

KINETIKA CHEMICKÉHO ROZPÚŠŤANIA OXIDOV: Porovnanie teórie a experimentu

ALENA FEDOROČKOVÁ^a a PAVEL RASCHMAN^b

^aKatedra chémie, ^bKatedra keramiky, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika
Alena.Fedorockova@tuke.sk

Došlo 28.4.05, prijaté 5.8.05.

Kľúčové slová: kinetika, rozpúšťanie, oxidy, model, rýchlosť určujúci dej

Obsah

1. Úvod
2. Kinetika chemického rozpúšťania oxidov
 - 2.1. Rozpúšťanie riadené difúziou
 - 2.1.1. Všeobecná charakteristika
 - 2.1.2. Kinetické teórie pre rozpúšťanie riadené difúziou
 - 2.1.2.1. Nernstova teória
 - 2.1.2.2. Jaenickeova teória
 - 2.2. Rozpúšťanie riadené povrchovou reakciou
 - 2.2.1. Všeobecná charakteristika
 - 2.2.2. Kinetické teórie pre rozpúšťanie riadené povrchovou reakciou
 - 2.2.2.1. Engellov model
 - 2.2.2.2. Vermilyeov model
 - 2.2.2.3. Diggleov model
 - 2.2.2.4. Gorichevov model
 - 2.2.2.5. Prigogineov nerovnovážno-termodynamický model
 - 2.2.2.6. Stummov povrchovo-komplexačný model
3. Diskusia
4. Záver

1. Úvod

Teoretický a praktický význam štúdia chemického rozpúšťania kovových oxidov je podmienený skutočnosťou, že reaktivita oxidov v roztokoch zohráva dôležitú úlohu v hydrometalurgických procesoch, korózii oxidických materiálov, geochémii, katalýze, ochrane životného prostredia, výrobe liečiv a pod.

Teoretickému štúdiu mechanizmu chemického rozpúšťania kovových oxidov je v literatúre venovaná pomerne veľká pozornosť^{1–7}. Autori v ňom analyzujú rozpúšťanie z hľadiska troch všeobecných prístupov. Klasické

kinetické teórie Engella^{1–3}, Vermilyea⁴, Digglea⁵ ako aj teórie Goricheva³ a Prigoginea² reprezentujú elektrochemický prístup. Proces rozpúšťania je v nich rozpracovaný z hľadiska vplyvu potenciálov, prenosu náboja, rozloženia náboja v dvojvrstve a oxidačno-redukčných podmienok. Koloidný prístup, v ktorom sa kladie dôraz na adsorpciu a vlastnosti dvojvrstvy zo strany roztoku, zastupujú komplexačné modely Blesu¹, Warrena⁶ a Stumma⁷. Novší prístup, vychádzajúci z vlastností povrchu tuhej fázy, kde dominuje atómová štruktúra povrchu, definícia reaktívnych miest a elektrónové vlastnosti povrchových vrstiev, prináša Segall².

Aj napriek intenzívnemu vedeckému úsiliu vynaloženému počas posledných tridsiatich rokov nie sú dostatočne známe všeobecné zákonitosti, ktorými sa kinetika rozpúšťania oxidov riadi. Hlavným problémom pri pokuse odvodiť všeobecný mechanizmus lúhovania oxidov je, že žiaden oxid nebol extenzívne študovaný a oblasť reakčných podmienok pri štúdiu jednotlivých oxidov sa mení od jedného autora k druhému. Navyše, niekedy nie je možné na základe experimentálnych výsledkov jednoznačne priradiť riadiaci dej alebo experimentálne získané hodnoty kinetických parametrov poukazujú na úplne odlišné mechanizmy riadenia^{3–5}. Voľný priestor tu zostáva aj pre interpretáciu režimov, ktoré jestvujúce kinetické teórie nevysvetľujú^{3,8,9}.

Cieľom tejto práce je poukázať na teoretické aspekty rozpúšťania z hľadiska povahy oxidu (tj. stupňa iónovosti väzieb), uviesť prehľad kinetických teórií a oxidov v spojitosti s týmito teóriami, poukázať na najvýznamnejšie príklady súladu/nesúladu teórií vo vzťahu k experimentom, ako aj upozorniť na niektoré miesta vyžadujúce ďalšie/hlbšie skúmanie.

2. Kinetika chemického rozpúšťania oxidov

Procesy chemického rozpúšťania kovových oxidov sú heterogénne chemické reakcie, ktorých priebeh na fázovom rozhraní tuhá látka-kvapalina pozostáva vo všeobecnosti z troch sériových krokov – sú to¹⁰:

- a) difúzia hydratovaných kationových a aniónových komplexov reaktantov cez kvapalnú film k tuhému povrchu oxidu,
- b) povrchové chemické reakcie na fázovom rozhraní kvapalina – tuhá látka za vzniku povrchových zlúčenín,
- c) uvoľňovanie reakčných produktov z fázového rozhrania a ich difúzia do hlavného prúdu kvapaliny.

Výsledná rýchlosť procesu závisí od pomeru rýchlosti vlastných (povrchových) chemických reakcií reprezentovaných krokom b) a transportných dejov a) a c). V najjednoduchších prípadoch, ak je rýchlosť chemickej reakcie a transportných dejov výrazne odlišná, je celková rýchlosť rozpúšťania určená najpomalším dejom¹⁰.

Tabuľka I

Rýchlosti rozpúšťania niektorých kovových oxidov v kyslých roztokoch pri pH 1 a teplote 30 °C (* resp. 60 °C)

Oxid	Typ	Rýchlosť [mol m ⁻² s ⁻¹]	Lit.
CaO	iónový	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2
MgO	iónový	$1,2 \cdot 10^{-4}$	11
ZnO	polovodivý (n-typ)	$2,4 \cdot 10^{-5}$	13
MnO	polovodivý (p-typ)	$8,0 \cdot 10^{-5}$	2
CoO	polovodivý (p-typ)	$1,0 \cdot 10^{-6}$	14
Mn ₃ O ₄	polovodivý (p-typ)	$2,2 \cdot 10^{-7}$	2
Mn ₂ O ₃	polovodivý (n-typ)	$3,4 \cdot 10^{-8}$	2
NiO	polovodivý (p-typ)	$2,0 \cdot 10^{-10}$	15
α -Fe ₂ O ₃	polovodivý (p-typ)	$1,2 \cdot 10^{-11*}$	2
α -Al ₂ O ₃	kovalentný	$9,3 \cdot 10^{-12*}$	2

Existuje skupina oxidov, ktorú charakterizuje prívlastok „nerozpustný“ aj napriek tomu, že sú vysoko rozpustné, avšak sa rozpúšťajú veľmi pomaly. Toto označenie nie je prekvapujúce v prípade NiO, ktorého rýchlosť rozpúšťania pri pH 1 a 60 °C zodpovedá odstráneniu jednej atómovej vrstvy za mesiac². Opakom je však MgO, ktorého rozpúšťanie v koncentrovaných roztokoch kyselín (pH < 1) prebieha rýchlosťou ($5 \cdot 10^{-4}$ mol m⁻² s⁻¹), zodpovedajúcou odstráneniu viac ako 25 atómových vrstiev za sekundu^{11,12}. Rozdiely v rýchlosti rozpúšťania niektorých oxidov kovov dokumentuje tabuľka I.

Z tabuľky I vyplýva, že rýchlosti rozpúšťania rôznych kovových oxidov sa za rovnakých podmienok (30 °C, pH 1) pohybujú v rozsahu niekoľkých poriadkov (od 10⁻³ do 10⁻¹¹ mol m⁻² s⁻¹). Veľmi rýchly režim (s rýchlosťami od 10⁻³ do 10⁻⁴ mol m⁻² s⁻¹) je charakteristický pre rozpúšťanie iónových oxidov (napr. CaO, MgO). Veľmi pomalý režim, s rýchlosťami nižšími ako 10⁻¹¹ mol m⁻² s⁻¹, je naopak typický pre kovalentné oxidy (napr. Al₂O₃, TiO₂, SiO₂). Prechodnú skupinu medzi veľmi rýchlym a veľmi pomalým režimom tvoria polovodivé oxidy (s čiastočnou iónovosťou na povrchu) s rýchlosťami od 10⁻⁵ do 10⁻¹¹ mol m⁻² s⁻¹. Kinetika rozpúšťania polovodivých oxidov s vyššími rýchlosťami (napr. CoO, ZnO, CdO) je veľmi podobná iónovým oxidom.

