

Přehledné referáty

ZPŮSOBY VYJADŘOVÁNÍ BAZICITY OXIDOVÝCH TAVENIN A SKEL

JURAJ LEŠKO, JAN TRŽIL*

Ústav teorie hutnických procesů ČSAV, Místecká 17, 703 00 Ostrava 3

**Katedra chemie VŠB, Vítězného února, 708 00 Ostrava 4*

1. ÚVOD

Kyseliny a zásady jsou základními typy chemických sloučenin. Proto studium acidobazických vlastností systémů a vzájemných vztahů mezi kyselinami a zásadami představuje dodnes důležitý úsek chemie.

Protože v technické praxi i v přírodních procesech na Zemi se uplatňuje jako rozpouštědlo především voda, byly vlastnosti kyselin a zásad poznány a studovány nejprve ve vodných roztocích. V tomto případě se acidobazický charakter látek posuzuje vůči vodě, jíž je připisován neutrální charakter. Rozdělení oxidů na kyselinotvorné a zásadotvorné, jak je provedla chemie, je právě založeno na jejich chování vůči vodě. Tuto relativnost pojmů kyselina a zásada si mnohdy už neuvědomujeme. Poznatky chemie vodných roztoků, týkající se třídění oxidů na kyselé, zásadité nebo amfoterní a síly vzniklých kyselin nebo zásad, nelze vždy mechanicky aplikovat na bezvodé oxidové systémy. Pořadí oxidů podle jejich acidobazického charakteru není v plné shodě s pořadím síly odpovídajících kyselin nebo zásad ve vodných roztocích. Relativnost pojmů kyselina a zásada se projevuje i v oxidových systémech. V těchto taveninách nebylo vybráno obecné rozpouštědlo, jemuž by byl připsán neutrální charakter.

V této práci je podán přehled současného stavu vývoje měřítek bazicity oxidových tavenin a skel. Vývoj měřítek bazicity těchto soustav je důležitý jak pro průmysl skla, tak zejména pro metalurgii. Bazicita skloviny ovlivňuje zbarvení skla, redox rovnováhu Fe^{3+}/Fe^{2+} , rozpustnost plynů, distribuci polymérních křemičitanových aniontů, korozi žárovzdorných materiálů tavicích agregátů aj. V metalurgii ovlivňuje bazicita oxidační schopnost strusky, rozdělení složek v soustavě kov—struska, rafinační působení strusky a ve svých důsledcích i ztráty surovin ve finální strusce.

2. LEWISOVA TEORIE KYSELIN A ZÁSAD

Omezení kyselin na sloučeniny obsahující odštěpitelný vodík brání podle Lewis [1] obecnému pochopení chemie acidobazických reakcí. Lewis definoval zásadu jako atom, molekulu nebo ion, které mají alespoň jeden volný elektronový pár (nesdílený v kovalentní vazbě) a kyselinu jako částici, v níž některý atom (akceptorový atom) má vakantní orbital, jenž je k dispozici pro elektronový pár [2]. Zásada je tedy látka, jež je donorem a kyselina akceptorem elektronového páru.

Acidobazickou reakci podle [1] vyjadřuje obecná rovnice (1)



kde $A : B$ je koordinační sloučenina nebo acidobazický komplex.

Tyto definice postihují i rozpouštědla neobsahující ionizovatelný vodík (tj. i oxidové taveniny a skla), jsou však příliš obecné a podle nich jsou chemické reakce většinou reakcemi acidobazickými. Reakce mezi kyselinou a zásadou jsou podle elektronové teorie zobecněných kyselin a zásad natolik specifické, že je lze jen obtížně vzájemně srovnávat a vytvořit tak spojitou řadu podle jejich síly. Pokusů o vytvoření klasifikace v nejobecnějším smyslu je několik. Z hlediska klasifikace bazicity oxidových skel lze uvést optickou bazicitu (viz odst. 3).

Lewisova teorie byla poprvé aplikována na oxidové taveniny v pracích [3, 4]. Donorem elektronového páru v těchto systémech jsou ionty O^{2-} , které budou tudíž nositeli zásaditého charakteru. Pomocí $\alpha(O^{2-})$ lze tak kvantitativně určovat acidobazický charakter taveniny. Všechny oxidy s velkou hodnotou iontovosti vazby mezi prvkem Me a kyslíkem je možno považovat v prvním přiblížení za složené z jednoduchých iontů Me^{m+} a O^{2-} . Protože ionty O^{2-} vystupují jako donor elektronového páru, budou tyto oxidy zásadité. Na druhé straně oxidům s malou iontovostí vazby $X-O$ je připsán kyselý charakter proto, že jsou schopny přibírat elektronový pár a slučují se s anionty O^{2-} koordinační kovalentní vazbou. Zde je třeba uvést, že kyselinou v oxidových soustavách jsou i některé oxoanionty, které nemají maximální koordinační číslo pro kyslík, např. SiO_3^{2-} , PO_3^- , BO_2^- , TiO_3^{2-} atd.

