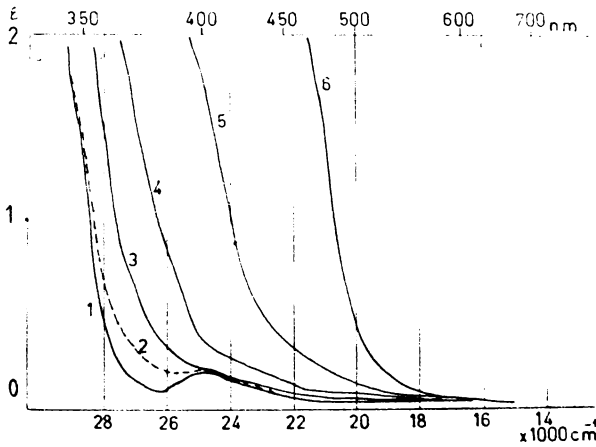


Fig. 29
Influența bazicității asupra absorbției luminii unei sticle colorate cu Fe_2O_3 .

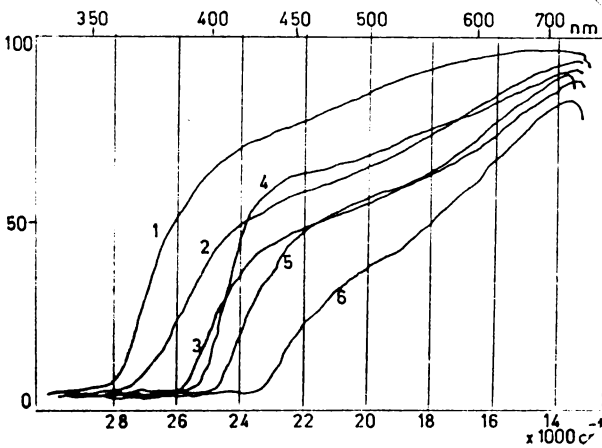


Fig. 30
Transmisia sticlelor boro-silicatică cu titan, colorate cu Fe_2O_3 tratate termic.

De la bun început se poate constata că în cazul ionului Fe^{3+} în această sticlă nu poate fi vorba de modificări de valență odată cu creșterea temperaturii. În formele slab colorate de

la începutul tratamentului termic, având în vedere concentrația mică a colorantului poate coexista forma hexacoordinată (mai puțin colorată) cu cea tetracoordinată.

Odată cu creșterea temperaturii, crește bazicitatea și condițiile de formare a Fe^{3+} tetracoordinat devin tot mai propice. Culoarea sticlelor este brun roșcată (4 și 5) și în alura curbelor este sesizabilă la 520 nm o inflexiune similară sticlelor din fig. 27.

În acest caz, deci condițiile spațiale create de TiO_2 în sticlă pe parcursul încălzirii ei au condus la deplasarea unui echilibru între Fe^{3+} hexacoordinat și Fe^{3+} tetracoordinat, un fenomen similar cu creșterea liniară a bazicității într-o altă sticlă.

În cazul curbelor 5 și 6 se va considera și separarea de microcristale provocată de TiO_2 în preajma temperaturii de cristalizare, unde pe măsura creșterii dimensiunilor particulelor, absorbția se deplasează către lungimi de undă mai mari.

III. 8. NICHELUL ÎN STICLE BOROSILICATICE

CU TITAN

Nichelul ca și colorant, în mai mare măsură decât cobaltul se comportă ca și ion bivalent. Păreră că nichelul apare în mai multe stări de valență este creată de culoarea galbenă a unor sticle și culoarea purpurie a altor sticle colorate cu el.

Această schimbare de culoare, ca și în cazul cobaltului, nu este cauzată de modificarea stării de oxidare ci de coordonarea diferită a nichelului cu atomi de oxigen.

Influență asupra culorii are și compoziția sticlei de bază și de asemenea natura oxidului alcalin din sticlă. Astfel, potasiul favorizează culoarea purpurie (vineție), sodiul culoarea brună iar litiul culoarea galbenă.

Weyl interpretează spectrul sticlelor conținând Ni^{2+} în termenii echilibrului între ionii Ni^{2+} hexacoordinați și tetra-coordinați. /5/.

Moore și Winkelman au concluzionat că trei forme ale ionului Ni^{2+} se află în sticlă, numite forma "verde" în cazul în care ionul Ni^{2+} are coordinația 6 ; forma "ondulatorie" în cazul în care ionul Ni^{2+} este tetra-coordinat și forma "brună" în care ionul Ni^{2+} ocupă o poziție de legătură între doi ioni de oxigen.

Ionul Ni^{2+} se găsește în starea d^8 . Diagrama energetică a acestui sistem în simetrie octoedrică arată că spectrul ionului Ni^{2+} în coordinația șase constă în trei benzi corespunzătoare tranzițiilor spinului permis după cum se vede în fig. 31.

În cazul sticlei studiate spectrul ionului Ni^{2+} în sticla de bază fără TiO_2 fig. 32, datele concordă cu situația mai sus descrisă. În domeniul vizibil, sînt marcate cele două benzi la $\lambda = 400$ nm și 710 nm.