Rozdielna rýchlosť rozpúšťania poukazuje na skutočnosť, že je nepravdepodobné, aby bolo rozpúšťanie rôznych typov oxidov riadené rovnakým riadiacim dejom (RDS) prípadne aby sa v rámci jednej skupiny oxidov s rozdielnou rýchlosťou uplatnil rovnaký mechanizmus riadenia.

2.1. Rozpúšťanie riadené difúziou

2.1.1. Všeobecná charakteristika

Rozpúšťanie oxidov je riadené difúziou v nasledujúcich prípadoch:

- a) Pri rozpúšťaní kovových oxidov za takmer rovnovážnych podmienok (blízky nasýteniu)^{1,2}.
K iónovej výmene dochádza v dôsledku toku katiónov a aniónov v oboch smeroch, pričom v roztoku je splnená podmienka elektroneutrality (I) (cit.¹):

$$\sum z_i j_i = 0 \quad (I)$$

z_i – mocnosta iónov i a j_i – intenzita toku iónov i .

Difúzia katiónov ($M_{(aq)}^{z+}$) do objemu musí byť v rovnováhe kompenzovaná difúziou iónov (napr. H⁺) k povrchu oxidu v dôsledku čoho nie je možné jednoznačne určiť, či je rozpúšťanie riadené difúziou reaktantov alebo produktov. Takéto prípady sú najzaujímavejšou skupinou reakcií riadených difúziou.

- b) V extrémnych prípadoch, kedy sú rýchlosti rozpúšťania buď veľmi vysoké alebo koncentrácia reaktantu veľmi nízka^{1,2}.

Prvý prípad je typický pre veľmi rýchle rozpúšťanie iónových oxidov v silne kyslých roztokoch, riadené difúziou rozpustených zložiek ($M_{(aq)}^{z+}$) z fázového rozhrania do roztoku. Druhý prípad nastáva pri pomalom rozpúšťaní vysoko reaktívnych kovových oxidov vo veľmi zriedených roztokoch agresívnych reagentov. V tomto prípade je oblasť fázového rozhrania extrémne zriedená, v dôsledku čoho je rýchlosť riadená difúziou protónov k povrchu oxidu.

Odlišit difúzne riadenie od riadenia povrchovou reakciou umožňuje vypočítaná hodnota zdaniej aktivačnej energie E . V procesoch riadených difúziou sa pohybuje v rozsahu 15 až 20 kJ mol⁻¹ (cit.^{1,3}).

2.1.2. Kinetické teórie pre rozpúšťanie riadené difúziou

Rozpúšťanie riadené difúziou iónov v elektrickej dvojvrstve opisujú dve teórie.

2.1.2.1. Nemstova teória

Nemstova teória sa aplikuje pri rozpúšťaní iónových a rýchlrozpusťných polovodivých oxidov v (rovnovážnych) podmienkach takmer nasýtených roztokov². Rýchlosť rozpúšťania je v tomto prípade riadená difúziou iónov v elektrickej dvojvrstve a dá sa vyjadriť vzťahom (2) (cit.^{1,2}):

$$j_D = \frac{D}{\delta} (c_{\text{nas}} - c)^n \quad (2)$$

c , c_{nas} označujú koncentráciu roztoku počas rozpúšťania resp. v stave nasýtenia, D je koeficient difúzie, δ je hrúbka difúznej vrstvy, n je exponent ($n = 1$).

2.1.2.2. Jaenickeova teória

Teória vychádza z predpokladu, že riadiacim dejom je súčasná difúzia katiónov (j_+) a aniónov (j_-) uvoľnených z tuhého povrchu cez kvapalnú film elektrickej dvojvrstvy (hrúbky δ) (cit.²). K matematickému popisu využíva 1. Fickov zákon v tvare (3):

$$j = -D \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{c_S}{\delta} \quad (3)$$

v ktorom j – intenzita toku iónov, c_S – koncentrácia solvovaných iónov, uvoľnených z povrchu tuhej látky (v závislosti od toho, ktorý prenos je pomalší) vo vnútornej Helmholtzovej rovine. Prenos katiónov je zvyčajne pomalší ako prenos aniónov.

Špecifické prípady tejto formy riadenia boli zistené pri rýchlom, neoxidačnom rozpúšťaní oxidov (napr. MgO, ZnO) v podmienkach, keď sú koncentrácie reaktantu veľmi nízke ($c_{H^+}, c_{OH^-} < 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) a rýchlosť je riadená difúziou reaktantu k povrchu oxidu^{12,16}.

2.2. Rozpúšťanie riadené povrchovou reakciou

2.2.1. Všeobecná charakteristika

Rozpúšťanie oxidu v dôsledku povrchovej chemickej reakcie sa v literatúre najčastejšie opisuje ako proces, pri ktorom sa po ataku rozpúšťadla a/alebo rozpustených iónov vytvára na povrchu oxidu podľa rovnice (4) povrchový komplex¹, ktorý je viazaný k povrchu cez oxoväzby (schematicky označené v nasledujúcom texte ako $\equiv M \cdots$):



Reakciou povrchového komplexu s rozpúšťadlom a/alebo rozpustenými zložkami dochádza k pretrhnutiu M-O-M väzieb a uvoľneniu kovového iónu z povrchu oxidu do roztoku podľa rovnice (5):

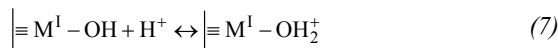


Procesy, ktoré môžu prebiehať na fázovom rozhraní za vzniku povrchových komplexov sú^{1,2}:

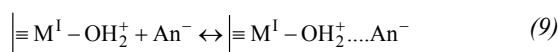
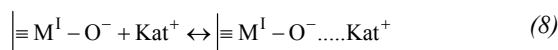
- a) Adsorpcia vody za vzniku hydratovanej povrchovej vrstvy oxidu (napr. pre oxid typu M_2O^{-II}):



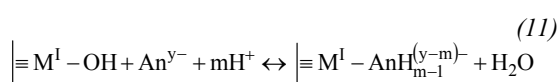
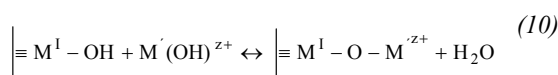
- b) Protolytické reakcie povrchových OH^- skupín:



- c) Adsorpcia katiónov a aniónov v dôsledku elektrostatických interakcií s nabitými povrchovými skupinami:



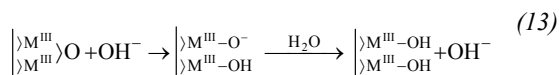
- d) Chemisorpcia katiónov a aniónov:



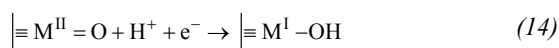
- e) Elektrofilný (napr. H^+) a/alebo nukleofilný (napr. An^{y-} , OH^-) atak vedúci k pretrhnutiu M-O-M väzieb:



alebo tzv. bázická katalyzovaná hydrolyza (napr. pre Al_2O_3):



- f) Reakcie spojené s prenosom náboja (napr. pre oxid typu $M^{II}O^{-II}$):



- g) Reakcie, pri ktorých dochádza k výmene vody medzi povrchom oxidu a roztokom (kvapalným filmom).
h) Hydratačné a dehydratačné reakcie, ktoré sú vo všeobecnosti veľmi rýchle, preto úlohu riadiaceho deja preberajú iba vo výnimočných prípadoch.
i) Poslednou skupinou sú rekonštrukčné reakcie, ktorými sa v dôsledku povrchovej mobility iónov rušia resp. tvoria M-O väzby.

Hodnoty zdanlivej aktivačnej energie rozpúšťania oxidov riadeného povrchovou reakciou sa pohybujú v rozsahu 40–100 kJ mol⁻¹ (cit.^{2,3}).

2.2.2. Kinetické teórie pre rozpúšťanie riadené povrchovou reakciou

Podľa kinetických teórií, ktoré sa najčastejšie používajú na vysvetlenie priebehu rozpúšťania oxidov v kinetickej oblasti, riadiacim dejom môže byť:

- a) prenos iónov cez elektrickú dvojvrstvu vyvolaný zmenou potenciálu (Engell¹⁻³, Vermilyea⁴, Diggle⁵),
b) oxidačno-redukčný dej sprevádzaný prenosom náboja (Gorichev³),
c) dej spôsobujúci zmenu elektrochemického potenciálu (Prigogine²),
d) tvorba povrchových komplexov (Stumm⁷).