Reaguje-li k molů zásaditého oxidu Me_2O_m se z moly kyselého oxidu XO_n , lze výslednou neutralizační reakci sumárně psát (2)



kde $y = n + (km/z)$.

Uvažujeme-li iontové struktury u zásaditého oxidu a soli, lze reakci (2) psát ve tvaru



kde $x = 2km/z$.

Rovnice (3) představuje obecnou neutralizační rovnici v pojetí elektronové teorie kyselin a zásad.

3. OPTICKÁ BAZICITA

Vyjádření stupnice kyselosti je pro oxidové taveniny složitý problém. Lewisova teorie umožňuje klasifikovat oxidové soustavy pouze kvalitativně. Duffy a Ingram [5–7] navrhli kvantitativní stupnici Lewisovy bazicity a nazvali ji optickou bazicitou. Optická bazicita je odvozena a počítána z posuvu $s-p$ spekter indikačního iontu Pb^{2+} způsobeného nefelauxetickým efektem. UV spektra $d^{10}s^2$ iontu Pb^{2+} vykazují v taveninách a sklech jedno absorpční maximum. Nefelauxetický efekt představuje posuv frekvence UV maxima $Pb(II)$ v daném prostředí ve srovnání s ionty Pb^{2+} . Posuv frekvence UV maxima je způsoben expanzí vnějších elektronových orbitalů indikačního iontu v důsledku donorových vlastností iontů O^{2-} . Na základě tohoto posuvu tak lze měřit interakci indikačního iontu s oxidovými soustavami a vytvořit stupnici bazicity [6].

Optickou bazicitu definuje vztah (4)

$$A_{Pb(II)} = (\nu_{Pb^{2+}} - \nu') / (\nu_{Pb^{2+}} - \nu_{O^{2-}}) \quad (4)$$

kde $A_{\text{Pb(II)}}$ je optická bazicita (0–1); $\nu_{\text{Pb}^{2+}}$ je frekvence $s-p$ přechodu pro volný ion Pb^{2+} (60700 cm^{-1}); ν' – frekvence maxima v měřeném skle a $\nu_{\text{O}^{2-}}$ je uvedena frekvence v referenčním prostředí. Z praktických důvodů byl zvolen jako standard oxid vápenatý a $\nu_{\text{O}^{2-}}$ činí 29700 cm^{-1} . Dosadíme-li do vztahu (4) za $\nu_{\text{Pb}^{2+}}$ a $\nu_{\text{O}^{2-}}$, dostaneme v praxi používaný vztah (5)

$$A_{\text{Pb(II)}} = (60700 - \nu')/31000. \quad (5)$$

3.1. Teoretická optická bazicita

Optickou bazicitu lze podle [8] počítat pro libovolné oxidové soustavy bez ohledu na to, jestli daná látka tvoří průhledné a bezbarvé sklo.

Výpočet je založen na skutečnosti, že optická bazicita oxidových soustav je v kvantitativním vztahu k tendenci kationtů snižovat donorové vlastnosti oxidů, což je vyjádřeno pomocí empirického parametru $G = 1,36(x_p - 0,26)$; kde x_p je Paulingova elektronegativita. Pro sklo je počítána teoretická optická bazicita ze vztahu (6)

$$A = z_A r_A / 2G_A + z_B r_B / 2G_B + \dots + z_n r_n / 2G_n = \sum (z_i r_i / 2G_i), \quad (6)$$

kde z_i je náboj i -tého elektronegativního prvku; r_i – iontový zlomek; G_i empirický parametr.

Hodnoty konstant v závislosti G_i na x_p byly voleny tak, aby A vycházelo ve stejném intervalu jako $A_{\text{Pb(II)}}$, tj. (0–1) s rostoucí bazicitou oxidu.

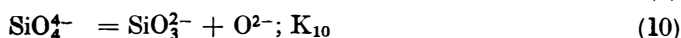
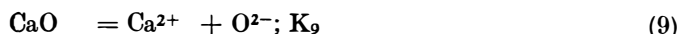
Shodá teoretické a experimentální optické bazicity je v některých soustavách uspokojivá. V práci [9] bylo provedeno porovnání hodnot A_{Teor} a $A_{\text{Pb(II)}}$ v soustavách $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$; $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$; $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ a $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$. Hodnoty $A_{\text{Pb(II)}}$ v křemičitanech a fosforečnanech jsou nižší než A_{Teor} a v boritanech je tomu naopak. Rozdíl hodnot obou parametrů je největší v soustavě $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$, což je podle [9] dáno tím, že ve výpočtu A_{Teor} není zahrnuta změna koordinačního čísla Ge^{4+} se složením. V práci [9] je rovněž uvedena možnost použití optické bazicity experimentální i v soustavách, jež tvoří opaktní a barvená skla pomocí kalibrační křivky mezi A a redox rovnáhou $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