Prezența titanului în sticla borosilicatică studiată schimbă puțin comportamentul obișnuit al nichelului. Astfel sti-

de răscolită după fasonare este de culoare galbenă ; la 526° C este galben maroniu ; la 550° este de culoare gri-verzui ; la 575° C este verzu-maroniu ; la 600° C este galben-brună iar la 625° C galben brun închis. Curbele de transmisie a celor șase sticle sînt ilustrate în fig. 33.

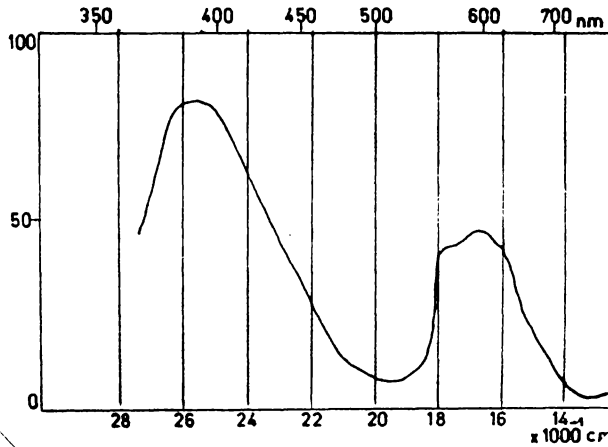


Fig. 31
Spectrul ionului Ni^{2+} în simetrie octaedrică.

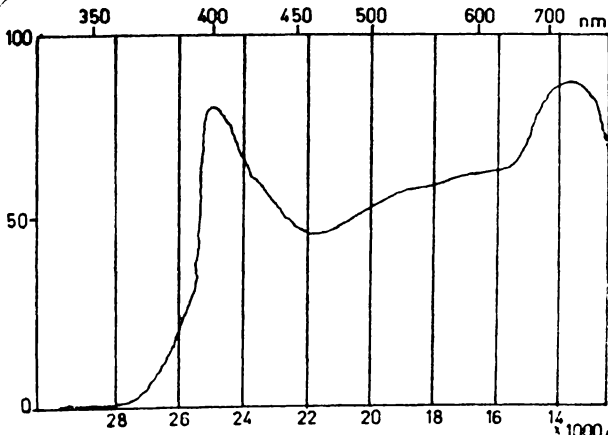
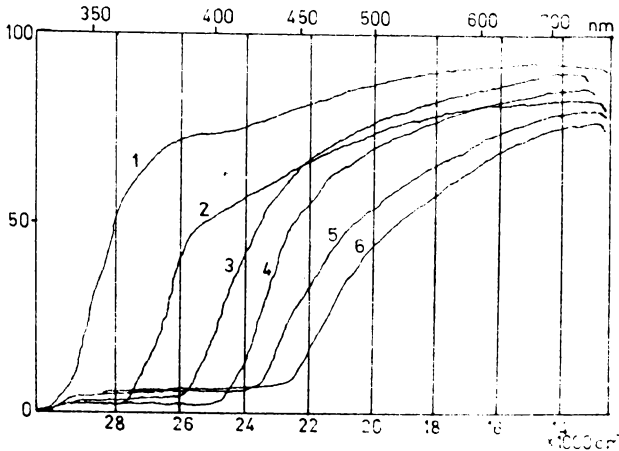


Fig. 32
Spectrul sticlei borosilicatică fără TiO_2 , colorată cu Ni.

Fig. 33



Transmisie sticlelor borosilicaticice cu titan, colorate cu Ni tratate termic.

După cum se vede și în cazul sticlei fără TiO_2 (fig. 32), se poate vorbi de doi centri de culoare în sticlele borosilicaticice colorate cu nichel corespunzătoare celor două forme de coordinare sub care poate apare Ni^{2+} hexacoordinat și tetraordinat.

Din punctul de vedere al structurii sticlei, ionul de Ni^{2+} poate ocupa locul ionilor de siliciu și este formator de rețea (caz în care colorează în purpuriu) sau poate ocupa locul ionilor de sodiu când este modificator de rețea (colorează în galben).

Cazul spectrelor sticlelor tratate termic din fig. 33 trebuie discutat și în contextul comportării titanului din sticla studiată.

Astfel, pe seama oxigenilor polarizabili oferiți de TiO_2 odată cu creșterea temperaturii ; pe lângă structura octaedrică și tetraedrică pot apare structuri de coordinare plan-pătrate care determină culoarea brună, ca urmare a unei benzi de absorbție de intensitate medie în domeniul 450-600 nm. /3/.

Structuri plan-pătratice sînt specifice ionilor în confi-

gurație d^8 . Acestea apar în cazul în care configurație octaedrică regulată este distorsionată astfel încît se ajunge la o structură cu patru legături scurte și două legături lungi și față de configurația stabilă $d^8 [(t_{2g})^6 (e_g)^2]$ pot apare două stări : $(t_{2g})^6 (d_{x^2-y^2})^2$ și $(t_{2g})^6 (d_{x^2-y^2})^2$. /55/, /56/.