Tri modely (Engellov, Vermilyeov, Diggleov) analyzujú rozpúšťanie v podmienkach, kde riadiacim dejom je prenos iónov cez elektrickú dvojvrstvu, vyvolaný zmenou potenciálového rozdielu $\Delta\phi$ ($\Delta\phi = \phi_S - \phi_H$) medzi povrchom (ϕ_S) a vonkajšou Helmholtzovou rovinou (ϕ_H). Vzhľadom na rozmanitosť faktorov, ktoré môžu ovplyvniť ϕ_S (protónácia, povrchová rekonštrukcia, protónová penetrácia oxidu) a ϕ_H (pH, iónová sila roztoku, chemický potenciál jednotlivých iónových zložiek, špecifická adsorpcia iónov z roztoku) je zrejmé, že rýchlosť rozpúšťania, odvodená na základe týchto teórií, môže byť vyjadrená ako funkcia uvedených faktorov.

2.2.2.1. Engellov model

Engell pri odvodení svojho modelu predpokladá, že:

- transport kationov a aniónov ($M_{(s)}^{z+} \rightarrow M_{(aq)}^{z+}$, $An_{(s)}^{y-} \rightarrow An_{(aq)}^{y-}$) uvoľnených z povrchu tuhej látky je nezávislý,
- súčet chemických potenciálov iónov na povrchu aj v roztoku je konštantný ($\mu_+ + \mu_- = \mu_{\pm}$),
- rozpúšťanie prebieha za podmienok vzdialených od rovnováhy,
- toky iónov cez elektrickú dvojvrstvu (vyjadrené v chemických ekvivalentoch) sú rovnaké,
- rýchlosť rozpúšťania závisí od potenciálu v Helmholtzovej vrstve v súlade s Volmerovou rovnicou,
- povrchové koncentrácie iónov sú dané Boltzmanovou závislosťou na chemickom potenciáli¹⁻³.

Závislosť rýchlosti rozpúšťania, vyjadrená intenzitou toku kationov kovu cez elektrickú dvojvrstvu na zmene potenciálu, je podľa autora daná vzťahom (15):

$$j = k_E (T, \mu_+, \mu_-) \exp \left[\frac{(\alpha_+ |z_+| - \alpha_- |z_-|) F \Delta \phi}{RT} \right] \quad (15)$$

j – intenzita toku iónov, k_E – rýchlostná konštanta, α_+, α_- – podiel, ktorý charakterizuje mieru vplyvu potenciál určujúcich iónov ($0 < \alpha < 1$), F – Faradayova konštanta, R – plynová konštanta, T – termodynamická teplota.

Z rýchlostného vzťahu (15) vyplýva, že intenzitu toku j ovplyvňujú dva faktory:

- hodnota rozdielu $\alpha_+ |z_+| - \alpha_- |z_-|$
- zmena potenciálu $\Delta \phi = \phi_S - \phi_H$

Ak $\alpha_+ |z_+| > \alpha_- |z_-|$, smernica závislosti $\ln(j) = f(\Delta \phi)$ má kladnú hodnotu, t.j. rýchlosť rozpúšťania rastie lineárne s nárastom $\Delta \phi$.

Takýto priebeh je charakteristický pre počiatkové štádium rozpúšťania iónových a rýchlorozpusťných polovodivých oxidov^{8,17-20}. Zmena $\Delta \phi$ by mohla byť spôsobená:

- buď protonačným mechanizmom, kde k nárastu potenciálu ϕ_S dochádza v dôsledku povrchovej protonácie, ktorá by uľahčila rekonštrukcia povrchu oxidu v roztoku,
- alebo pomalšou podpovrchovou penetráciou protónov (riadenou difúziou).

Nárast funkcie $\ln(j)$ by pokračoval dovtedy, kým by sa buď neustálil ϕ_S alebo pokiaľ by sa nestal riadiacim (najpomalším) dejom prenosu protónov cez elektrickú dvojvrstvu.

Ak $\alpha_+ |z_+| < \alpha_- |z_-|$, smernica závislosti $\ln j = f(\Delta \phi)$ má zápornú hodnotu, t.j. rýchlosť rozpúšťania rastie lineárne s poklesom $\Delta \phi$. Takýto priebeh je charakteristický pre rozpúšťanie riadené prenosom iónov z povrchu oxidu do roztoku³.

Nedostatkem Engellovej teórie je, že platí iba pre stechiometrické oxidy, nakoľko $\Delta \phi$ sa vzťahuje iba k Helmholtzovej rovine a nezohľadňuje defektnú štruktúru tuhej látky. Navyše teória sa nedá aplikovať na rozpúšťanie iónových oxidov typu MO ($\alpha_+ = \alpha_-$), kedy predpokladá malú alebo takmer žiadnu závislosť rýchlosti na $\Delta \phi$, čo je

v rozpore s nameranými závislosťami rýchlosti od pH v pokročilých štádiách rozpúšťania iónových a polovodivých oxidov².

2.2.2.2. Vermilyeov model

Vermilyea ako prvý objasnil závislosť rýchlosti rozpúšťania oxidov od aktivity vodíkových iónov (alebo pH)⁴. Riadiacu úlohu opäť zohráva prenos iónov cez elektrickú dvojvrstvu, vyvolaný zmenou potenciálu ($\Delta \phi = \phi_S - \phi_H$). Keďže z praktického hľadiska má väčší význam rozpúšťanie v podmienkach vzdialených od rovnováhy, vychádza autor z nasledujúcich predpokladov²⁻⁴:

- proces rozpúšťania je nevratný;
- rýchlosti odstraňovania kationov a aniónov (vyjadrené pomocou chemických ekvivalentov) sú rovnaké,
- súčet koncentrácií iónov na povrchu je konštantný (uvažuje s možnou nestechiometriou oxidu),
- v elektrickej dvojvrstve nie je výrazná difúzna vrstva ($\phi_H = \phi_{\text{objem roztoku}}$),
- potenciálový rozdiel na fázovom rozhraní spôsobuje výmenu kationov (kovové kationy oxidu alebo protóny) a aniónov (O^{2-} anióny oxidu alebo OH^- ióny).

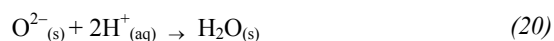
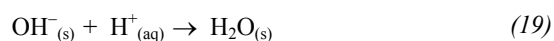
Ak rozpúšťanie oxidu prebieha ako nevratná reakcia, sú rýchlosti odstraňovania iónov vyjadrené rovnicami (16) a (17):

$$j_+ = n_+ k_+ \exp \left[\frac{\alpha_+ z_+ F \Delta \phi}{RT} \right] \quad (16)$$

$$j_- = n_- k_- \exp \left[\frac{\alpha_- z_- F \Delta \phi}{RT} \right] \quad (17)$$

n_+, n_- vyjadruje počet kationov a aniónov prislúchajúcich na jednotku povrchovej plochy fázového rozhrania, k_+, k_- sú rýchlostné parametre.

V súvislosti s rozpúšťaním kovových oxidov v kyslých roztokoch uvažoval Vermilyea s tromi možnými povrchovými reakciami:



a modifikoval vzťah (17), zohľadňujúc atak H^+ iónov na povrchové anióny, do tvaru (21):

$$j_- = n_- k'_- (a_{H^+})^p \exp \left[\frac{\alpha_- z_- F \Delta \phi}{RT} \right] \quad (21)$$

kde k'_- je rýchlostná „konštanta“, a_{H^+} – aktivita vodíkových iónov, p – počet protónov prenášaných v rámci rýchlosti určujúceho kroku (18), (19) alebo (20).

Za predpokladu, že rýchlosti odstraňovania katiónov a aniónov sú rovnaké, z rovníc (21) a (16) sa dá zmena potenciálu $\Delta\phi$ vyjadriť vzťahom (22):

$$\Delta\phi = \frac{RT}{(\alpha_+ z_+ - \alpha_- z_-)F} \ln \left[\frac{n_- k_-}{n_+ k_+} (a_{H^+})^p \right] \quad (22)$$

Dosadením z (22) do (16) sa získa vzťah (23) pre výpočet intenzity toku katiónov kovu j_+ :

$$\ln(j_+) = \text{konšt} + \frac{p\alpha_+ z_+}{\alpha_+ z_+ - \alpha_- z_-} \ln(a_{H^+}) \quad (23)$$

Zo vzťahu (23) vyplýva, že rýchlosť rozpúšťania oxidu je funkciou aktivity H^+ iónov a_{H^+} (resp. pH) a parametra n , definovaného rovnicou (24):

$$n = \frac{d(\ln j_+)}{d(\ln a_{H^+})} = - \frac{d(\log j_+)}{d(\text{pH})} = \frac{p\alpha_+ z_+}{\alpha_+ z_+ - \alpha_- z_-} \quad (24)$$

Hodnota parametra n vo vzťahu (24) závisí od typu oxidu a od toho, ktorá z povrchových protonačných reakcií (18) až (20) riadi celkovú rýchlosť rozpúšťania – príklady sú uvedené v tabuľke II.