4. LUXOVA A FLOODOVA TEORIE OXIDOVÝCH TAVENIN

Lux [10] vypracoval teorii kyselin a zásad oxidových tavenin, podle níž zde přijímá ion O^{2-} roli, která v protických rozpouštědlech přísluší iontu H^+ . Báze je donorem a kyselina akceptorem iontů O^{2-} podle základního vztahu (7)

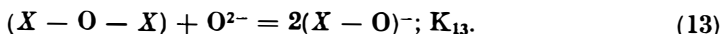


Rovnovážná konstanta této reakce K_7 vyjadřuje schopnost zásady odštěpovat oxidový aniont. Čím větší je hodnota K_7 , tím silnější je daná zásada a současně tím slabší je její konjugovaná kyselina. Rovnice (8–12) uvádějí příklady některých konjugovaných kyselin a zásad





Tyto závěry byly v práci [11] doplněny s ohledem na skutečnost, že ion O^{2-} je centrálními atomy bázi nebo kyselin polarizován. Acidobazická reakce je dána přechodem aniontu O^{2-} z jednoho stavu polarizace do druhého. U centrálních atomů se střední ionizační energií (Si, P, B) je acidobazický přechod spojen s roztržením kyslíkového můstku (13)



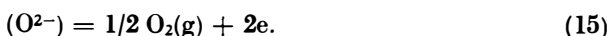
Lux-Floodova teorie acidobazických reakcí je v nízkoteplotních taveninách oxosloučenin běžně používána (viz např. přehledný referát o mechanismu acidobazických rovnováh v taveninách dusičnanů [12]).

Podívejme se nyní na možnosti kvantitativního stanovení bazicity vyplývající z uvedené teorie. Podstatou acidobazických reakcí v oxidových taveninách je výměna iontu O^{2-} mezi kyselinou a zásadou. Analogicky, jako se vyjadřuje aktivita solvatovaného protonu v záporné logaritmické stupnici pH, lze vyjádřit i $p\text{O}$ vztahem (14)

$$p\text{O} = -\log a(\text{O}^{2-}). \quad (14)$$

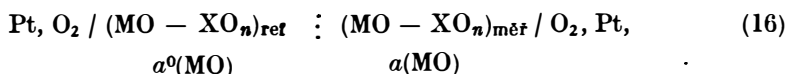
Aktivita iontů však není přímo termodynamicky definovatelná. Nelze určit $a(\text{O}^{2-})$, tj. absolutní bazicitu taveniny, lze ji však stanovit relativně pomocí koncentračních galvanických článků s kyslíkovými elektrodami.

Kyslíkovou elektrodu v oxidových taveninách tvoří např. kovová platina sycená kyslíkem při konst. parciálním tlaku. Na elektrodě probíhá oxidační redukční reakce (15)



V případě, že je elektrodová reakce určena tímto vztahem, pak je závislost potenciálu elektrody na $\log a(\text{O}^{2-})$ lineární a směrnice odpovídá dvouelektronové výměně.

Relativní aktivitu iontů O^{2-} lze stanovit v oxidových taveninách s jedním zásaditým oxidem pomocí koncentračního článku (16)



kde MO je zásaditý oxid (Na_2O , CaO ...). EMN článku (16) udává vztah (17)

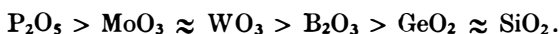
$$E = -RT/2F \ln \{a(\text{MO})/a^0(\text{MO})\}, \quad (17)$$

$a(\text{MO})$ resp. $a^0(\text{MO})$ jsou termodynamické aktivity zásaditého oxidu v měřené a referentní tavenině.

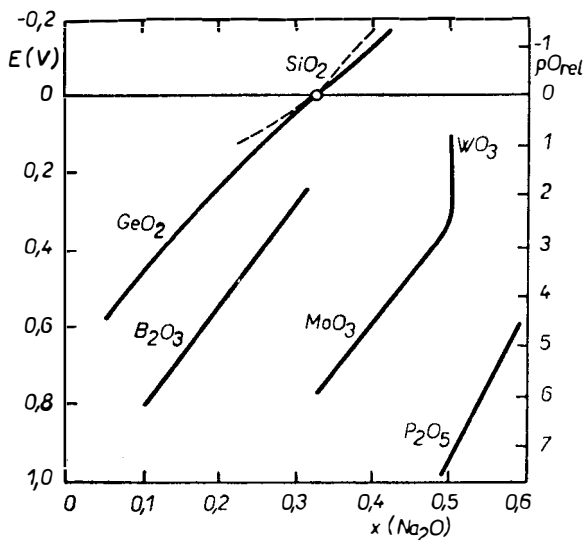
Vzhledem k tomu, že v polymérních taveninách (křemičitany, boritany) je elektrická vodivost kationtová a převodové číslo t_{Mn^+} je blízké jedné, lze poměrem aktivit oxidů vyjádřit poměr $a(\text{O}^{2-})/a^0(\text{O}^{2-})$. Hodnotu $p\text{O}_{\text{rel}}$ pak definuje vztah