Trecerea de la o configurație de tip spin-maxim la o configurație de tip spin-minim, poate avea loc numai atunci cînd câștigul de energie realizat prin distorsiune depășește diferența în energia de schimb între starea cu spini paraleli și starea singlet cea mai joasă. Acest aport energetic în cazul nichelului din sticla studiată se realizează prin temperatura la care sticla este supusă, progresiv. De fapt nuanțele de brun apar la temperaturile de sfîrșit de tratament termic.

Se poate spune în concluzie că nichelul în sticla borosilicatică cu titan apare sub formă de Ni^{2+} , iar tratamentul termic al sticlei duce la deplasarea unui echilibru între două numere de coordinare și mai multe structuri intermediare, rezultatul cărora este deplasarea curbelor de absorbție către lungimi de undă mai mari.

CAP. IV. LANTANIDE SI ACTINIDE IN STICLE
=====

BOROSILICATICE CU TITAN
=====

În ce privește sticlele borosilicaticice cu titan în a căror compoziție s-au introdus lantanide și actinide (ex. ceriu, uraniu) se constată faptul că prezența titanului în proporția din sticlele studiate determină forma de valență sau de coordonare ale ionului colorant, total diferite decât cele ocupate în sticla din care lipsește TiO_2 .

La această categorie de ioni coloranți apare un aspect specific : sensibilitatea mai scăzută a transformărilor pe timpul tratamentului termic. Mai pregnantă această constatare este în cazul lantanidelor. Explicarea fenomenului trebuie făcută în direcție corelativă cu stările energetice caracteristice configurațiilor f^n .

Este important de a menționa faptul că datorită ecranării electronilor 4f față de câmpurile externe, stările energetice care rezultă din configurațiile $4f^n$, vor fi foarte puțin afectate de vecinătatea ionilor respectivi.

În spectrele de absorbție ale compușilor lantanidelor se pot observa trei grupe de benzi de absorbție atribuite de Jorgensen după cum urmează : /13/, /58/.

- tranzițiilor interne f-f, interzise Laport pentru ionul liber, între starea fundamentală a configurației $4f^n$ și o stare energetică dată .

Aceste tranziții determină apariția unor benzi de intensitate absolut redusă și foarte înguste. Atribuirea acestor benzi tranzițiilor de tip f-f este confirmată și de absența unor astfel de benzi în spectrele ionilor $Ce^{3+}(4f^1)$ și $Yb^{3+}(4f^{13})$, pentru care o tranziție internă nu e posibilă ; /59/, /61/ ;

- tranzițiilor permise $4f^n - 4f^{n-1} 5d^1$, care determină

aparitia unor benzi intense și relativ largi, observate în domeniul ultraviolet al spectrului ;

- tranzițiilor cu transfer de sarcină, $4f^n - 4f^{n+1}\lambda^{-1}$ (λ^{-1} fiind un gol într-o orbitală concentrată mai ales pe un ligand). Aceste tranziții determină apariția unor benzi largi și întinse în regiune ultraviolet.

Cele anterior menționate sînt exemplificate în continuare prin introducerea ionului Ce^{4+} în sticla borosilicatică cu titan. După elaborare, sticla este de culoare galben pal, culoare conferită de forma tetravalentă a ceriului, cunoscut fiind faptul că forma sa trivalentă este incoloră.

Supusă tratamentului termic, sticla nu-și schimbă culoarea, abia în apropierea punctului de înmuiere se obține o nuanță mai închisă de galben.

Deci, datorită ecranării nivelului $4f^n$ procesul de creștere a polarizabilității pe timpul încălzirii sticlei produce o perturbare mai redusă în spectrul de absorbție al unui ion lantanid în comparație cu efectele studiate la ionii tranziționali de tip "d".

Spre deosebire de lantanide, actinidele și ele elemente tranziționale de tip "f" (caracterizate prin completarea nivelului 5f) au o manifestare aparte prin care se apropie de comportarea elementelor tranziționale de tip "d".

Stabilizarea nivelelor 5f și 6d cu creșterea numărului atomic are loc într-un mod puțin diferit la actinide, față de stabilizarea nivelelor 4f și 5d la lantanide. Astfel nivelul 5f devine mai stabil față de nivelul 6d, numai după ocuparea lui cu un anumit număr de electroni și anume după uraniu, care are configurația $[Rn] 5f^3 6d^1 7s^2$.

Nivelul electronic 5f se caracterizează prin faptul că este mai puțin concentrat în apropierea nucleului și mai puțin ecranat de nivelele exterioare decît este nivelul 4f.

Extinderea spațială a orbitalelor 5f față de orbitalele 6s și 6p este mai mare decît aceea a orbitalelor 4f față de orbitalele 5s și 5p, fiind comparabilă cu aceea a orbitalelor 3d. Acest lucru explică participarea electronilor 5f la formarea unor structuri mai active . /12/, /65/, /67/.

