

INSTYTUT CHEMII NIEORGANICZNEJ  
I METALURGII PIERWIASTKÓW RZADKICH  
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Komunikat 218

TERMODYNAMIKA ZJAWISK POWIERZCHNIOWYCH  
NA GRANICY FAZ TLENEK  
METALU  $\leftrightarrow$  ROZTWÓR WODNY

Jan Drzymała

Słowa kluczowe: powierzchniowe stałe dysocjacji,  
tlenek toru/IV/, tlenek cyrkonu/IV/,  
tlenek krzemu/IV/, tlenek żelaza/III/γ  
tlenek glinu/III/, tlenek miedzi/II/,  
tlenek cynku/II/

Wrocław 1977

J A N D R Z Y M A Ł A

TERMODYNAMIKA ZJAWISK POWIERZCHNIOWYCH  
NA GRANICY FAZ TLENEK METALU - ROZTWÓR  
WODNY.

Pracę wykonano w Instytucie Chemii  
Nieorganicznej i Metalurgii Pierwias-  
tków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej  
i przedłożono Radzie Naukowo-Dydaktycz-  
nej Instytutu jako rozprawę doktorską.

Promotor:

Prof. dr hab. inż. Janusz LASKOWSKI

W R O C Ł A W 1977



Dziękuję Panu Profesorowi Laskowskiemu  
za stworzenie warunków, atmosfery oraz opiekę  
i pomoc przy wykonywaniu tej pracy.

Szczególnie gorące podziękowania składam  
Panu Doktorowi Lekkiemu za permanentną pomoc  
i gorące dyskusje podczas przygotowywania  
oraz pisania niniejszej pracy.

# S P I S T R E Ś C I

str.

1.	Stosowane symbole i oznaczenia .....	1
2.	Wprowadzenie .....	5
I. C Z Ę Ś Ć L I T E R A T U R O W A .....		
1.	DYSOCJACJA ELEKTROLITYCZNA .....	7
1.1.	Dysocjacja słabych elektrolitów.....	8
1.2.	Dysocjacja polielektrolitów .....	12
1.3.	Dysocjacja powierzchniowych grup metalohydroksylowych tlenków .....	14
2.	TEORIE ELEKTRYCZNEJ WARSTWY PODWÓJNEJ.....	21
2.1.	Teoria Gouy-Chapmana .....	21
2.2.	Teoria Sterna .....	24
2.3.	Teorie Freisego .....	26
2.4.	Teorie Grahame'a .....	28
2.5.	Teorie Brodowskiego-Strehlowa .....	30
3.	IZOTERMY ADSORPCJI .....	34
II. C Z Ę Ś Ć B A D A W C Z A .....		
1.	CHARAKTERYSTYKA UKŁADU TLENEK-WODA .....	39
1.1.	Termodynamiczna definicja stałych powierzchniowych .....	39
1.2.	Potencjał powierzchniowy a stężenie jonów potencjałotwórczych w roztworze.....	46
1.3.	Dysocjacja powierzchniowych grup metalohydroksylowych a adsorpcja jonów potencjałotwórczych z roztworu .....	47



1.4. Model warstwy podwójnej na tlenkach .....	49
2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA .....	50
2.1. Metodyka pomiarów ładunku powierzchniowego.	52
2.2. Omówienie wyników pomiarowych .....	53
2.3. Obliczenie ładunku powierzchniowego .....	56
2.4. Obliczanie pozornej powierzchniowej stałej dysocjacji .....	60
3. ZASTOSOWANIE TEORII ELEKTRYCZNEJ WARSTWY PODWÓJNEJ DO WYZNACZANIA POWIERZCHNIOWYCH STAŁYCH DYSOCJACJI .....	68
3.1. Teoria Gouy-Chapmana .....	68
3.2. Teoria Freisego .....	79
3.3. Teoria Brodowskiego-Strehlowa .....	81
3.4. Poszerzona teoria Grahame'a .....	82
4. ZASTOSOWANIE IZOTERM ADSORPCJI DO WYZNACZANIA POWIERZCHNIOWYCH STAŁYCH DYSOCJACJI.....	85
4,1, Izoterma Tiomkina .....	87
4.2. Zmodyfikowana izoterma Langmuira .....	97
5. ZALEŻNOŚĆ POZORNÝCH POWIERZCHNIOWYCH STAŁYCH DYSOCJACJI OD pH ROZTWORU .....	99
6. PORÓWNANIE POWIERZCHNIOWYCH STAŁYCH DYSOCJACJI ZE STAŁYMI DYSOCJACJI ELEKTROLITÓW W ROZTWORZE..	117
7. KONSTRUKCJA I ZASTOSOWANIE DIAGRAMÓW AKTYWNOŚCI JONÓW NA POWIERZCHNI I W ROZTWORZE W FUNKCJI pH	126
7.1. Konstrukcja diagramów powierzchniowych ...	127