Prínosom Vermilyeovej teórie je, že umožňuje porovnaním smerníc nameraných závislostí $\log j = f(\text{pH})$ s hodnotami parametra n , uvedenými v tabuľke II, identifikovať riadiaci dej^{2,4,21}. Napr. pri rozpúšťaní dvojmocných oxidov (ako napr. MgO, ZnO a NiO) poukazuje smernica závislosti $\log j = f(\text{pH})$ s číselnou hodnotou $-1/2$ na riadenie povrchovou protonáciou ($O_{(s)}^{2-} + H_{(aq)}^+ \rightarrow OH_{(s)}^-$).

Ak je protonačná reakcia $O_{(s)}^{2-} + H_{(aq)}^+ \rightarrow OH_{(s)}^-$ tak rýchla, že dochádza k penetrácii protónov do podpovrchových oblastí oxidu a $\Delta\phi$ narastá v dôsledku nárastu ϕ_s , bude mať závislosť $\log j = f(\text{pH})$ kladnú smernicu. V takomto prípade rýchlosť rozpúšťania s poklesom koncentrácie H^+ iónov stúpa, čo je typické pre počiatočné štádiá rozpúšťania iónových a rýchlorozpustných polovodivých oxidov^{8,17,19,20}.

2.2.2.3. Diggleov model

Diggle⁵, na rozdiel od Vermilyea⁴, vychádzal pri odvedení svojho modelu z týchto predpokladov:

- a) rýchlosti, vyjadrené rovnicami (16) a (21) (cit.⁴) sa dajú uvažovať aj jednotlivo;

- b) potenciálový rozdiel $\Delta\phi$ je definovaný ako (25):

$$\Delta\phi = \phi_s - \phi_H = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a}{a_0} \right) \quad (25)$$

a – aktivita potenciál určujúcich iónov v Helmholtzovej vrstve, a_0 – aktivita rovnakého druhu iónov pri potenciáli nulového náboja, t.j. v izoelektrickom bode (keď $\phi_H = \phi_s$);

- c) uvažuje sa so zmenami ϕ_H , nie ϕ_s ;

- d) predpokladá, že potenciál určujúce sú prakticky vždy ióny H^+ a OH^- (pretože v počiatočných štádiách rozpúšťania je nepravdepodobné, aby katióny a anióny oxidu mohli výraznejšie ovplyvniť potenciál ϕ_H).

Diggle vychádza z predstavy, že pri výmene aniónov je priamy tok aniónov iba čiastočne vyvážený spätným tokom a nerovnováhu medzi nimi kompenzuje priamy tok katiónov, ktorý určuje celkovú rýchlosť rozpúšťania. Tento prípad označil ako rozpúšťanie riadené odstraňovaním katiónov. V opačnom prípade, pri kompenzácii toku katiónov, sa jedná o riadenie odstraňovaním aniónov.

Celková rýchlosť rozpúšťania môže byť podľa Diggleovej teórie riadená:

- a) odstraňovaním katiónov – platí vzťah (26):

$$n = \frac{d(\ln j_+)}{d(\ln a_{H^+})} = - \frac{d(\log j_+)}{d(\text{pH})} = \frac{\alpha_+ z_+}{z} = \alpha_+ z_+ \quad (26)$$

$$(z = 1 \text{ pre } H^+)$$

- b) odstraňovaním aniónov – platí vzťah (27):

$$n = \frac{d(\ln j_-)}{d(\ln a_{H^+})} = - \frac{d(\log j_-)}{d(\text{pH})} = (p + \alpha_- z_-) \quad (27)$$

p – rovnaký parameter ako vo Vermilyeovej teórii, t.j. počet protónov prenášaných v rámci rýchlostí určujúceho kroku (18) až (20).

Ak by prebiehalo rozpúšťanie oxidov, ako sú napr. MgO, ZnO ($z_+ = 2$, $\alpha_+ = 0,5$) mechanizmom, v ktorom riadiacu úlohu zohráva odstraňovanie katiónov (Mg^{2+} , Zn^{2+}) z povrchu oxidu, bola by rýchlosť priamo úmerná aktivite vodíkových iónov a_{H^+} .

Tabuľka II

Hodnoty zdanlivého poriadku n vypočítané pomocou rovnice (24) za predpokladu, že katióny a anióny oxidu sú potenciál určujúce a $\alpha_+ = \alpha_-$

Proces	Typ oxidu			
	$z_+ = 1 \Rightarrow M_2O$	$z_+ = 2 \Rightarrow MO$	$z_+ = 3 \Rightarrow M_2O_3$	$z_+ = 4 \Rightarrow MO_2$
$O_{(s)}^{2-} + H_{(aq)}^+ \rightarrow OH_{(s)}^-$	1/3	1/2	3/5	2/3
$OH_{(s)}^- + H_{(aq)}^+ \rightarrow H_2O_{(s)}$	1/2	2/3	3/4	4/5
$O_{(s)}^{2-} + 2H_{(aq)}^+ \rightarrow H_2O_{(s)}$	2/3	1	6/5	4/3

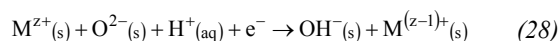
Avšak ak by bolo rozpúšťanie riadené rýchlosťou, akou sú z povrchu oxidu odstraňované anióny (O^{2-} , OH^-), menila by sa rýchlosť procesu s a_{H^+} podľa toho, ktorá z protonačných reakcií (18) až (20) riadi rozpúšťanie. Za predpokladu $\alpha_- = 0,5$ bude sa rýchlosť v prípade reakcie $O^{2-}_{(s)} + H^+_{(aq)} \rightarrow OH^-_{(s)}$ meniť s $(a_{H^+})^0$; $OH^-_{(s)} + H^+_{(aq)} \rightarrow H_2O_{(s)}$ s $(a_{H^+})^{0,5}$; $O^{2-}_{(s)} + 2 H^+_{(aq)} \rightarrow H_2O_{(s)}$ s $(a_{H^+})^1$. Zaujímavá je skutočnosť, že rýchlosť rozpúšťania v tomto prípade nezávisí od mocnstva kovového iónu z_+ (vzťah 27).

Smernica závislosti $\log j = f(pH)$ má v pokročilých štádiách rozpúšťania iónových (MgO , BeO) (cit.^{11,21,22}), ľahko rozpustných (ZnO , CoO , MnO) (cit.^{14,23,24}) a ťažko rozpustných polovodivých (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_3O_4) oxidov^{25–28} hodnotu $-1/2$, čo predpokladá, že riadiacim krokom by malo byť podľa tejto teórie odstraňovanie aniónov druhou protonačnou reakciou ($OH^-_{(s)} + H^+_{(aq)} \rightarrow H_2O_{(s)}$).

Vzhľadom k tomu, že obidva mechanizmy predurčujú zápornú smernicu závislosti $\log j = f(pH)$ (vzťahy (26), (27)), experimentálne zistené kladné hodnoty smernice vylučujú riadenie protonáciou v počiatočných štádiách rozpúšťania iónových a rýchlorozpustných polovodivých oxidov^{8,17,19,20}.

2.2.2.4. Gorichevov model

Gorichev³ na rozdiel od Digglea⁵ predpokladá, že k zmene potenciálu ($\Delta\phi$) dochádza nielen zmenou aktivity potenciál určujúcich iónov (rovnica (25)) ale aj v dôsledku pomalého prenikania protónov tuhou fázou (zmenou ϕ_s). V počiatočnej fáze procesu dochádza k prenosu protónov cez elektrickú dvojvrstvu a ich adsorpciu na povrchu oxidu. V druhej fáze prenikajú protóny do podpovrchových oblastí oxidu za súčasného prenosu elektrónu z jedného kovového iónu na druhý podľa rovnice (28):



Závislosť rýchlosti rozpúšťania oxidu, vyjadrená intenzitou toku katiónov kovu z fázového rozhrania do objemu roztoku na aktivite vodíkových iónov (pH), $\Delta\phi$ a T , vystihuje rýchlostný vzťah (29):

$$j = k_G (T, \Delta\phi) \cdot a_{H^+}^{1/2} \quad (29)$$

k_G – rýchlostná konštanta. Účasťou protónov na elektrochemických procesoch sa vysvetľuje rozdielna aktivita hydratovaných a nehydratovaných oxidov.

Nedostatkem tohto modelu je, že neuvažuje prípad oxidačného rozpúšťania (napr. NiO , Cu_2O) a v prípadoch, keď $\Delta\phi$ závisí aj od a_{H^+} , je aktivita závislosť rýchlosti (29) v podstate len empirická.