$$p\text{O}_{\text{rel}} = -\log \{a(\text{MO})/a^0(\text{MO})\} = 2EF/2,3RT. \quad (18)$$

V pracích [13, 14] bylo tímto způsobem měřeno $p\text{O}_{\text{rel}}$ v soustavách $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$; $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$; $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$; $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$; $\text{Na}_2\text{O}-\text{WO}_3$; a $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ (obr. 1). Jako referenční tavenina sloužila $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (33 : 67 mol %). Podle [13] klesá kyselost v oxidových taveninách v řadě



Ke stanovení relativní aktivity iontů O^{2-} je možno použít i chemických galvanických článků s indikačními kationty [15, 16]. Měří se elektromotorické napětí článku [19]



Obr. 1. Závislost EMN koncentračního článku a pO na $x(\text{Na}_2\text{O})$ v binárních taveninách při 1300 K podle [14].

Relativní bazicitu, tj. poměr aktivit $a_n(O^{2-})/a(O^{2-})_{\text{ref}}$ lze stanovit ze vztahů (20, 21) pomocí hodnot $x_n(\text{Me}^{2+})$, E_n ; za předpokladu, že $\gamma_1 = \gamma_n$ (obecně $\gamma_i = \gamma$ pro $1 \leq i \leq n$). Tento předpoklad může být splněn v kyselých taveninách a pro malé hodnoty $x(\text{Me}^{2+})$.

$$a_n(\text{MeO}) = \gamma_n(\text{Me}^{2+}) x_n(\text{Me}^{2+}) a_n(O^{2-}); \quad (20)$$

$$E_n - E_1 = -(RT/2F) \ln \{a_n(\text{MeO})/a_1(\text{MeO})\} = \quad (21)$$

$$= -(RT/2F) \ln \{x_n(\text{Me}^{2+}) a_n(O^{2-})/x_1(\text{Me}^{2+}) a_1(O^{2-})\},$$

$x(\text{Me}^{2+})$ je iontový zlomek a γ_i aktivitní koeficient indikačních iontů. Index 1 odpovídá referenční a index n obecně měřené tavenině.

4.1. Porovnání Lewisovy a Lux-Floodovy teorie z hlediska aplikace na oxidové soustavy

Aplikace Lewisovy teorie na oxidové soustavy je založena na mechanickém výkladu chemické vazby. Pro vyjádření předpokládaných vlastností (přijímání elektronového páru) je třeba volit mesomerní struktury. I samotné schéma neutralizace (3) předpokládá na jedné straně volné ionty (dokonalou iontovou vazbu v zásaditých oxidech) a na druhé straně pevnou kovalentní vazbu v komplexním aniontu. Obě představy jsou ideálními modely, kterým se reálné soustavy mohou pouze přibližovat. Vazba kyslíku s centrálním atomem komplexního aniontu bude ve

většinou případů polarizována. To vyvolává otázku, jaká až může být polarizace vazby mezi uvedenými prvky v komplexním aniontu, aby reakci (3) bylo ještě možno považovat za neutralizační a ion O^{2-} za zásadu a oxid XO_n za kyselinu. Rovněž výklad amfoterního chování oxidů je podle Lewisovy teorie problematický.

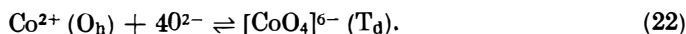
Podobně i vyjadřování bazicity oxidových soustav pomocí optické bazicity přináší některé problémy. Autoři optické bazicity [8] např. uvádějí, že není možno jednoznačně soudit, zda existuje relace mezi optickou a Luxovou bazicitou. Hodnoty $\alpha(O^{2-})$ je třeba, podle [8], považovat za numerické vyjádření separátních a nezávislých projevů bazicity. Jistá relace mezi těmito hodnotami byla nalezena v boritanových taveninách a sklech [9]. V práci [16] bylo zjištěno amfoterní chování B_2O_3 v soustavě $Na_2O-P_2O_5-B_2O_3$. Teoretická optická bazicita toto chování neindikuje, což je dáno tím, že již v definici (6) není zahrnuta skutečnost, že kyselost a zásaditost se projevuje až při interakci s prostředím.