7.2.	Wyznaczanie stężenia jonów powierzchniowych na granicy faz tlenek metalu-roztwór...	129
7.3.	Elektryczny ładunek powierzchniowy na granicy faz tlenek - roztwór wodny .....	137
7.4.	Wyznaczanie stopnia dysocjacji powierzchniowych grup metalohydroksylowych .....	137
7.5.	Wyznaczanie pozornej powierzchniowej stałej dysocjacji .....	138
7.6.	Wyznaczanie punktu zerowego ładunku elektrycznego /p.z.c./ .....	138
7.7.	Zmiany pH roztworu po wprowadzeniu stałego tlenku do roztworu .....	139
7.8.	Wyznaczanie powierzchni właściwej tlenków...	144
III.	D Y S K U S J A .....	145
1.	WYZNACZANIE POWIERZCHNIOWYCH STAŁYCH DYSOCJACJI...	145
1.1.	Teoria Gouy-Chapmana .....	146
1.2.	Teoria Freisego .....	148
1.3.	Teoria Brodowskiego-Strelowa i poszerzona teoria Grahame'a .....	148
1.4.	Izotermy adsorpcji .....	149
2.	POWIERZCHNIOWE STAŁE DYSOCJACJI A STAŁE DYSOCJACJI KWASÓW I ZASAD METALI W ROZTWORACH WODNYCH.....	151
3.	ZASTOSOWANIE DIAGRAMÓW ROZTWOROWO-POWIERZCHNIOWYCH W PROCESACH MINERALURGICZNYCH .....	153



IV. W N I O S K I	.....155
V. L I T E R A T U R A	.....158
Z A Ł A C Z N I K I	
I. Wyznaczanie stężeń grup metalohydroksylowych na powierzchni tlenków metali na podstawie krystalograficznych stałych sieciowych.	.....163
II. Zależność między potencjałem powierzchniowym a ładunkiem powierzchniowym w świetle teorii elektrycznej warstwy podwójnej.	.....164
III. Równowagi chemiczne i rozpuszczalność tlenków w wodzie	.....165

## 1. STOSOWANE SYMBOLE I OZNACZENIA

- a - stała w równaniu Grahame'a /52/,
- a' - stała w równaniu Booth'a /66/,
- a<sub>-</sub> - symbol anionu,
- a<sub>i</sub> - aktywność cząstki "i",
- A - współczynnik nachylenia w równaniu linii prostej,
- b' - stała w równaniu Booth'a /66/,  $\text{mV}^{-1}$ ,
- b - stała w równaniu Grahame'a /52/,  $1,2 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \text{V}^{-2}$ ,
- b<sub>0</sub> - stała w izotermie Langmuira,
- B - stała w równaniu linii prostej,
- c - stężenie elektrolitu,  $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ,
- c<sub>i</sub> - stężenie jonu lub cząsteczki "i",  $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ,
- c<sub>v</sub><sup>S</sup> - stężenie jonów powierzchniowych w jednostce objętości,  $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ,
- c<sub>s</sub><sup>S</sup> - stężenie jonów powierzchniowych,  $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-2}$ ,
- C - hipotetyczna stała dielektryczna wody jako cieczy niepolarniej, 3,
- D - stała dielektryczna roztworu,  $\text{CV}^{-1} \text{m}^{-1}$ ,
- D<sub>E=0</sub> - stała dielektryczna przy zerowym polu elektrycznym,  $\text{CV}^{-1} \text{m}^{-1}$ ,
- D<sub>0</sub> - współczynnik dielektryczny /pozwalający przeliczyć bezwymiarową stałą dielektryczną w jednostkach elektrycznych/,  $1,1128 \cdot 10^{-10} \text{ CV}^{-1} \text{m}^{-1} = \frac{D}{\epsilon}$ ,
- e - ładunek elementarny,  $1,60206 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ,
- E - natężenie pola elektrycznego,  $\text{Vm}^{-1}$ ,
- E - siła elektromotoryczna ogniwa, V,