Prin această comportare, scîinidele ocupă o poziție intermediară între lantanide și elementele tranziționale de tip "d", în sensul că orbitalele 5f nu sînt ecranate ca orbitalele 4f ale lantanidelor, dar nu sînt nici așa ușor disponibile ca orbitalele "d" ale elementelor tranziționale.

Cele menționate sînt exemplificate prin studierea uraniului în sticla borosilicatică cu conținut de titan.

Se cunosc combinațiile uraniului în toate stările de oxidare de la +3 la +6. cea mai stabilă este starea de oxidare +6, după care urmează starea de oxidare +4, acestea fiind și singurele stabile în soluții. /12/.

În cazul sticlelor se pot lua în discuție două din stările de oxidare ale uraniului : forma tetravalentă și hexavalentă.

Cazul uraniului hexavalent ridică două aspecte : uranantul $[U_2O_7]^{2-}$ se formează în sticle bazice, iar ionul uranil $[UO_2]^{2-}$ se formează de preferință în sticle acide. Ambele cazuri derivă de la oxidul amfoter UO_3 , de culoare galbenă. /5/. Ionul uranil conferă fluorescență sticlelor care-l conțin.

În condiții oxidante U^{6+} colorează sticla în galben. În sticle cu conținut de plumb culoarea este galben aurie spre oranj. În sticle borosilicatiche culoarea este galben-verzuie probabil din cauza unui echilibru între uranat și uranil. În acest din urmă caz, dacă crește bazicitatea sticlei culoarea galben-verzuie trece în galben aurie și dispăre fluorescența.

În fig. 34 este redat spectrul electronic al unei sticle silico-sodice de culoare galben-verzui specifică ionului uranil.

În fig. 35 este redat spectrul electronic al sticlei borosilicatiche studiată colorată cu uraniu, din care lipsește TiO_2 . Culoarea sticlei este galben verzuie.

Se observă concordanța dintre banda de la $\lambda = 410$ nm în cele două sticle.

Modificări coloristice sensibile au loc în cazul în care uraniul se găsește în compoziții diferite de sticlă. Astfel, în sticle potasice culoarea este brună, iar în anumite sticle borosilicatiche brun-roșcat-cenușiu. /5/.

În cazul sticlei borosilicatiche cu TiO_2 culoarea sticlei

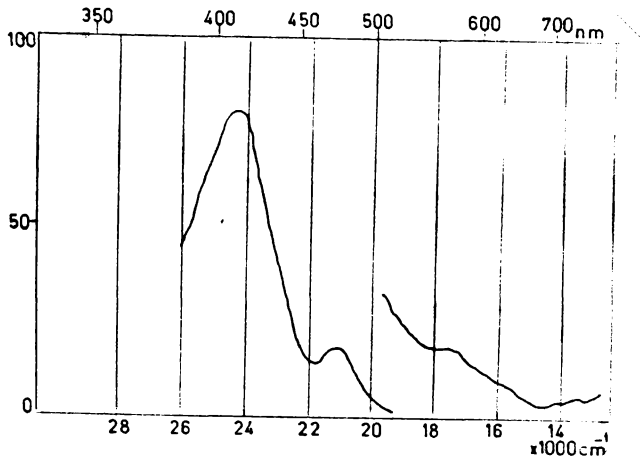


Fig. 34
Transmisia unei
sticle silico-sodi-
ce colorată cu U.

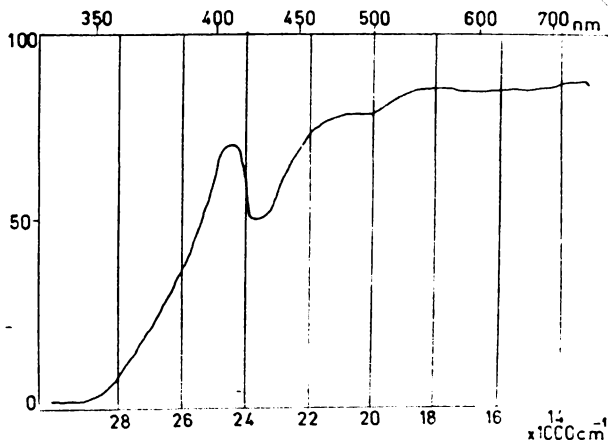


Fig. 35
Transmisia sti-
clei borosilica-
tice fără TiO_2
colorată cu U.

colorate cu acetat de urasil după elaborare și răcire este galben aurie, fără fluorescență. După tratament culorile obținute sînt : 525°C galben brun ; 550°C brun gălbui ; 575°C maroniu ; 600°C maroniu-cenușiu ; și 625°C maroniu mai cenușiu.

Curbele spectrelor electronice celor șase sticle sînt ilustrate în fig. 36.