Lux-Floodovo pojetí kyselin a zásad oxidových soustav se jeví výhodnějším oproti Lewisově elektronové teorii. Vyjadřování acidobazického charakteru oxidů je jednotné a plynulé. Kyselé a zásadité oxidy se liší pouze velikostí disociační konstanty K_7 , čímž odpadá neurčité členění na oxidy s iontovou a kovalentní vazbou nutně u Lewisovy teorie. Kyslíkový anion není podle základní definice (7) ani kyselinou ani zásadou, je však jedinou částicí, která v oxidových taveninách rozhoduje o acidobazickém charakteru, a to v celém rozsahu v kyselé i v zásadité oblasti. To neplatí o iontech O^{2-} z hlediska Lewisovy teorie. Např. v zásaditých křemičitanových taveninách budou vůči přidávané kyselině SiO_2 vystupovat jako zásada nejen ionty O^{2-} , ale též ionty SiO_4^{4-} . Na druhé straně v kyselých taveninách, podle elektronové teorie, ionty O^{2-} vůbec neexistují, takže kyselost takové taveniny by musela být vyjadřována aktivitou jiných částic.

5. DALŠÍ ZPŮSOBY VYJADŘOVÁNÍ BAZICITY OXIDOVÝCH SOUSTAV

5.1. Konfigurace indikačních iontů Co(II)

Bazicita skel ovlivňuje konfiguraci indikačních iontů Co(II). S rostoucí bazicitou skla dochází ke změně konfigurace Co(II) z oktaedrické na tetraedrickou podle reakce (22), což je doprovázeno změnou zbarvení skla z růžového na modré.

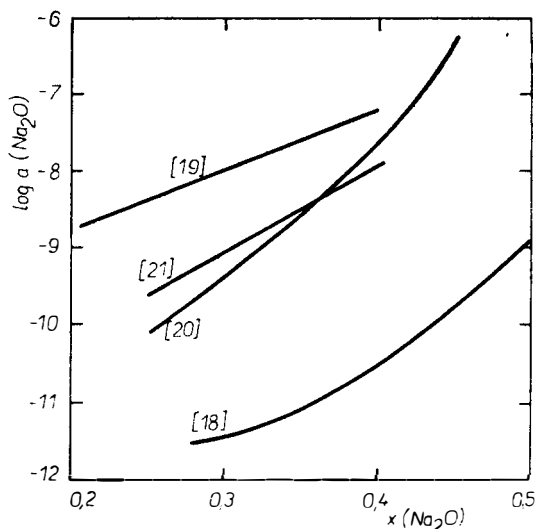
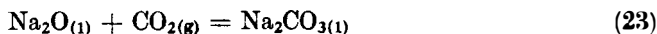


V kyselých taveninách je rovnováha reakce (22) posunuta vlevo a v zásaditých vpravo. Podle [17] oxid kobaltnatý přidávaný k tavenině se bude chovat jako zásada a bude mít snahu snížit kyselost rozpouštědla vytvořením oktaedrické konfigurace Co(II). Naproti tomu v zásadité tavenině se bude chovat jako kyselina, což vede k reakci s nemůstkovým kyslíkovým iontem a vzniku tetraedrické konfigurace Co(II). Nevýhodou uvedeného indikátoru je skutečnost, že neindikuje změnu acidobazických vlastností plynule (jako např. Pb(II) u optické bazicity). V alkalických boritanech přibývá tetraedrického uspořádání Co(II) s rostoucí koncentrací alkalických oxidů v pořadí $K_2O > Na_2O > Li_2O$. Vznik tetraedrické konfigurace Co(II) odpovídá kritickému obsahu alkalických oxidů a tato je pro K_2O — 18; Na_2O — 19 a Li_2O 22 mol %. Změnu konfigurace Co(II) lze určit pomocí absorpční spektroskopie. V alkalických boritanových sklech vykazuje Co(II) v oktaedrické konfiguraci ve VIS oblasti jedno absorpční maximum při vlnové délce kolem 500—550 nm. Tetraedricky vázaný Co(II) má absorpční maxima kolem 540,

600 a 635 nm. Extinkční koeficient Co(II) v oktaedrickém uspořádání je velmi malý oproti Co(II) v tetraedrické konfiguraci. Hodnota ϵ_{\max} roste s rostoucí koncentrací R_2O v $R_2O-B_2O_3$, tedy se vzrůstající bazicitou skla a současně se změnou kationtu R_2O v pořadí $K > Na > Li$.