- $f_i$  - współczynnik aktywności cząstki  $i$ ,
- $F$  - stała Faradaya -  $9,648 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,
- $g$  - ilość substancji, g,
- $\Delta G_a$  - zmiana potencjału termodynamicznego adsorpcji,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,
- $\Delta G_d$  - zmiana potencjału termodynamicznego dysocjacji,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,
- $\Delta G_e$  - zmiana potencjału termodynamicznego oddziaływań elektrostatycznych,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,
- $\Delta G_i$  - zmiana potencjału termodynamicznego adsorpcji jonu  $i$ ,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,
- $\Delta G_{\pm}$  - zmiana potencjału termodynamicznego adsorpcji kationu lub anionu,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,
- $k$  - stała Boltzmana,  $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ,
- $K_k$  - termodynamiczna stała dysocjacji kwasowej,
- $K_z$  - termodynamiczna stała dysocjacji zasadowej,
- $K^s / K_k^s, K_z^s, K_{OH}^s, K_H^s /$  - pozorne powierzchniowe stała dysocjacji odpowiednio zapisanej reakcji
- $K_i^s / K_{ik}^s, K_{iz}^s, K_{iH}^s, K_{iOH}^s /$  - termodynamiczne powierzchniowe stałe dysocjacji odpowiednio zapisanej reakcji,
- $m$  - parametr w równaniu Grahame'a,
- MOH - symbol powierzchniowej grupy metalohydroksylowej tlenków,
- MO<sup>-</sup> - symbol ujemnego jonu powierzchniowego tlenków,
- MOH<sub>2</sub><sup>+</sup> - symbol dodatniego jonu powierzchniowego tlenków,
- $n$  - stała w izotermie Tiomkina,
- $n_i$  - ilość cząsteczek zdysocjowanych,
- $n_i^a$  - ilość zaadsorbowanych cząstek na powierzchni tlenku,



- $n_{\max}^a$  - maksymalnie możliwa ilość zaadsorbowanych cząstek na powierzchni tlenku,
- $n_0$  - całkowita ilość cząsteczek zdolnych do dysocjacji,
- $n_{\infty}$  - współczynnik załamania światła dla nieskończenie dużej długości fali,
- $P$  - ciśnienie cząsteczek adsorbowanych /w fazie gazowej/,
- $P$  - ujemny logarytm z odpowiedniej wielkości,
- $R$  - stała gazowa,  $8,13 \text{ JK}^{-1}$ ,
- $r_k$  - promień jonowy kationu w roztworze wodnym,  $m$ ,
- $r_k^k$  - promień krystalograficzny kationu,  $m$ ,
- $S$  - powierzchnia właściwa,  $m^2 g^{-1}$ ,
- $T$  - temperatura bezwzględna,  $K$
- $V$  - objętość roztworu,  $m^3$ ,
- $V_0$  - objętość cząsteczki rozpuszczalnika,  $m^3$ ,
- $V_{\pm}$  - objętość zhydratyzowanego jonu /+ - kationu, - -anionu/,  $m^3$ ,
- $Y$  - zmienna zależna w równaniu prostej,
- $z_i$  - ładunek jonu,
- $x$  - zmienna niezależna w równaniu prostej,
- $x_i$  - ułamek molowy cząstki  $i$ ,
- $\alpha$  - stopień dysocjacji,
- $\Gamma$  - nadmiar powierzchniowy,  $\text{kmol} \cdot m^2$ ,
- $\theta$  - stopień pokrycia powierzchni,
- $\mu_i$  - potencjał chemiczny,  $\text{Jmol}^{-1}$ .
- $\bar{\mu}_i$  - potencjał elektrochemiczny,  $\text{Jmol}^{-1}$ ,
- $\mu_r$  - rzeczywisty potencjał chemiczny /lub elektrochemiczny/,  $\text{Jmol}^{-1}$ ,



- $\mu$  - moment dipolowy wody w stanie pary,  $7,0 \cdot 10^{-13}$  Cm,
- $\rho$  - gęstość objętościowa ładunku,  $\text{Cm}^{-3}$ ,
- $\sigma$  - ładunek powierzchniowy,  $\text{Cm}^{-2}$ ,
- $\sigma_w$  - ładunek warstwy Sterna,  $\text{Cm}^{-2}$ ,
- $\sigma_d$  - ładunek warstwy Gouya,  $\text{Cm}^{-2}$ ,
- $\psi_o$  - potencjał powierzchniowy, V,
- $\psi_w$  - potencjał warstwy Sterna, V,
- $\psi_d$  - potencjał warstwy Gouya, V,
- $\kappa$  - odwrotność promienia Debye'a,  $\text{m}^{-1}$ ,
- $\nu$  - współczynnik stechiometrii reakcji.

#### Stosowane indeksy:

u góry wielkości:

- $\alpha$  - oznacza głębie fazy stałej,
- $\beta$  - oznacza głębie fazy ciekłej,
- s - oznacza powierzchnię,
- 0 - oznacza stan standardowy odniesiony do 1 mola czystej substancji,
- $\ominus$  - oznacza stan standardowy odniesiony do stężenia  $1 \text{ kmol/m}^3$ ,

u dołu wielkości:

- p - stężenie początkowe,
- k - stężenie końcowe /równowagowe/.

#### Stosowane skróty:

- p.z.c. - /point zero of charge/ - punkt zerowego ładunku powierzchni ciała stałego na skali pH.