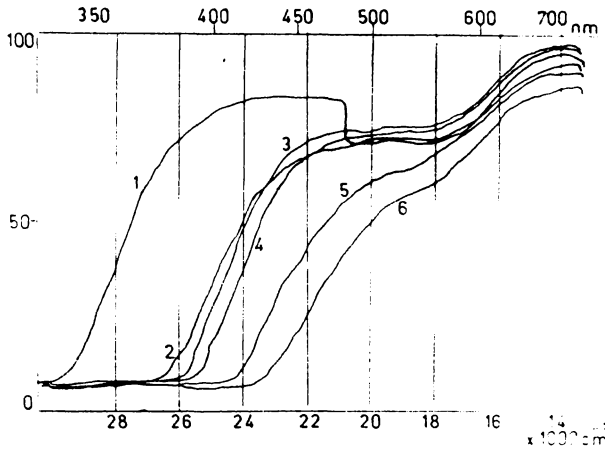


Fig. 36

Transmisia sticlelor borosilicatică cu TiO_2 colorate cu U, tratate termic.

Sticla notată cu nr. 1 de culoare galbenă prezintă o bandă la 390 nm, apropiată ca poziție celei din sticla fără TiO_2 (fig. 34 și 35).

Aceasta marchează prezența uraniului în forma echilibrului între uranat și uranil.

Cu creșterea temperaturii și deci a bazicității, apare culoarea brună ca și în cazul sticlelor potasice. Banda dispare din spectrul sticlelor (curbele 2 și 3).

La temperaturile din apropierea cristalizării TiO_2 din sticlă când polarizabilitatea este foarte mare, apar nuanțe de cenușiu, care se pot pune pe seama unei coordonări deosebite, avînd în vedere structura învelișului electronic al uraniului care conține și nivelele "f". Este cazul sticlelor 5 și 6 unde și alura curbelor se schimbă, iar deplasarea curbelor către lun-

gimi de undă mai mari se explică și prin difuzia luminii pe microfazele separate odată cu creșterea temperaturii.

Se constată deci că în sticla borosilicatică cu TiO_2 uraniuul, ca și fierul și nichelul studiat anterior, suferă modificări de poziție în structuri : de la formator la modificator de rețea cu consecința scăderii coordinației odată cu creșterea temperaturii.

CAP. V. CONCLUZII. ÎNTREREBUTĂRI

=====

Din cele menționate anterior (cap. II și cap. III) se poate contura imaginea unei sticle din sistemul $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ cu conținut de TiO_2 cuprins între 6 și 10 %, care are următoarele proprietăți specifice :

1. În funcție de natura atmosferei de elaborare se obțin două sticle complet distincte, chiar din aceeași compoziție oxidică :

A. În condiții oxidante se obține o sticlă transparentă și incoloră (uneori slab gălbuie în strat gros sau în prezența impurităților de fier).

B. În condiții reducătoare se obține o sticlă neagră și opacă.

2. Ambele sticle după elaborare, la reîncălzire, prezintă tendință de cristalizare. Faza care cristalizează în final este rutilul, așa cum s-a precizat în fig. 4.

3. La temperaturile premergătoare cristalizării în sticlă au loc transformări topochemice importante, care pot fi puse în evidență în mod diferențiat în cazul sticlelor A și B.

4. În ambele cazuri transformările ce au loc în sticle se evidențiază prin culoare. Astfel, sticla "A" pe timpul reîncălzirii la temperatura de peste 500°C se colorează treptat în galben-auriu, culoare ce dispare imediat la răcire.

Exact în aceleași condiții sticla "B" se colorează treptat din negru în albastru, dar în mod ireversibil.

Dacă în primul caz au loc modificări ce vizează spațialitatea stării vitroase, în al doilea caz are loc o reacție de oxidare $\text{Ti}^{2+} \longrightarrow \text{Ti}^{3+} \longrightarrow \text{Ti}^{4+}$.

5. Elemente tranziționale introduse în sticla "A" au un

comportament cu totul aparte față de cel din sticla fără TiO_2 . Acest aspect a fost amplu tratat în cap. III.

În sticlele "B", care sînt opace, culoarea ionului tranzițional este, după caz, acoperită sau în combinație cu cea dată de transformarea $Ti^{2+} \longrightarrow Ti^{3+} \longrightarrow Ti^{4+}$. Din acest proces rezultă efectul marmorat al produselor fasonate după reîncălzirea lor.

6. Atît sticlele elaborate în condiții oxidante (A) cît și cele elaborate în condiții reducătoare (B), reîncălzite pînă în apropiere de punctul de înmuiere sub sarcină, cristalizează în produse opace cu grad ridicat de alb.

7. Dintre componentii sticlei borosilicatică care au influență decisivă asupra manifestării proprietăților menționate trebuie relevat rolul B_2O_3 . Numai în sticle borosilicatică bioxidul de titan cristalizează la un conținut de $6 \div 10 \%$. Si numai în aceste sticle ionii tranziționali găsesc un mediu în care sub influența energiei termice suferă transformări în învelișul lor electronic, deci adevărate "reacții", care în alte sticle se pot întîlni numai în cazul modificării compoziției sticlei sau în faza de topire a ei.