2.2.2.5. Prigogineov nerovnovážno-termodynamický model

Príkladom kinetickej teórie v ktorej riadiacu úlohu zohrávajú zmeny elektrochemického potenciálu je Prigogineov nerovnovážno-termodynamický model².

Rýchlosť rozpúšťania, vyjadrená intenzitou toku katiónov kovu, je daná vzťahom (30):

$$j = k_P (T) \cdot a_{H^+,eq} \cdot \exp \left(\frac{z_F \Delta\phi + 2,3 RT (pH)}{RT} \right) \quad (30)$$

k_P – rýchlostná konštanta, $a_{H^+,eq}$ – rovnovážna aktivita H^+ iónov.

Prigogineov model aplikoval vo svojich prácach Fruhwirth^{12,29}, ktorý analyzoval rozdielny priebeh závislosti $\log j = f(pH)$ v počiatočnom a pokročilom štádiu rozpúšťania MgO a ZnO . Lineárny priebeh závislosti v počiatočnom štádiu ($c_{H^+} > c_{M^{z+}}$) odôvodnil konštantným pokrytím povrchu protónmi. Odklon od linearity v pokročilých štádiách ($c_{H^+} < c_{M^{z+}}$), kedy je rýchlosť úmerná rozdielu $pMg - pH$, pripísal vplyvu prítomnosti katiónov M^{z+} z rozpúšťajúceho sa oxidu.

2.2.2.6. Stummov povrchovo-komplexačný model

Vermilyeova teória⁴ síce objasnila závislosť rýchlosti rozpúšťania od a_{H^+} (pH), avšak z praktických skúseností je známe, že nie všetky kyseliny majú na rýchlosť rozpúšťania rovnaký vplyv. Dôležitú úlohu v procese chemického rozpúšťania oxidov zohrávajú anióny. Prínosom v objasnení vplyvu aniónov bol Stummov povrchovo-komplexačný model^{1,7}.

Stumm na základe predpokladu rýchleho ustálenia sa adsorpčnej rovnováhy $\equiv M - OH + H^+ \leftrightarrow \equiv M - OH_2^+$ na fázovom rozhraní oxid kovu – vodný roztok elektrolytu pretransformoval Vermilyeov mocninový rýchlostný vzťah (31)

$$j = k_V (T, \Delta\phi) \cdot a_{H^+}^n \quad (31)$$

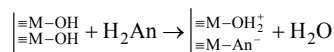
do tvaru (32):

$$r = k_{ST} \cdot \{ \equiv MOH_2^+ \}^m \quad (32)$$

r – rýchlosť rozpúšťania oxidu [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$], k_{ST} – rýchlostná konštanta, $\{ \equiv MOH_2^+ \}$ – hustota povrchových komplexov, m – poriadok totožný s mocnstvom kovového iónu M^{z+} .

Štúdiom kyslého rozpúšťania kovových oxidov za asistencie ligandov sa zistilo, že nárast rýchlosti rozpúšťania podľa rovnice $\equiv M - OH_2^+ + An^- \leftrightarrow \equiv MAn + H_2O$ je (pri rovnakom počte aktívnych miest) spôsobený vyššími hodnotami rýchlostných konštánt rozpúšťania povrchových komplexov. Uvedený prípad je typický pre silné σ – donorové ligandy, účinkom ktorých dochádza k uvoľneniu oxovázieb, spájajúcich ión kovu s tuhou mriežkou podľa: $\equiv M - An \rightarrow \equiv + MAn$ (cit.^{1,7,30}). Urýchľujúci efekt však možno pozorovať aj v roztokoch slabých kyselín s komplexotvorným aniónom (napr. H_2An). V takomto

pripade prebieha disociačná chemisorpcia s veľmi dôležitou koadsorpciou protónov podľa schémy



a nárast rýchlosti rozpúšťania pri akejkoľvek hodnote pH nastáva v dôsledku nárastu koncentrácie povrchových komplexov $\{\equiv\text{MOH}_2^+\}$ – vzťah (32) (cit.^{1,7}).

Silná chemisorpcia však môže viesť v niektorých prípadoch aj k poklesu rýchlosti rozpúšťania¹. Kým oxidy železa a mangánu sa v prítomnosti kyseliny etyléndiamintetraoctovej (EDTA) rozpúšťajú rýchlejšie², v prípade rozpúšťania oxidov medi (CuO, Cu₂O) a niklu (NiO, Ni₂O₃) bol zistený jej opačný účinok³. Rovnako bol pozorovaný pokles rýchlosti rozpúšťania Fe₃O₄ a Fe₂O₃ v dôsledku prídavku 1,10-fenantrolínu (cit.³).

To, či bude ligand urýchľovať alebo pasivovať rozpúšťanie povrchu oxidu, závisí vo všeobecnosti na konfigurácii a stabilite povrchových komplexov¹. Napríklad rozdielny vplyv EDTA sa vysvetľuje jej schopnosťou vytvárať s kationmi rôznych oxidov rozmanité povrchové komplexy, ktoré môžu za určitých podmienok chrániť povrch oxidu pred protónovým útokom¹.

3. Diskusia

Ako vyplýva z prehľadu uvedeného v predchádzajúcej časti, charakter riadiaceho deja závisí od typu oxidu a reakčných podmienok. Na všeobecne platný klesajúci trend rýchlosti rozpúšťania od iónových ($1 \cdot 10^{-4}$ až $1 \cdot 10^{-3}$ mol m⁻² s⁻¹), cez polovodivé ($1 \cdot 10^{-11}$ až $2 \cdot 10^{-5}$ mol m⁻² s⁻¹) až po kovalentné oxidy ($< 1 \cdot 10^{-11}$ mol m⁻² s⁻¹) poukazuje tabuľka I. Typy procesov, ktoré riadia rozpúšťanie oxidov v anorganických kyselinách sú vo vzťahu k elektrónovej štruktúre oxidu (iónový, polovodivý, kovalentný)¹ zhrnuté v tabuľke III.

V praxi sa pre určenie riadiaceho deja najčastejšie využívajú tieto kinetické parametre:

a) poriadok reakcie voči H⁺ iónom, ktorý sa určí z nameranej závislosti $\log j = f(\ln a_{\text{H}^+})$

b) zdanlivá aktivačná energia E .

Prehľad hodnôt kinetických parametrov pre niektoré oxidy v kontexte kinetických teórií uvádza tabuľka IV.

Z analýzy údajov uvedených v tabuľke IV. vyplýva, že:

1. Vysoké hodnoty aktivačných energií E ($> 41,8$ kJ mol⁻¹) indikujú, že rozpúšťanie oxidov prebieha v kinetickej oblasti, riadiacim dejom je povrchová reakcia.
2. Široký interval hodnôt smerníc n_E (od $-0,5$ až $2,4$) nameraných závislostí $\log j = f(\ln a_{\text{H}^+})$ poukazuje na skutočnosť, že pri rozpúšťaní rôznych oxidov (pri rôznych podmienkach) sa uplatňujú rôzne mechanizmy riadenia.
3. V prípadoch, kedy sú experimentálne určené hodnoty n_E blízke hodnotám parametra n_T , je možné určiť riadiaci dej na základe teoretických predstáv o priebehu procesu podľa jednotlivých kinetických modelov (kap. 2.2.2.2.–2.2.2.4.).

Tabuľka III

Riadiace deje pri rozpúšťaní kovových oxidov v anorganických kyselinách¹

Typ oxidu		
iónový	polovodivý	kovalentný
difúzia	protolytické reakcie	nukleofilný útok
elektrofilný útok	chemisorpcia	OH ⁻ iónov na
H ⁺ iónov na	prenos náboja	kovový atóm
oxoväzby		adsorpcia aniónov
chemisorpcia		
vody		
povrchová		
rekonštrukcia		

a) Veľmi dobrá zhoda medzi teóriou a experimentom bola zistená v týchto prípadoch:

$n_T = 0,5$; $0,46 \leq n_E \leq 0,53$: MgO(HCl), BeO(HCl), MnO (H₂SO₄), Cr₂O₃(HClO₄)
 $n_T = 0,6$; $0,58 \leq n_E \leq 0,59$: Fe₂O₃(H₂SO₄, H₃PO₄)
 $n_T = 0,67$; $0,68 \leq n_E \leq 0,7$: BeO(H₂SO₄)
 $n_T = 1,0$; $1 \leq n_E \leq 1,06$: BeO(HCl, H₂SO₄, C₂H₂O₄), Fe₂O₃(HF)

Napríklad na základe porovnania hodnôt n_E , zistených experimentálne pri štúdiu rozpúšťania Fe₂O₃ v H₂SO₄ a H₃PO₄ ($n_E = 0,58–0,59$), s teoretickými hodnotami n_T ($n_T = 0,6$) je možné jednoznačne priradiť rýchlosť určujúci krok – protonáciu povrchových aniónov kyslíka, $\text{O}^{2-}_{(\text{s})} + \text{H}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{OH}^-_{(\text{s})}$ (Vermilyea). Podobne, hodnoty $n_E = 1,06 \approx n_T = 1$ určené pre rozpúšťanie Fe₂O₃ v HF naznačujú, že riadiacim dejom je jednostupňová protonácia O^{2-} , $\text{O}^{2-}_{(\text{s})} + 2\text{H}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$ (Diggle). Pri rozpúšťaní BeO v H₂SO₄ prichádza na základe hodnôt $n_E = 0,68–0,7 \approx n_T = 0,67$ do úvahy ako riadiaci dej protonácia povrchových hydroxylových skupín, $\text{OH}^-_{(\text{s})} + \text{H}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$ (Vermilyea).