## 2. WPROWADZENIE

Zjawiska występujące na granicy faz ciało stałe - roztwór wodny odgrywają istotną rolę w wielu procesach chemicznych i mineralurgicznych. Wśród nich największe zainteresowanie budzą zjawiska na granicy faz tlenek lub wodorotlenek-woda. Wynika to z faktu, że tlenki są podstawowym składnikiem skały płonej prawie we wszystkich rudach /krzemionka/. Często, tak jak w przypadku rud żelaza, tlenki są minerałami użytecznymi. Również wszystkie rudy siarczkowe, w których minerałami użytecznymi są galena, piryt, sfaleryt, chalkozyn itp. w rozważaniach teoretycznych można sprowadzić do układów tlenek - woda [27], ponieważ w zwykłych warunkach termodynamicznie nietrwałe siarczki pokrywają się tlenkami odpowiednich metali [16]. Zjawisko takie obserwuje się również dla wielu innych ciał stałych. Można więc stwierdzić, że układ tlenek - woda jest podstawowym układem modelowym prawie dla wszystkich procesów mineralurgicznych.

Celem tej pracy jest wyznaczenie powierzchniowych stałych dysocjacji grup metalohydroksylowych różnych tlenków. Znajomość stałych dysocjacji może być punktem wyjścia do wyznaczenia powierzchniowych stałych reakcji minerałów z substancjami stosowanymi jako kolektory i modyfikatory w procesie flotacji. Pozwoli to na rozwiązanie szeregu zagadnień w mineralurgii, głównie tlenkowych i siarczkowych związków metali.

Zależności między ładunkiem powierzchniowym a pH niezbędne do wyznaczenia powierzchniowych stałych dysocjacji dla wielu tlenków podane są w literaturze. W tej pracy postanowiono wykorzystać dostępne dane pomiarowe i uzupełnić je własnymi pomiarami dla nieprzebadanych dotąd tlenków miedzi, cynku i ołowiu.

Tematem tej pracy są zagadnienia termodynamiki powierzchni, co zmusza do przedstawienia znanych w termodynamice chemicznej definicji i pojęć w celu sprawdzenia ich przydatności dla opisu elektrochemicznych zjawisk powierzchniowych. Praca zawiera część literaturową, w której wprowadza się podstawowe pojęcia i definicje. Część literaturowa została uzupełniona zagadnieniami stałych dysocjacji polielektrolitów organicznych, dla których zagadnienie to już zostało częściowo rozwiązane. Druga część zawiera część badawczą, zaś w trzeciej przeprowadzono dyskusję otrzymanych wyników.



## I. CZĘŚĆ LITERATUROWA

### 1. DYSOCJACJA ELEKTROLITYCZNA [29]

Wszystkie substancje chemiczne można podzielić na elektrolity i nieelektrolity. Elektrolitami są kwasy, zasady i sole. Natomiast do nieelektrolitów należy większość substancji organicznych. Aby wyjaśnić wyjątkowe właściwości roztworów elektrolitów S. Arrhenius sformułował teorię dysocjacji elektrolitycznej. Stwierdził on, że w wodzie elektrolity rozpadają się w większym lub mniejszym stopniu na jony. Stosunek liczby cząsteczek zdysocjowanych do ogólnej ilości cząsteczek danego elektrolitu /przed dysocjacją/ w danej objętości nazwano stopniem dysocjacji /lub stopniem jonizacji/. Stopień dysocjacji jest liczbą ułamkową  $0 < \alpha < 1$ , która określa, jaka część ogólnej liczby cząsteczek elektrolitu uległa rozpadowi na jony:

$$\alpha = \frac{n_i}{n_0}$$

/1/

gdzie  $n_i$  oznacza liczbę cząsteczek zdysocjowanych a  $n_0$  całkowitą początkową liczbę cząsteczek.

Stopień dysocjacji elektrolitu może zmieniać się w zależności od:

- 1/ natury rozpuszczalnika, charakteryzowanego przez stałą dielektryczną,



- 2/ ilości rozpuszczalnika /stężenia elektrolitu w roztworze/,
- 3/ temperatury,
- 4/ obecności innych elektrolitów w roztworze.

W zależności od wartości stopnia dysocjacji w 0,1 molowych roztworach elektrolity dzielą się na mocne / $\alpha \geq 0,3$ /, średniej mocy / $0,05 < \alpha < 0,3$ / i słabe / $\alpha \leq 0,05$ /. Do grupy elektrolitów słabych należą:

- a/ niektóre kwasy nieorganiczne niemetalii/ np.  $H_2SO_3$ ,  $H_2CO_3$ ,  $H_3BO_3$ /,
- b/ niektóre zasady nieorganiczne , tzn. większość wodorotlenków metali dwu-, trój- i czterowartościowych,
- c/ kwasy i zasady organiczne.