8. Efecte de încetinire sau chiar oprire a "reacțiilor" îi au ionii bivalenți și monovalenți. În consecință sticla trebuie să fie acidă.

9. Similitudinea cu comportarea ionilor tranziționali în soluții anorganice a putut fi folosită numai după găsirea modelului (sarea solubilă și PH-ul potrivit). Rolul TiO_2 în sticla încălzită cu colorația galbenă reversibilă, a fost preluată de apa oxigenată și creșterea PH-ului.

Aceasta sugerează apariția unor legături "peroxo" în sticla încălzită, care se desfac la răcire. Numai asemenea structuri cu oxigeni foarte mobili pot explica oxidările ionilor tranziționali (Cr, Mn, V, Mo) odată cu încălzirea sticlei.

10. În cazul elementelor tranziționale la care nu sesizăm reacții redox în sticla borosilicatică cu titan, cum ar fi Fe și Ni, modelul pe soluții nu corespunde. În aceste cazuri modificările suferite de ioni sînt de natură pur coordinativă.

11. Cobaltul și cuprul în sticla borosilicatică suferă atât transformări redox cât și coordinative.

12. Lantanidele sînt destul de pasive la tot ce oferă din punct de vedere energetic sticla borosilicatică cu titan. Explicația a fost dată în csp. IV.

13. Actinidele sînt mai susceptibile la reacții și coordinări, din acest punct de vedere asemănîndu-se cu ionii tranziționali.

14. Faptul că sticla în care s-au studiat reacțiile și coordinările ionilor este polinară, a avut ca și consecință o oarecare dificultate în aprecierea spectrelor de absorbție și a celor de rezonanță electronică de spin, fiind dese situațiile nescamlate de literatura de specialitate.

15. Sticla polinară, în schimb, prezentînd stabilitate chimică, rezistență mecanică și proprietăți tehnologice a permis valorificarea directă în practica industrială a rezultatelor obținute.

Astfel sticla de compoziție (6) din tabelul nr. 1, colorată cu crom (0,1 % bicromat de potasiu) elaborată în cantitate de cca. $4 \div 5$ kg la temperatura de 1450° C în condiții oxidente se prelucrează prin turnare și presare în matrițe metalice pînă se obțin plăcuțe de dimensiune : $30 \times 20 \times 2$ mm. Plăcuțele vor fi recoapte la temperatura de 480° C. Din acest lot de plăcuțe, șase bucăți vor fi supuse unui tratament termic în trepte după curba ilustrată în fig. 7. Acestea devin etalon pentru tot lotul elaborat și pot servi drept indicatoare piroscopice pe domeniul de temperatură $500 \div 625^{\circ}$ C, domeniu ce corespunde cu intervalul de recoacere al majorității sticlelor din practica industrială.

Gradientii termici transversali și verticali ai unui cuptor de recoacere se pot foarte ușor determina și apoi regla după acest procedeu. Procedeu menționat face obiectul brevetului de invenție nr. 65661.

În cazul procedeuului "B" de elaborare a sticlelor borosilicetice cu titan, din compoziții cum sînt (16), (19), (20) în tabelul nr. 1 cu sau fără ion colorant se elaborează în cuptoare vană de zi sau în oale, cantități mai mari de topitură la temperatura de 1500° C cu 1 % grafit în compoziția amestecului. Se

obține o sticlă neagră, ce se pe timpul rășonării la țeavă prin răcirii și reîncălziri repetate (inerente procedului), suferă transformări și combinații de culoare specifice gradientilor de temperatură care au surprins în diferite etape transformarea $Ti^{2+} \longrightarrow Ti^{3+} \longrightarrow Ti^{4+}$, suprapusă cu culoarea ionului colorant și ea influențată de oxidarea titanului. Rezultă produse marmorate cu efect decorativ deosebit. Procedul se găsește în curs de brevetare.

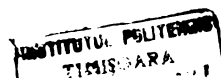
Se poate spune în concluzie că într-un interval de temperatură ridicată, un solid silicatic vitros poate deveni mediu propice pentru o serie de reacții și echilibre redox alături de transformări coordinaive ale unor elemente tranziționale.

Responsabil de acest comportament este nodul specific în care titanul leagă oxigenul și anume prin legături peroxo-reversibile cu temperatura.

Peroxocombinatiile reversibile formate joacă rol de transporteri de oxigen, ceea ce face ca legătura titan-oxigen să fie pusă într-o lumină nouă.