Hoci sú experimentálne výsledky vo väčšine uvádzaných prípadov v súlade s teóriou, v niektorých prípadoch nie sú predpovede kinetických teórií jednoznačné. Napríklad pre $n_E \approx 0,5$ alebo $n_E \approx 1$ sú rôznymi teóriami priradené rovnakej hodnote n_E viaceré možné riadiace deje:

$n_E \approx 0,5$: Pre oxidy typu MO (MgO, BeO, MnO) môže prichádzať do úvahy ako riadiaci dej buď povrchová hydroxylácia $\text{O}^{2-}_{(\text{s})} + \text{H}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{OH}^-_{(\text{s})}$ (Vermilyea) alebo protonácia povrchových hydroxylových skupín $\text{OH}^-_{(\text{s})} + \text{H}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$ (Diggle), prípadne podpovrchová penetrácia protónov tuhou fázou (Gorichev).

V prípade Cr₂O₃ môže byť rýchlosť určujúcim dejom protonácia povrchových hydroxylových skupín (Diggle) alebo penetrácia protónov pod povrch tuhej fázy (Gorichev).

$n_E \approx 1$: Rozpúšťanie oxidov typu MO (BeO) môže riadiť buď odstraňovanie kationov M^{2+} z povrchu oxidu (Diggle) alebo jednostupňová (priama) protonácia O^{2-} , $\text{O}^{2-}_{(\text{s})} + 2\text{H}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$ (Diggle, Vermilyea).

Tabuľka IV

Porovnanie teoretických a experimentálnych hodnôt smernice n závislosti $\log j = f(\ln a_{H^+})$

n_T	Teória			Experiment		
	názov teórie	platnosť pre oxidy typu	riadiaci dej	příklad	$n_E (-)$	E (kJ mol ⁻¹)
0	Diggle	všetky	$O^{2-}(s) + H^+(aq) \rightarrow OH^-(s)$	–	–	–
1/3	Vermilyea	M ₂ O	$O^{2-}(s) + H^+(aq) \rightarrow OH^-(s)$	–	–	–
1/2	Vermilyea	M ₂ O	$OH^-(s) + H^+(aq) \rightarrow H_2O(s)$	–	–	–
	Diggle	M ₂ O	odstraňovanie katiónov M ⁺	–	–	–
	Vermilyea	MO	$O^{2-}(s) + H^+(aq) \rightarrow OH^-(s)$	MgO (HCl) MgO (HNO ₃) BeO (HCl) MnO (H ₂ SO ₄) NiO (HCl)	0,47 [21]; 0,48 [31] 0,49 [11] 0,47–0,53 [3] 0,5 [3] 0,6±0,1 [3]	72 [3];
	Diggle	všetky	$OH^-(s) + H^+(aq) \rightarrow H_2O(s)$	MgO (HCl) MgO (HNO ₃) BeO (HCl) Al ₂ O ₃ (HNO ₃) MnO (H ₂ SO ₄) NiO (HCl) Cr ₂ O ₃ (HClO ₄) Ni ₂ O ₃ (H ₂ SO ₄) Ni ₂ O ₃ (HCl) Fe ₂ O ₃ (HCl) Fe ₂ O ₃ (H ₂ SO ₄) Fe ₂ O ₃ (HNO ₃) Fe ₂ O ₃ (HClO ₄)	0,47 [21]; 0,48 [31] 0,49 [11] 0,47–0,53 [3] 0,41 [32] 0,5 [3] 0,6±0,1 [3] 0,46 [3] 0,5±0,2 [3] 0,6±0,1 [3] 0,5–0,6 [3] 0,5–0,6 [3] 0,5–0,6 [3] 0,5–0,6 [3]	72 [3] 143,5 [3] 70,3 [3] 41,8 [3]; 90,4 [3]; 95,8 [3]; 113 [3] 53,6 [3]; 91,6 [3] 44,4 [3]; 76,1 [3] 80,3 [3]; 87 [3]
	Gorichev	všetky	podpovrchová penetrácia protónov tuhú fázou	MgO (HCl) MgO (HNO ₃) BeO (HCl) MnO (H ₂ SO ₄) Al ₂ O ₃ (HNO ₃) Cr ₂ O ₃ (HClO ₄) NiO (HCl) Ni ₂ O ₃ (HCl) Ni ₂ O ₃ (H ₂ SO ₄) Fe ₂ O ₃ (HCl) Fe ₂ O ₃ (H ₂ SO ₄) Fe ₂ O ₃ (HNO ₃) Fe ₂ O ₃ (HClO ₄)	0,47 [21]; 0,48 [31] 0,49 [11] 0,47–0,53 [3] 0,5 [3] 0,41 [32] 0,46 [3] 0,6±0,1 [3] 0,6±0,1 [3] 0,5±0,2 [3] 0,5–0,6 [3] 0,5–0,6 [3] 0,5–0,6 [3] 0,5–0,6 [3]	72 [3]; 70,3 [3] 143,5 [3] 41,8 [3]; 90,4 [3]; 95,8 [3]; 113 [3] 53,6 [3]; 91,6 [3] 44,4 [3]; 76,1 [3] 80,3 [3]; 87 [3]
3/5	Vermilyea	M ₂ O ₃	$O^{2-}(s) + H^+(aq) \rightarrow OH^-(s)$	α-Fe ₂ O ₃ (HNO ₃) Fe ₂ O ₃ (H ₂ SO ₄) Fe ₂ O ₃ (H ₃ PO ₄) Fe ₂ O ₃ (HCl) Fe ₂ O ₃ (H ₂ SO ₄) Fe ₂ O ₃ (HNO ₃) Fe ₂ O ₃ (HClO ₄)	0,65 [3] 0,58 [3] 0,59 [3] 0,5–0,6 [3] 0,5–0,6 [3] 0,5–0,6 [3] 0,5–0,6 [3]	53,6 [3]; 91,6 [3] 41,8 [3]; 90,4 [3]; 95,8 [3]; 113 [3] 53,6 [3]; 91,6 [3] 44,4 [3]; 76,1 [3] 80,3 [3]; 87 [3]
2/3	Vermilyea	M ₂ O	$O^{2-}(s) + 2H^+(aq) \rightarrow H_2O(s)$	–	–	–
	Vermilyea	MO	$OH^-(s) + H^+(aq) \rightarrow H_2O(s)$	BeO (H ₂ SO ₄) NiO (HCl)	0,68–0,7 [3] 0,6±0,1 [3]	72 [3]
	Vermilyea	MO ₂	$O^{2-}(s) + H^+(aq) \rightarrow OH^-(s)$	–	–	–
3/4	Vermilyea	M ₂ O ₃	$OH^-(s) + H^+(aq) \rightarrow H_2O(s)$	Ni ₂ O ₃ (HCl)	0,6±0,1 [3]	70,3 [3]
4/5	Vermilyea	MO ₂	$OH^-(s) + H^+(aq) \rightarrow H_2O(s)$	–	–	–
1	Vermilyea	MO	$O^{2-}(s) + 2H^+(aq) \rightarrow H_2O(s)$	BeO (HCl) BeO (H ₂ SO ₄) BeO (C ₂ H ₂ O ₄) NiO (H ₂ SO ₄) NiO (HNO ₃) CuO (H ₂ SO ₄)	1 [3] 1 [3] 1 [3] 1±0,1 [3] 1±0,1 [3] 1±0,1 [3]	54,4 [3]; 96,2 [3]