5.2. Aktivita zásaditých oxidů

Jak již bylo uvedeno v odst. 4, lze pomocí aktivity zásaditého oxidu vyjádřit bazicitu soustavy. Aktivitu Na_2O lze v křemičitanech sodných stanovit z chemické rovnováhy s plyny (CO_2 , $SO_2 + 1/2O_2$). Probíhá zde např. reakce (23)



Obr. 2. Porovnání hodnot $a(Na_2O)$ v soustavě Na_2O-SiO_2 při 1473 K podle lit. údajů [18–21]

Rovnovážnou konstantu reakce (23) nelze přímo stanovit. V práci [18] byla proto určována aktivita oxidu sodného v měřené tavenině jako poměr koncentrace Na_2CO_3 v dané tavenině a v čistém Na_2O v rovnováze s CO_2 při tlaku 101325 Pa.

Závislost $\log a(Na_2O)$ na $x(Na_2O)$ v soustavě Na_2O-SiO_2 , podle [18], je uvedena na obr. 2. Tímto způsobem určená aktivita oxidu sodného je cca o tři řády nižší než $a(Na_2O)$ určená z rovnováhy $SO_2 + 1/2 O_2$ [19]. Je to zřejmě dáno tím, že není splněn předpoklad ideálního chování Na_2CO_3 v křemičitanových taveninách. Pro porovnání jsou zde uvedeny i výsledky měření $a(Na_2O)$ pomocí koncentračních galvanických článků [20, 21]. Z obr. 2 je zřejmý značný rozptyl hodnot $a(Na_2O)$ v závislosti na způsobu měření.

5.3. Výpočet bazicity skel

V odst. 3.1. byl uveden způsob výpočtu bazicity polykomponentních soustav. Další takový způsob uvádí Sanderson [22] pomocí poměru stabilit atomů PS. Vychází ze skutečnosti, že při acidobazických reakcích v oxidových taveninách do-

cházi ke změně polarizačního stavu iontů O^{2-} a acidobazický charakter těchto tavenin lze stanovit vyhodnocením efektivního náboje kyslíkového atomu ve sloučenině. Hodnota PS se získá dělením elektronové hustoty prvku elektronovou hustotou inertního plynu téže periody. Hodnota PS sloučeniny A_mB_n je stejná jako hodnoty PS obou prvků v této sloučenině. PS prvků se při vzniku sloučeniny vyrovnávají a souvisí s Paulingovými elektronegativitami x_p podle vztahu (24)

$$x_p^{0,5} = 0,21 (PS) + 0,77. \quad (24)$$

PS sloučeniny A_mB_n lze určit ze vztahu

$$(PS)_{A_mB_n} = (PS)_A^m + (PS)_B^n)^{1/m+n}. \quad (25)$$

Pomocí poměru stabilit lze hodnotit acidobazické vlastnosti oxidů. Čím vyšší bude PS, tím bude oxid kyselejší.

V tab. I jsou uvedeny hodnoty PS a Δ_{Teor} pro některé oxidy a oxidové soustavy. Z tab. I je zřejmé, že u jednotlivých oxidů existuje souvislost mezi bazicitou a hodnotami PS a Δ_{Teor} . Ve vztahu k jiným způsobům vyjadřování bazicity [13, 18] roste bazicita v řadě $Li_2O-Na_2O-K_2O$; $BeO-MgO-CaO-BaO$ a klesá v řadě $SiO_2-B_2O_3-P_2O_5$. I přes tuto skutečnost jsou uvedené způsoby ((PS) i Δ_{Teor}) málo spolehlivé u polykomponentních skel. Toto tvrzení lze doložit následujícím:

Tabulka I

Hodnoty PS a Δ_{Teor} pro oxidy a některé oxidové soustavy

Oxid	PS	Δ_{Teor}	
Li_2O	1,71	0,99	z
Na_2O	1,29	1,16	z
K_2O	1,23	1,37	z
BeO	2,78	0,59	a
MgO	2,34	0,78	z
CaO	2,30	0,99	z
BaO	2,13	1,15	z
SiO_2	3,82	0,48	k
B_2O_3	3,88	0,42	k
P_2O_5	4,32	0,40	k
Al_2O_3	3,18	0,59	a
FeO	4,20	0,48	z
MnO	4,23	0,59	z
NiO	4,44	0,48	z
PbO	3,82	0,48	a
ZnO	3,95	0,55	a
$Na_2O \cdot 2B_2O_3$	3,00	0,53	—
$Na_2O \cdot P_2O_5$	3,00	0,53	—
$Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot B_2O_3$	3,27	0,49	—

Pozn.: z — zásaditý; k — kyselý; a — amfoterní oxid

a) Oxidy přechodných kovů FeO , MnO , NiO vykazují příliš vysoké hodnoty PS, jež odpovídají kyselým oxidům. Podobně i PbO by podle PS a Δ_{Teor} mělo mít stejnou bazicitu jako SiO_2 , což neodpovídá skutečnosti.

b) Skutečnost, že PS roste (Δ klesá) v určité řadě, např. $SiO_2-B_2O_3-P_2O_5$, ještě neznamená, že hodnoty PS a Δ vyjadřují kvantitativní zásaditost jednotlivých

oxidů. Podle PS a Δ by mělo mít např. sklo $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ a $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ stejnou bazicitu. Elektrochemická měření v těchto soustavách při teplotě 1300 K ukazují, že borax je 10-krát zásaditější [13].

c) Jak PS tak Δ nepopisují amfoterní chování složek. Např. v ternární soustavě $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ v řezu $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1$ musí přísávek B_2O_3 ($\Delta = 0,42$) snižovat $\Delta_{\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5} = 0,52$.