Kwasy i zasady wieloprotonowe wykazują dysocjację wielostopniową, przy czym na każdym etapie posiadają inną wartość  $\alpha$ .

1.1. Dysocjacja słabych elektrolitów [29], [39], [20].

Słabe elektrolity ulegają w roztworach wodnych częściowej dysocjacji. Słabe kwasy rozpadają się na jon wodorowy  $H^+$  oraz anion  $a^-$  według równania:



zaś słabe zasady na jon wodorotlenowy  $OH^-$  i kation  $k^+$ :



Reakcja dysocjacji jest odwracalną, gdyż część jonów łączy

się ponownie na cząsteczki niezdysojowane. W stanie równowagi dynamicznej, która ustala się bardzo szybko, liczbą cząsteczek rozpadających się w jednostce czasu jonu równa ilości cząsteczek powstających w wyniku łączenia się jonów. Zgodnie z prawem działania mas stała równowagi  $K$  tej reakcji, wyraża się dla kwasów równaniem:

$$\frac{[H^+][a^-]}{[Ha]} = K_k \quad /4/$$

a dla zasady:

$$\frac{[k^+][OH^-]}{[kOH]} = K_z \quad /5/$$

Stała dysocjacji najlepiej charakteryzuje elektrolit, gdyż nie zależy od stężenia, a zależy jedynie od temperatury i natury rozpuszczalnika. Równania /4/ i /5/ można również przedstawić jako funkcję stopnia dysocjacji:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad /6/$$

gdzie  $c$  jest ogólnym stężeniem elektrolitu. Równanie to stanowi matematyczne ujęcie tzw. prawa rozcieńczeń Ostwalda.

W oparciu o równania /1/ i /4/ ( $a^- = \alpha n_0$ ,  $Ha = (1 - \alpha) n_0$ ) otrzymuje się ogólną zależność między stałą dysocjacji  $pH$  i stopniem dysocjacji dla kwasów:

$$K_k = [H^+] \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad /7/$$

lub w postaci logarytmicznej:

$$pK_k = pH - \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad /8/$$

Analogicznie dla słabych zasad:

$$K_z = [\text{OH}^-] \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad /9/$$

a w postaci logarytmicznej:

$$\text{p}K_z = \text{pOH} - \log \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad /10/$$

Stała dysocjacji wyrażona przez stężenia jest wielkością stałą tylko w przybliżeniu, niezmienną wartość ma natomiast termodynamiczna stała dysocjacji wyrażona przez aktywność jonów i cząsteczek.

Pojęcie aktywności jonów w roztworze powstało w celu opisu układów rzeczywistych równaniami układów doskonałych. Aktywność jonów  $a_i$  z ich ułamkiem molowym  $x_i$  w roztworze związana jest równaniem:

$$x_i f_i = a_i \quad /11/$$

Ponieważ potencjał chemiczny  $\mu_i$  składnika "i" w roztworze doskonałym opisuje równanie:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \quad /12/$$

zaś potencjał chemiczny tego składnika w roztworze rzeczywistym  $\mu_r$  dany jest równaniem:

$$\mu_r = \mu_i^0 + RT \ln x_i f_i \quad /13/$$

zatem definicją współczynnika aktywności jest wyrażenie:

$$\mu_r - \mu_i = RT \ln f_i \quad /14/$$



Współczynnik aktywności jest więc miarą odchylenia właściwości roztworu rzeczywistego od właściwości roztworu doskonałego.

Potencjały chemiczne cząstek biorących udział w reakcji dysocjacji /2/ można wyrazić zależnościami:

$$\mu_{\text{Ha}} = \mu_{\text{Ha}}^{\circ} + RT \ln x_{\text{Ha}} f_{\text{Ha}} \quad /15/$$

$$\mu_{\text{H}^+} = \mu_{\text{H}^+}^{\circ} + RT \ln x_{\text{H}^+} f_{\text{H}^+} \quad /16/$$

$$\mu_{\text{a}^-} = \mu_{\text{a}^-}^{\circ} + RT \ln x_{\text{a}^-} f_{\text{a}^-} \quad /17/$$

Warunkiem równowagi termodynamicznej reakcji jest aby suma ich potencjałów chemicznych była równa zeru:

$$\sum \nu_i \mu_i = 0 \quad /18/$$

/gdzie  $\nu_i$  jest współczynnikiem stechiometrii dodatnim dla produktów a ujemnym dla substratów/.