B I B L I O G R A F I E

1. D. Becherescu, V. Cristea
Fr. Mark, I. Menessy,
Fr. Winter
Metode fizice în chimia silicațiilor.
Ed. științifică și enciclopedică
București 1977, p. 473,
p. 474.
2. C. Drăgulescu, E. Petrovici
Introducere în chimia anorganică
modernă. Ed. Facla Timișoara 1973.
3. D. Negoiu
Tratat de chimie anorganică. Ed.
tehnică București 1972, vol. 2 .
4. P. Baltă
Tehnologia sticlei. Ed. didactică
și pedagogică București 1984, p.98,
183, 42.
5. Weyl W.A.
Coloured Glasses, London 1959.
6. P. Baltă, E. Baltă
Introducere în chimia fizică a
stării vitroase. Ed. Academiei
București 1971.
7. Mac Kenzie J.D.
Modern Aspects of the vitrous
State, Butter, Worths, London, 2,
1962.
8. P. Pascal
Nouveau Traité de chimie mineral.
Ed. Masson et C.-ie 1959. Tom.
XIV. p. 12.
9. R. Ripan, I. Ceteanu
Chimia metalelor. Ed. didactică
și pedagogică București 1969,
vol. 2, p. 275, p. 370, p. 513,
p. 654.
10. H. Scholze
Le verre. Institut de Verre Paris.
1974, p. 121.
11. Al. Nicula
Rezonanța magnetică. Ed. didactică
și pedagogică București 1980,
p. 107, p. 220.



12. C.D. Nemițescu
Chimie generală. Ed. didactică și pedagogică București 1972, p. 992, p. 1095.
13. P. Spacu, M. Stan
C. Gheorghiu, M. Brezeanu
Tratat de chimie anorganică. Ed. tehnică 1978, București, p. 123, p. 633, p. 831, p. 1127.
14. D. Becherescu, V. Cristea F. Marx, F. Winter
Chimie stării solide. Ed. științifică și enciclopedică București 1983, vol. 1, p. 207, p. 212.
15. E. Burzo, M. Chipără, D. Ungur, I. Ardelean
Phys. Status Solidi (b), 124, K117, (1984) .
16. D.W. Moon, J.M. Aitken, R.K. Mac. Crone
Ptryis. Chem. Glasses 16, 91 (1975).
17. H.J. Wagner, P. Driessen, C.F. Schwerdtfeger
Non-Crystall Solids, 34, 335 (1979).
18. O. Cozar, I. Ardelean, Gh. Ionca
Materials Chemistry, 7, 755 (1982).
19. S. Solacolu
Chimie fizică a silicaților tehnici Ed. tehnică București 1969.
20. Ch. Kittel
Introducere în fizica corpului solid. Ed. tehnică București, 1972.
21. P. Baltă, D. Radu
Structure of Amorphous Materials. Cambridge 1977.
22. D. Becherescu, V. Cristea I. Menessy
Glastechnische Berichte, 43, 91 (1970).
23. J. Lewis, R. Wilkins
Modern Coordination Chemistry, Interscience publishers, New York 1960.
24. J.C. Phillips
Opticiskie spektri tviorđih tiel. Izd, Mir, 1968.
25. H. Monke
Mineralspektren. Akademie-Verlag. Berlin, 1962.

26. Ballhausen C.J. Introduction to Ligand Field Theory. Mc. Graw-Hill Publ. New York, 1962.
27. Dunn T.M. The visible and Ultra-Violet Spectra of Complex Compounds In Modern Coordination chemistry, Intersciens Publ. New York, 1960.
28. Orgel L.E. An Introduction to the Transition Metals Chemistry. Methen Co. London, 1960 .
29. C.K. Jorgensen Acta chem, scand, 1958, 12.1539.
30. Sugano S., Tanabe Y. Progr. Theoret. Phys. 1960, 14, 66.
31. Gitter M., Vogel W. Silikottechnik, 1978, 28, 36.
32. Kocik J. Sklar Keram, 15, 190 (1965).
33. Kocik J. Sklar Keram, 15, 37 (1965).
34. D. Becherescu, A. Goldstein, I. Menessy, V. Cristea Spectrele electronice ale ionilor tranziționali 3d în matrici anorganice solide. Memoriile secțiilor științifice. Seria IV, trim. IV. nr. 1, 1983.
35. V. Cristea, A. Zoltan, St. Zoltan, P. Simonfi Mat. de Construcții, VI, 1, 1976
36. F. Kröger. The Chemistry of imperfect Crystals. Plenum Press (1964).
37. G.S. Bogdanova Izv. Akad. SSSR. Vol. 6 (1970).
38. Kemeny G. J. Chem. Phys. 1960, 33-783.
39. Low W. J. Chem. Phys. 1960, 33-1162.
40. Gitter M., Vogel W. Silikattechnik 29 (1978) febr. pag. 36-41.
41. Appen A.A., Vagarovskii E. Inorg. Mater. USA/URSS. (14-1978) 2 fev. p. 261-264.