Jak je patrné z tab. I, klesá Δ a roste hodnota PS. Elektrochemická měření [16] však ukazují na růst bazicity, což je vysvětlováno tím, že B_2O_3 se v $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ chová jako luxovská báze a je donorem iontů O^{2-} . Toto chování B_2O_3 není schopna optická bazicita ani poměr stabilit vyjádřit.

Není-li jiné možnosti, jak vyjádřit bazicitu skla a musíme ji tedy počítat, je vhodnější použít k tomuto účelu teoretickou optickou bazicitu. Zde je jistá možnost srovnání s hodnotami $\Delta_{\text{PH(II)}}$. Výpočet však není nutno provádět na šest desetinných míst, jak je uvedeno v monografii [23]. Pro tento účel zcela postačují dvě desetinná místa, i když při jistém složení nemusí být zaručeno ani místo jedno.

6. VYJADŘOVÁNÍ BAZICITY METALURGICKÝCH STRUSEK

Metalurgické strusky mají rozhodující roli u všech hutnických pochodů. Oxidační schopnost a bazicita jsou dva nejdůležitější parametry, které určují rozdělení složek v soustavě roztavený kov — struska. Bazicita strusky se posuzuje nejčastěji podle empirických měřítek a také podle Lux-Floodovy nebo Lewisovy teorie.

Přehled vývoje empirických měřítek indexu bazicity uvádí práce [24]. Poprvé bylo empirické kritérium bazicity použito W. Mrázkem v Příbrami již v roce 1869 ve tvaru $\% \text{O}(\text{zMeO})/\% \text{O}(\text{zSiO}_2)$. V současné době existuje cca 40 těchto empirických vztahů. Nejčastěji se bazicita vyjadřuje jednoduchým vztahem

$$B_1 = w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2), \quad (26)$$

kde $w(\text{CaO})$ a $w(\text{SiO}_2)$ je hmotnostní zlomek CaO resp. SiO_2 . Pro ocelářské strusky je podle (25) doporučován vztah

$$B_2 = (w(\text{CaO}) + 1,4w(\text{MgO}))/w(\text{SiO}_2 + 0,84w(\text{P}_2\text{O}_5)). \quad (27)$$

Pro zásadité strusky, nasycené oxidem hořečnatým, je používán vztah (28)

$$B_3 = 1,17w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2). \quad (28)$$

U vysokopecních strusek, které obsahují 10–20% Al_2O_3 , je bazicita vyjadřována ve tvaru

$$B_4 = (w(\text{CaO}) + w(\text{MgO}))/w(\text{SiO}_2). \quad (29)$$

Z praktických důvodů je v empirických vztazích (26–29) složení vyjadřováno pomocí hmotnostních zlomků. Tyto vztahy se odvozují tak, že se pomocí transformace proměnných $w(\text{CaO})$; $w(\text{MgO})$, $w(\text{SiO}_2)$ a $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ hledá lineární závislost rozdělovacího koeficientu složky v kov (nejčastěji síry) mezi kovem a struskou jako funkce proměnných. Vyjádření proměnných v molárních zlomech pouze mění směrnici přímkou nebo se ve vztazích pro bazicitu uvedou jiné koeficienty. Stanovení molárních zlomků složek vyžaduje přesnou analýzu všech složek, které se ve vztazích pro bazicitu většinou nepoužívají, tj. FeO , Fe_2O_3 , MnO , Al_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 .

Na exaktnějším základě je určována bazicita strusek podle vztahu (30), který vychází ze stechiometrických poměrů [24]. Bazicita je definována rozdílem mezi

molárními zlomky zásaditých a kyselých oxidů za předpokladu existence stabilních aniontů SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , AlO_3^{3-} a FeO^- .

$$B_5 = x(\text{CaO}) + x(\text{MgO}) + x(\text{MnO}) + x(\text{FeO}) - 2x(\text{SiO}_2) - 2x(\text{Al}_2\text{O}_3) - 4x(\text{P}_2\text{O}_5) - x(\text{Fe}_2\text{O}_3). \quad (30)$$

Zde se však předpokládá existence stejných aniontů v kyselé i zásadité tavenině a vzájemná rovnocennost všech zásaditých i kyselých oxidů. Ve skutečnosti se však jak zásadité oxidy mezi sebou, tak i kyselé dosti liší svým acidobazickým charakterem.