Wtedy stałą równowagi reakcji definiuje się jako sumę standardowych potencjałów chemicznych:

$$-\sum \nu_i \mu_i^{\circ} = RT \ln K_k \quad /19/$$

i przyjmuje ona następującą postać:

$$K_k = \frac{x_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{H}^+} \cdot x_{\text{a}^-} \cdot f_{\text{a}^-}}{x_{\text{Ha}} \cdot f_{\text{Ha}}} \quad /20/$$

Wprowadzając oznaczenie:

$$a_i = \{i\} = x_i f_i \quad /21/$$

otrzymamy wyrażenie na termodynamiczną stałą dysocjacji sła-



bych kwasów:

$$K_k = \frac{\{H^+\} \{a^-\}}{\{Ha\}} \quad /22/$$

Analogicznie dla słabych zasad termodynamiczna stała dysocjacji ma postać:

$$K_z = \frac{x_{K^+} \cdot f_{K^+} \cdot x_{OH^-} \cdot f_{OH^-}}{x_{Ha} \cdot f_{Ha}} \quad /23/$$

lub

$$K_z = \frac{\{K^+\} \{OH^-\}}{\{KOH\}} \quad /24/$$

### 1.2. Dysocjacja polielektrolitów.

Polielektrolity organiczne posiadając duże zagęszczenie dysocjujących grup na jednostkę powierzchni stanowią pośrednie ogniwo między elektrolitami prostymi a dysocjującymi grupami hydroksylowymi na powierzchniach tlenkowych. Z tego powodu w bardzo ogólnym zarysie przedstawiono niżej metody wyznaczania stałych dysocjacji polielektrolitów.

Polielektrolity, wielkocząsteczkowe związki organiczne, posiadają grupy funkcyjne o właściwościach kwasowo-zasadowych<sup>ci</sup> [35]. Stwierdzono, że stężeniowa stała dysocjacji polielektrolitów wykazuje dużą zależność od pH roztworu. Zmusiło to badaczy do uwzględnienia dodatko członu ujmującego wpływ pola elektrostatycznego, wywołanego ładunkiem elektrycznym cząstek, na dysocjację grup funkcyjnych. Przyjęto ogólne równanie

opisujące zależność stałej dysocjacji od pH roztworu [21]:

$$\text{pH} = \text{pK} - \log \frac{1-\alpha}{\alpha} + \frac{0.4343}{kT} \left( \frac{\partial G_e}{\partial n_{\pm}} \right)_{\kappa} \quad /25/$$

gdzie:  $G_e$  - jest potencjałem termodynamicznym oddziaływań elektrostatycznych wynikającym z jonizacji grup funkcyjnych

$n_{\pm}$  - ilość grup zjonizowanych

$\kappa$  - odwrotność promienia Debye'a.

Rozwiązanie funkcji  $\left( \frac{\partial G_e}{\partial n} \right)_{\kappa}$  zależy od rodzaju i budowy dysocjujących cząsteczek. Najczęściej uzależnia się ją od stałych fizykochemicznych polielektrolitu /długość łańcucha, długość łańcucha w stanie zjonizowanym, liczba monomerów w łańcuchu itp./ oraz rozpuszczalnika /stałe dielektryczne, lepkość itp./ [28], [22]. W innych pracach funkcję tę przybliżyła się potencjałem elektrokinetycznym dzeta [23]:

$$\left( \frac{\partial G_e}{\partial n} \right)_{\kappa} = e \cdot \zeta \quad /26/$$

Dla żeli polielektrolitów uwzględnia się dodatkowo różnicę aktywności anionów w żelu i w głębi roztworu [30].

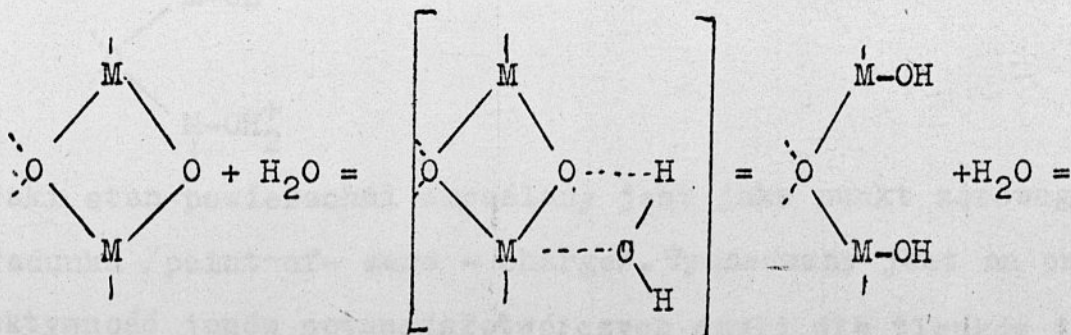
Kern [25] oraz Katchalsky i Spitnik [24] stwierdzili, że krzywą miareczkową polimerów - kwasów można opisać empirycznym równaniem używając dwóch stałych A i B.

$$\text{pH} = B - A \log \frac{1-\alpha}{\alpha} \quad /27/$$

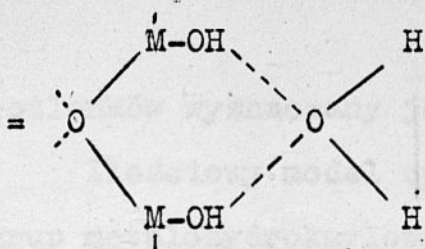
Na podstawie innych prac dotyczących własności kwasowo-zasadowych polielektrolitów można stwierdzić, że stała dysocjacji polielektrolitów o małej i średniej masie cząsteczkowej różnią się nieznacznie od stałej jego monomeru /około 0,2 jednostki, np. [6], [23], zaś dla żeli polielektrolitów różnice te są większe i wynoszą około 2 jednostki /np. [30] /.