Pokračovanie tabuľky IV

n_T	názov teórie	Teória		príklad	Experiment	
		platnosť pre oxidy typu	riadiaci dej		$n_E (-)$	E (kJ mol ⁻¹)
	Diggle	MO	odstraňovanie kationov M ²⁺	BeO (HCl) BeO (H ₂ SO ₄) BeO (C ₂ H ₂ O ₄) NiO (H ₂ SO ₄) NiO (HNO ₃) CuO (H ₂ SO ₄)	1 [3] 1 [3] 1 [3] 1±0,1 [3] 1±0,1 [3] 1±0,1 [3]	54,4 [3]; 96,2 [3]
	Diggle	všetky	O ²⁻ (s) + 2H ⁺ (aq) → H ₂ O(s)	BeO (HCl) BeO (H ₂ SO ₄) BeO (C ₂ H ₂ O ₄) NiO (H ₂ SO ₄) NiO (HNO ₃) CuO (H ₂ SO ₄) Fe ₂ O ₃ (HF) Ni ₂ O ₃ (H ₂ SO ₄) Ni ₂ O ₃ (HNO ₃)	1 [3] 1 [3] 1 [3] 1±0,1 [3] 1±0,1 [3] 1±0,1 [3] 1,06 [3] 1±0,1 [3] 1±0,1 [3]	54,4 [3]; 96,2 [3] 51,5 [3] 143,5 [3]
6/5	Vermilyea	M ₂ O ₃	O ²⁻ (s) + 2H ⁺ (aq) → H ₂ O(s)	–	–	–
4/3	Vermilyea	MO ₂	O ²⁻ (s) + 2H ⁺ (aq) → H ₂ O(s)	–	–	–
3/2	Diggle	M ₂ O ₃	odstraňovanie kationov M ³⁺	–	–	–
2	Diggle	MO ₂	odstraňovanie kationov M ⁴⁺	–	–	–
žiadna z uvedených teórií:				MgO(HCl,HClO ₄) MgO (HCl) Mn ₂ O ₃ (H ₂ SO ₄) BeO (HNO ₃) Fe ₂ O ₃ (HCl) Fe ₂ O ₃ (HCl) Fe ₂ O ₃ (HCl) MnO (H ₂ SO ₄)	-0,05 [8] -0,1–(-0,2) [9] -0,5 [3] 0,17 [32] 1,94 [3] 2 [3] 2,4 [3] 2 [3]	58–64 [9] 78,7[3] 41,8 [3]; 90,4 [3]; 95,8 [3]; 113 [3] 41,8 [3]; 90,4 [3]; 95,8 [3]; 113 [3] 41,8 [3]; 90,4 [3]; 95,8 [3]; 113 [3]

b) Zhoda medzi teóriou a experimentom v rámci chyby merania:

Zdrojom neurčitosti pri určovaní RDS môžu byť:

- rozdielne predstavy o fyzikálnej podstate procesu, na základe ktorých boli odvodené modelové vzťahy pre jednotlivé teórie;
- presnosť odhadu hodnôt modelových parametrov vo vzťahoch (24), (26), (27) a (29);
- presnosť experimentálnej metódy použitej pre meranie rýchlosti rozpúšťania.

Napríklad pre rozpúšťanie Fe₂O₃ v rôznych kyselinách (HCl, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄) boli namerané hodnoty n_E v intervale od 0,5 do 0,6, čo zodpovedá predpovediam teórie Digglea, Goricheva ($n_T = 0,5$) ako aj Vermilyea ($n_T = 0,6$). Hodnoty n_E blízke 0,5 napovedajú, že riadiacim dejom môže byť buď reakcia povrchových OH⁻ skupín s H⁺ iónmi za vzniku vody (Diggle) alebo prenikanie protónov tuhou fázou (Gorichev). Naopak hodnoty n_E blízke 0,6 zodpovedajú povrchovej hydroxylácii, O²⁻(s)+H⁺(aq) → OH⁻(s) (Vermilyea). Významný rozptyl experimentálnych hodnôt môže viesť k situácii, kedy nie je možné spoľahlivo zvoliť žiadnu z teórií. Napríklad pri roz-

púšťaní Ni₂O₃ v H₂SO₄ bola určená hodnota smernice $n_E = 0,5 \pm 0,2$. V takom prípade môže riadiacu úlohu zohrávať niektorý z dejov, ktoré podľa teórií prichádzajú do úvahy pre oxidy typu M₂O₃ v rozsahu $0,5 \leq n_T \leq 0,7$.

V prípade rozpúšťania MgO v HCl (cit.²¹) autor označil za riadiaci dej protonáciu povrchových hydroxylových skupín, OH⁻(s) + H⁺(aq) → H₂O(s) (Vermilyea, $n_T = 0,67$) aj napriek tomu, že experimentálne určená hodnota $n_E = 0,47$ bola výrazne nižšia – rozdiel zdôvodnil nespoľahlivosťou odhadu hodnôt modelových parametrov α_+ , α_- vo vzťahu (24).

Rozmanitosť riadiacich dejov pre jednotlivé oxidy je pravdepodobne zapríčinená tým, že rôzni autori študovali rovnaký (?) oxid pri rôznych reakčných podmienkach. Zaujímavé sú z tohto pohľadu rozdiely v publikovaných hodnotách aktivačných energií – v jednotlivých prípadoch sa pohybujú aj v rozsahu niekoľkých desiatok kJ mol⁻¹ (napr. pre Fe₂O₃ (HCl): $E = 41,8$ kJ mol⁻¹ až 113 kJ mol⁻¹ (cit.³)). Pri práci s publikovanými údajmi je preto potrebné zohľadniť ich spojitost' s reakčnými podmienkami.

4. Nesúlad medzi teóriou a experimentom:

a) Pre rozpúšťanie Fe₂O₃ v HCl bol publikovaný rad vý-

sledkov ($1,94 \leq n_E \leq 2,4$), ktoré významne prevyšujú maximálnu teoretickú hodnotu n_T (1,5 pre trojmocné oxidy). Úvahy o mechanizme sa v takomto prípade môžu prikloniť k Diggleovej teórii riadenia odstraňovaním katiónov M^{3+} z povrchu oxidu ($n_T = 1,5$) s tým, že rozdiel sa buď pripíše hrubým experimentálnym chybám alebo nepresnému odhadu hodnôt modelových parametrov (napr. hodnoty α_+ vo vzťahu (26)).

- b) Experimentálne bola zistená existencia režimov chemického rozpúšťania oxidov, pre ktoré je charakteristická záporná hodnota n_E . K objavu neočakávaného správania oxidov viedlo najmä systematické štúdium rozpúšťania jednotlivých oxidov v širokom intervale reakčných podmienok. Pokles rýchlosti rozpúšťania s rastúcou koncentráciou kyseliny bol pozorovaný napríklad pri rozpúšťaní Mn_2O_3 v H_2SO_4 (cit.³) a MgO v HCl (cit.⁹). Nakoľko všetky známe teórie predpovedajú kladnú hodnotu smernice n_T , záporné hodnoty otvárajú nový priestor pre analýzu výsledkov a teoretickú interpretáciu doposiaľ nevysvetleného správania oxidov.

4. Záver

Pre chemické rozpúšťanie oxidov v kyslých roztokoch je charakteristická rozmanitosť riadiacich dejov. Popri experimentálnych výsledkoch, ktoré sú viac alebo menej kompatibilné s teóriou, sa však objavuje aj celý rad režimov, ktoré sa nedajú s pomocou jestvujúcich kinetických teórií vysvetliť. Tieto skutočnosti naznačujú, že formulovanie všeobecných zákonitostí, ktorými sa procesy riadia, si vyžadujú tak kritické prehodnotenie teórií, ako aj dôkladné experimentálne štúdium rozpúšťania jednotlivých oxidov v širokom intervale reakčných podmienok.

Táto práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou MŠ SR a SAV (granty 1/0393/03 a 1/0350/03).