Zde si je třeba uvědomit, že vztahy (26–30) (i dalších 15 vztahů uvedených v práci [24]) vycházejí z chemické analýzy utuhlých vzorků. Nemohou ve své podstatě vyjádřit závislost bazicity na teplotě, jež se může měnit od 1600 K do 2000 K. Jednoduchá použitelnost těchto kritérií by nás neměla mýlit v tom, že nevyjadřují žádnou přesnou fyzikálně chemickou veličinu.

Jako příklad použití Lux-Floodovy teorie k hodnocení bazicity strusek lze uvést práce [26, 27], kde byla pomocí koncentračního galvanického článku (16) měřena relativní aktivita CaO v soustavě $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ při teplotě 1873 K.

Pomocí Lewisovy teorie lze nalézt vztah mezi teoretickou optickou bazicitou A_{Teor} strusky a rozdělením fosforu v soustavě kov—struska [28]. V teplotním intervalu 1823 K — 1923 K byla určena lineární závislost mezi rozdělovacím koeficientem fosforu a teoretickou optickou bazicitou. Zde je však nutno poznamenat, že reakce odfosfoření je exotermní a je silně závislá na teplotě. Optická bazicita nemůže tuto závislost zcela postihnout, neboť podle definice (6) má daná oxidová soustava stejnou bazicitu při teplotě 298 K jakož i 2000 K, což nemůže odpovídat skutečnosti.

Literatura

- [1] Lewis G. N.: J. Franklin Inst. 226, 293 (1938).
- [2] Heslop R. B., Jones K.: *Anorganická chemie*, str. 261, SNTL Praha 1982.
- [3] Sun K. H., Silverman A.: J. Amer. Chem. Soc. 28, 8 (1945).
- [4] Chipman J., Chang L. Ch.: J. Metals 1, 191 (1949).
- [5] Duffy J. A., Ingram M. D.: J. Chem. Phys. 54, 443 (1971).
- [6] Duffy J. A., Ingram M. D.: J. Amer. Chem. Soc. 93, 6448 (1971).
- [7] Duffy J. A., Ingram M. D.: J. Non — crystalline Solids 21, 373 (1976).
- [8] Duffy J. A., Ingram M. D.: J. Inorg. Nucl. Chem. 17, 1203 (1975).
- [9] Sumita S., Matsumoto Y., Morinaga K., Yanagase T.: Trans. Japan Inst. Metals 23, 360 (1982).
- [10] Lux H.: Z. Elektrochem. 45, 303 (1939).
- [11] Flood H., Forland T.: Acta Chem. Scand. 1, 592 (1947).
- [12] Drátovský M., Havlíček D.: Chem. Listy 77, 785 (1983).
- [13] Yokokawa T., Kohsaka S.: J. Chem. Eng. Data 24, 167 (1979).
- [14] Asai K., Yokokawa T., Maekawa T.: J. Chem. Soc. Japan 6, 1005 (1982).
- [15] Tržil J.: Kand. disert. práce, VŠB Ostrava 1967.
- [16] Leško J., Dorušková M., Tržil.: Collect. Czech. Chem. Commun. 49, 2355 (1984).
- [17] Paul A., Douglas R. W.: Phys. Chem. Glasses 9, 21 (1968).
- [18] Pearce M. L.: J. Amer. Chem. Soc. 48, 611 (1965).
- [19] Holmquist S.: Phys. Chem. Glasses 9, 33 (1968).
- [20] Froberg M. G., Caune E., Kapoor M. L.: Arch. Eisenhüttenw. 44, 585 (1973).
- [21] Neudorf D. A., Elliot J. F.: Metal. Trans. B, 11 B, 607 (1980).
- [22] Sanderson R. T.: J. Amer. Chem. Soc. 74, 272, 4792 (1952).
- [23] Volf M. B.: *Sklo ve výpočtech*, str. 67, SNTL, Praha 1984.
- [24] Froberg M. G., Kapoor M. L.: *Grundlagen und Technologie der Stahlerzeugung*, str. 127—140, VEB Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1974.
- [25] Turkdogan E. T.: Trans. Iron Steel Inst. Japan 24, 591 (1984).
- [26] Caune E., Froberg M. G., Kapoor M. L.: Arch. Eisenhüttenw. 49, 333 (1978).
- [27] Leško J., Kovalčíková T.: Hutnické Listy 40, 52 (1985).
- [28] Gaskell D. R.: Trans. Iron Steel Inst. Japan 22, 997 (1982).