### 1.3. Dysocjacja powierzchniowych grup metalohydroksylo- wych tlenków.

Dowolny tlenek lub wodorotlenek metalu w zależności od swojej historii ma na swojej powierzchni jony metalu nie w pełni koordynowane. Przy dostępie wody lub pary wodnej cząsteczki wody adsorbują się na powierzchni ciała stałego. Wykazano eksperymentalnie, że powstający na powierzchni tlenków tzw. krystalohydrat składa się z jonów metali i przylegających do nich grup wodorotlenowych [11]. Na tak utworzonej powierzchni adsorbują się dalsze cząsteczki wody w ilości jedna cząsteczka wody na dwie powierzchniowe grupy wodorotlenowe [31]. Proces uwadniania się powierzchni tlenku można przedstawić reakcjami:

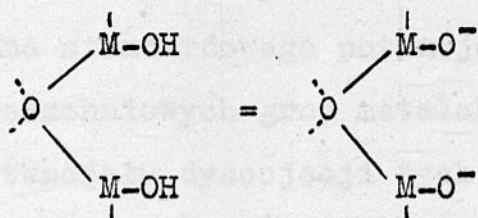




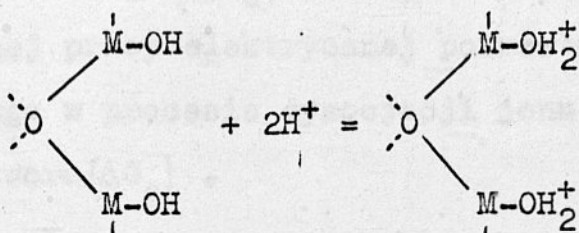


/28/

Grupy powierzchniowe - MOH mają charakter amfoteryczny i ulegają dysocjacji kwasowo-zasadowej. Proces tworzenia się ładunku na powierzchni można przedstawić schematycznie:

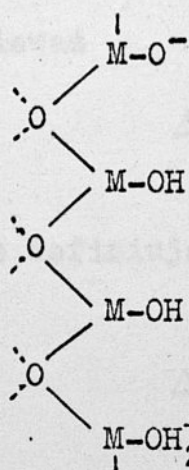


/29/



/30/

W pewnych warunkach na powierzchni tlenku może wystąpić takie samo stężenie grup naładowanych ujemnie i dodatnio:



/31/

Taki stan powierzchni określany jest jako punkt zerowego ładunku /point-of-zero-charge/. Wyznaczany jest on przez aktywność jonów potencjałotwórczych czyli dla tlenków i wodo-

rotlenków wyznaczany jest na skali jonów wodorowych.

Ilościowy model opisujący dysocjację powierzchniowych grup metalohydroksylowych znajdujących się na powierzchni tlenków i wodorotlenków metali w oparciu o osiągnięcia chemii polielektrolitów przedstawili Schindler i Gamjäger [36].

W modelu tym cząstki tlenków i wodorotlenków traktowane są jako makromolekuły z dużą ilością powierzchniowych grup -MOH. Zmiana standardowego potencjału termodynamicznego dysocjacji powierzchniowych grup metalohydroksylowych ( $\Delta G_d^0$ ) składa się z potencjału dysocjacji tych grup na granicy faz ciało stałe - roztwór ( $\Delta G_d$ ) oraz zmiany potencjału termodynamicznego równej pracy elektrycznej potrzebnej do przesunięcia powstającego w procesie dysocjacji jonu z miejsca dysocjacji w głąb roztworu ( $\Delta G_e$ ).

$$\Delta G_d^0 = \Delta G_d + \Delta G_e \quad /33/$$

Ponieważ

$$\Delta G_d^0 = - RT \ln K_i^S \quad /34/$$

oraz definiując

$$\Delta G_d = - RT \ln K^S \quad /35/$$

$$i \quad \Delta G_e = z_i F \psi_0 \quad /36/$$

autorzy ci ostatecznie otrzymali zależność :

$$K^S = K_i^S \exp \left/ \frac{z_i F \psi_0}{RT} \right/ \quad /37/$$

gdzie  $K^S$  jest pozorną powierzchniową stałą dysocjacji grup metalohydroksylowych / microscopic equilibrium constant/ , zaś  $K_i^S$  termodynamiczną stałą dysocjacji / intrinsic equilibrium constant/. Zatem wyznaczenie termodynamicznej stałej powierzchniowej wymaga znajomości pozornej stałej dysocjacji  $K^S$  / określanej metodą miareczkowania potencjometrycznego/ oraz potencjału powierzchniowego  $\psi_0$ .