42. Bernetz M., Holt S.L. J. Am. Ceram. Soc. U.S.A. 61 (1978).
3-4, pag. 136-139.
43. Dyrek K., Fornalik J. Spectre de absorbtie optică și RES
ale unor sticle boro-alkaline cu
conținut de V_2O_5 .
Al 11-lea Congres Internațional al
sticlei. Praga, iulie 1977.
44. Krutshinia J.D. Influența oxizilor de titan asupra
Belonossow J.L. separării de faze în sticle alumi-
ninoase. Al 11-lea Congres Inter-
național al sticlei - Praga, iulie
1977.
45. Nakamura T., Morina- J. Jap. Inst. Metals, 41 (1977)
ga K., Yanagase T. dec. pag. 1300-1304.
46. Simpson W., Myres D. Glass Technolog. G.B. 19 (1978).
eng. pag. 82-85.
47. Schreiber H.D., Tha- Physics Chem. Glasses. G.B. 19 (1978)
ssyasiri T. Lach J.J., dec. pag. 126-139.
Legere R.A.
48. Dvornichenko I.M., Khim. Tekhnol. URSS 1977. 3. pag.
Sheglove M.D. 63-64.
49. Glasser F.P., Marr J. J. Am. Ceram. Soc. U.S.A. - 62
(1979), 1-2 pag. 42-47.
50. Kobayashi K. Physics Chem. Glasses-G.B. - 20
(1979) apr. pag. 21-24.
51. Wong J., Angell C.A. Glass Structure by Spectroscopy,
Marcel Dekker, New York, 1977
52. Rawson H. Inorganic Glass Forming Systems,
Academic Press, London, 1967, p.
201.
53. Böhm H., Bayer G. J. Phys. Chem. Sol. 31: 2125 1970 .
54. Abrahamov R.S. Ak. Nauk SSSR. Neorg. Mater.
7 : 1240, 1973.

55. Sanchez C., Marinian Livage I. Phys. Stat. Sol. 76:601, 1983.
56. Samuel M., Brückner R. J. Non-Cryst. Sol. 71:253, 1985.
57. Muncaster R., Parkes J. Non-Cryst. Sol. 24:399, 1977.
58. Bogomoleva L.D. J. Non-Cryst. Sol. 27:427, 1978.
59. Bogomoleva L.D. J. Non-Cryst. Sol. 58:99, 1983.
60. Jeong Hoom Lee, Bruckner R. Glastech. Ber. 59:233, 1986 .
61. Cristea V, Goldstein A. Mater. Constr. 14:42, 1984.
62. Cristea V., Goldstein A. Mater. Constr. 14:150, 1984.
63. Turner W.H., Turner F.T. J. Americ. Cer. Sec. 53:329, 1970.
64. Ingram M.D., Duffy J.A. J. Amer. Cer. Soc. 53:317, 1970.
65. Griscom D.L., Griscom R.E. J. Chem. Phys. 47:2711, 1967.
66. Loveridge D., Parke S., Phys. Chem. Glasses 12:19, 1971.
67. Chatelain A., Wecks R.A. J. Chem. Phys., 52:3758, 1970.
68. Peteanu M., Ardeleanu I. Necula I. Rev. Roum. Phys. 28:47, 1983.
69. Margonjan A.A. Dok. Akad. Nauk SSSR, 213:1121, 1973.
70. Paul A. Phys. Chem. Glasses 11:168, 1970.
71. Duffy J.A. Phys. Chem. Glasses 16:22, 1975 .
72. Taragin M.F., Phys. Chem. Glasses 13:149, 1972.
73. Burzo E., Ardeleanu I. Phys. Stat. Sol. B 87, K 137, 1977.
74. Schultz P. J. Amer. Cer. Soc. 57:309, 1974.
75. Paul A. Phys. Chem. Glasses 15:81, 1974.
76. Gitter, Vogel W. Silikattechnik 29:36, 1978.
77. Cristea V., Goldstein A. , Menessy I. Ind. Uşoară 31:455, 1984.

78. Takahasi K. J. Ceram. Soc. Jap. 78:370, 1970.
79. Kawazoe H. J. Non. Cryst. Sol. 6:291, 1980.
80. Klon Kowski A. Phys. Chem. Glasses 26:11, 1985.
81. Sakka S., Ho S. J. Non. Cryst. Sol. 71/311, 1985.
82. Padarova D.E., Tshovski V.A. Fiz.i. Him. Stekla 8:229, 1982.
83. Malakovski A.V., Vasiliev G.G. Phys. Stat. Sol. B118:337, 1983.
84. Parke S. Webb R.S. Phys. Chem. Glasses 13:157, 1972.
85. Gzowski O. J. Non. Cryst. Sol. 28:77, 1978.
86. Banorjoe S., Paul A. J. Amer. Cer. Soc. 57:286, 1974.
87. Cristea V., Goldstein A. Mater. Constr. 15:217, 1985
88. Marov I.N. Zh. Neorg. Khimii 12:1529, 1987.
89. Baugher J., Parke Amorphous Materials, J. Wiley p. 399, 1972.
90. Goldstein A., Bechirescu D., Chiriac V. J. Non. Cryst. Sol. 92:271, 1987.
91. Wagner H.J. J. Non. Cryst. Sol. 34:335, 1979.
92. Cozar C., Goldstein A., Ardelean I. Lucrările ICEFIZ-7, Iași, p. 718-1985 ;
93. Cristea V., Godstein A. Mater. Constr. 15:165, 1985.