Zoznam použitých symbolov a skratiek

An^{y-}	anión
a	aktivita potenciál určujúcich iónov v Helmholtzovej vrstve
a_0	aktivita potenciál určujúcich iónov v Helmholtzovej vrstve v izoelektrickom bode
a_{H^+}	aktivita H^+ iónov
$a_{H^+, eq}$	rovnovážna aktivita H^+ iónov
c	koncentrácia roztoku soli $[mol\ dm^{-3}]$
c_{nas}	koncentrácia nasýteného roztoku soli $[mol\ dm^{-3}]$
c_S	koncentrácia iónov uvoľnených z povrchu oxidu $[mol\ dm^{-3}]$
c_{H^+}	koncentrácia H^+ iónov $[mol\ dm^{-3}]$
c_{Mz+}	koncentrácia kovových katiónov $[mol\ dm^{-3}]$
D	koeficient difúzie $[m^2\ s^{-1}]$
E	zdanlivá aktivačná energia $[J\ mol^{-1}]$
F	Faradayova konštanta $[C\ mol^{-1}]$

j	intenzita toku $[mol\ m^{-2}\ s^{-1}]$
j_+, j_-	intenzita toku iónov $[mol\ m^{-2}\ s^{-1}]$
j_i	intenzita toku iónov i $[mol\ m^{-2}\ s^{-1}]$
j_D	rýchlosť difúzie $[mol\ m^{-2}\ s^{-1}]$
Kat^{z+}	katión
k_+, k_-	rýchlostné parametre v rovnici (16) a (17) $[mol\ s^{-1}]$
k_-	rýchlostná „konštanta“ vo vzťahu (21) $[mol\ s^{-1}]$
k_E	rýchlostná konštanta vo vzťahu (15) $[mol\ m^{-2}\ s^{-1}]$
k_G	rýchlostná konštanta vo vzťahu (29) $[mol\ m^{-2}\ s^{-1}]$
k_P	rýchlostná konštanta vo vzťahu (30) $[mol\ m^{-2}\ s^{-1}]$
k_{ST}	rýchlostná konštanta vo vzťahu (32) $[mol\ m^{-2}\ s^{-1}]$
k_V	rýchlostná konštanta vo vzťahu (31) $[mol\ m^{-2}\ s^{-1}]$
M^{z+}	kovový katión
m	poriadok v rovnici (32) totožný s mocenstvom kovového iónu
n	zdanlivý poriadok celkovej povrchovej reakcie definovaný (24): $n = d \log j / d \log a_{H^+}$
n_+, n_-	počet iónov prislúchajúcich na jednotku plochy fázového rozhrania $[m^{-2}]$
p	počet protónov prenášaných v reakcii (18), (19) alebo (20)
pMg	záporný dekadický logaritmus aktivity Mg^{2+} iónov
R	plynová konštanta $= 8,314\ [J\ mol^{-1}\ K^{-1}]$
r	rýchlosť rozpúšťania tuhej látky (oxidu) $[mol\ m^{-2}\ s^{-1}]$
T	teplota $[K]$
z_+, z_-	mocenstvo iónov
z_i	mocenstvo iónu i

Grécke symboly:

α_+, α_-	podiel, ktorý charakterizuje mieru vplyvu potenciál určujúcich iónov
δ	hrúbka difúznej vrstvy $[m]$
μ_+, μ_-	chemický potenciál iónov $[J\ mol^{-1}]$
ϕ_H	potenciál vonkajšej Helmholtzovej roviny $[V]$
ϕ_S	potenciál na povrchu tuhej fázy $[V]$
$\Delta\phi$	potenciálový rozdiel ($\Delta\phi = \phi_S - \phi_H$) $[V]$

LITERATÚRA

1. Blesa M. A., Morando P. J., Regazzoni A. E.: *Chemical Dissolution of Metal Oxides*. CRC Press, Florida 1994.
2. Nowotny J., Dufour L. C. (ed.): *Surface and Near-Surface Chemistry of Oxide Materials*. Elsevier, Amsterdam 1988.
3. Gorichev I. G., Kyprianov N. A.: Russ. Chem. Rev. 53, 1039 (1984).
4. Vermilyea D. A.: J. Electrochem. Soc. 113, 1067 (1966).
5. Diggle J. W. (ed.): *Oxides and Oxide Films*. Marcel Dekker, New York 1973.
6. Warren I. H., Devuyt E.: *International Symposium on Hydrometallurgy: Leaching of metal oxides, Chicago, 25 March 1973*, Book of Abstract (Evans D. J. I., Shohemaker R. S., ed.), str. 229. The American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers Inc., New York 1973.

7. Stumm W.: *Aquatic Surface Chemistry*. John Wiley & Sons, New York 1987.
8. Jones C. F., Segall R. L., Smart R. St. C., Turner P. S.: *Proc. Roy. Soc. Lond. A* 374, 141 (1981).
9. Raschman P., Fedoročková A.: *Hydrometallurgy* 71, 403 (2004).
10. Sohn H. Y., Wadsworth M. E.: *Rate Processes of Extractive Metallurgy*. Plenum Press, New York 1979.
11. Segall R. L., Smart R. St. C., Turner P. S.: *J. Chem. Soc. Faraday I* 74, 2907 (1978).
12. Fruhwirth O., Herzog G. W., Hollerer I., Racetti A.: *Surf. Technol.* 24, 301 (1985).
13. Erbse H., Hauße K., Range J.: *Z. Phys. Chem. N. F.* 74, 248 (1971).
14. Arnison B. J., Segall R. L., Smart R. St. C., Turner P. S.: *J. Chem. Soc. Faraday I* 77, 535 (1981).
15. Jones C. F., Segall R. L., Smart R. St. C., Turner P. S.: *J. Chem. Soc. Faraday I* 74, 1615 (1978).
16. Monhemius A. J., Katunga G.: *Chem. React. Eng.* 87, 635 (1984).
17. Segall R. L., Smart R. St. C., Turner P. S.: *Chem. Austral.* 49, 241 (1982).
18. Jones C. F., Reeve R. A., Rigg R., Segall R. L., Smart R. St. C., Turner P. S.: *J. Chem. Soc. Faraday I* 80, 2609 (1984).
19. Gorichev I. G., Kyprianov N. A.: *Zhur. Fiz. Khim.* 55, 1558 (1981).
20. Jones C. F., Segall R. L., Smart R. St. C., Turner P. S.: *J. Mat. Sci. Letts* 3, 810 (1984).
21. Vermilyea D. A.: *J. Electrochem. Soc.* 116, 1179 (1969).
22. Koch G.: *Phys. Chem.* 69, 141 (1965).
23. Simkovitch G., Wagner J. B.: *J. Electrochem. Soc.* 110, 513 (1963).
24. Ashkharua F. G., Gorichev I. G., Klyuchnikov N. G., Kyprianov N. A.: *Zhur. Fiz. Khim.* 52, 1560 (1978).
25. Seo M., Sata N.: *Bashoku Gijutsu* 44, 399 (1975).
26. Frenier W. M., Growcock F. B.: *Corrosion - NACE* 40, 663 (1984).
27. Gorichev I. G., Kyprianov N. A.: *Russ. J. Phys. Chem.* 53, 508 (1979).
28. Seo M., Furiuchi R., Okamoto G., Sato N.: *Trans. Jap. Inst. Metals* 16, 519 (1975).
29. Fruhwirth O., Herzog G. W., Poullos J.: *Surf. Technol.* 24, 293 (1985).
30. Atwood J. D.: *Inorganic and Organometallic Reaction Mechanisms*. Brooks/Cole, Monterey 1985.
31. Jordan G., Higgins S. R., Eggleston C. M.: *American Mineralogist* 84, 144 (1999).
32. Wieland E., Wehrli B., Stumm W.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 1969 (1988).

A. Fedoročková^a and P. Raschman^b (^a*Department of Chemistry*, ^b*Department of Ceramics, Faculty of Metallurgy, Technical University, Košice*): **Kinetics of Chemical Dissolution of Oxides: Comparison of Theory and Experiment**

The mechanism of chemical dissolution of oxides in aqueous solutions of acids has been the subject of significant interest during the last three decades. The reactivity and dissolution behaviour of oxides is crucial for a wide variety of processes including, e.g., hydrometallurgy, corrosion of oxide materials, geochemical processes, catalysis, environmental processes or drug design. In the theoretical study of the mechanism of the process, electrochemical, colloid-science and surface-science approach have been used. Current electrochemical theories assume that dissolution rates are controlled by solid-liquid interaction in the interphase region, predicting their inverse exponential dependence on solution pH. The colloid-science approach explains the dissolution of oxides by ionic adsorption at the oxide/solution interface. The surface-science approach is based on the categorisation of oxides into groups (ionic, covalent, semiconducting), characterized by bulk and surface defects and structural changes in both regions. General principles that govern the kinetics of the dissolution of oxides, are not sufficiently known. A major difficulty is that no single oxide was extensively studied and the range of the conditions for the individual oxides studied varies. Very often, the rate-controlling step cannot be determined at all. There are also the regimes that could not be explained by existing kinetic theories. This study treats theoretical aspects of the dissolution from the oxide type viewpoint, brings a review of the existing kinetic theories, classifies the published experimental data and shows discrepancies between theory and experiment, which seem to be worth detailed analysis.