W celu wyznaczenia stałych dysocjacji dla powierzchni porowatego szkła Altug i Hair [5] zastosowali metodę wymiany jonowej. Stwierdzili oni, że na powierzchni porowatego szkła występują dwa rodzaje grup silanowych a wartości kwasowych powierzchniowych stałych dysocjacji tych grup wynoszą około 5,1 i około 7. Stałe odczytano przy  $\alpha=0,5$ . W obliczeniach nie uwzględniano potencjału powierzchniowego. Maksymalne stężenie grup -MOH określano na podstawie " punktu przebiecia kolumny". W podobnych badaniach warunków wymiany jonowej 20 różnych jonów metali z grupami silanowymi silikażelu oszacowano, że kwasowe stałe dysocjacji grup -SiOH zawarte są w przedziale 6-8 [3].



Przy obliczeniach założono, że maksymalne stężenie grup  $-SiOH$  wynosi 7,85 grupy na  $\mu m^2$ .

Próby wyznaczenia powierzchniowych stałych dysocjacji w oparciu o miareczkowanie potencjometryczne i potencjały powierzchniowe przeprowadzili Atkinson, Posner i Quirk [7]. Określili oni powierzchniowe stałe dysocjacji dla tlenków żelaza. Przy obliczeniach założyli, że stężenie jonów  $H^+$  na powierzchni jest równe stężeniu przeciwjonów w warstwie podwójnej od strony roztworu /  $\Theta_{H^+} = \Theta_{Cl^-}$  / oraz, że różnica potencjałów między nimi jest liniową funkcją nadmiaru powierzchniowego jonów potencjałotwórczych /  $\Psi_{H^+} - \Psi_{Cl^-} = \text{Funkcja liniowa } \sqrt{H^+}$  /. W założeniu tym zawarto również współczynniki aktywności jonów powierzchniowych i w warstwie podwójnej. Z braku całkowitej liczby grup  $-OH$  na jednostce powierzchni wyznaczone stałe dysocjacji mają wymiar  $g/\mu mol$  i wynoszą  $K_i^S = 0,011 - 0,047$  dla dysocjacji kwasowej i  $K_i^S = 0,020 - 0,054$  dla zasadowej. Zastosowanie równań Gouy-Chapmana do wyznaczenia stałych autorzy uznali za mało dokładne.

Osobną grupę stanowią prace, w których termodynamiczne stałe dysocjacji wyznacza się przez ekstrapolację pozornych stałych dysocjacji do  $\alpha = 0$ . W niektórych przypadkach, szczególnie przy dużych siłach jonowych roztworu, zależność  $pK^S = f(\alpha)$

daje się w dużych zakresach pomiarowych przybliżyć linią prostą i wtedy ekstrapolacja do  $\alpha = 0$  nie jest trudnym zadaniem [19]. W innych przypadkach, gdy zależność tę nie można przybliżyć równaniem linii prostej wyznaczenie stałej powierzchniowej jest trudniejsze [37].

Zupełnie odmienną metodę wyznaczania powierzchniowych stałych dysocjacji przedstawili Hair i Hertl [18]. Autorzy ci przez spektroskopowe pomiary przesunięć częstotliwości wiązań kwasowych grup -OH z zasadowymi cząsteczkami rozpuszczalnika określili, że kwasowe stałe dysocjacji dla MgO, BeO i SiO<sub>2</sub> wynoszą odpowiednio 15,5±0,4 , 8,8±0,6 , 7,1±0,5 .

Zestawienie dotychczas opublikowanych stałych powierzchniowych przedstawiono w tabeli 1.

Ponieważ w pracy własnej powierzchniowe stałe dysocjacji określane będą za pomocą równań elektrycznej warstwy podwójnej i izoterm adsorpcji w dalszej części pracy podano postawy teoretyczne tych równań.



TABELA 1. Powierzchniowe stałe dysocjacji tlenków.

Grupy powierzchniowe	Faza stała	Roztwór elektrolitu	$pK_{iz}^s$ $\alpha \rightarrow 0$	$pK_{ik}^s$ $\alpha \rightarrow 0$	Źródło
-AlOH	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1M NaNO <sub>3</sub>	6,51	8,43	[36]
-AlOH	$\gamma$ -Al(OH) <sub>3</sub>	3M NaClO <sub>4</sub>	6,9	9,5	[36]
-SiOH	SiO <sub>2</sub> /żel/	0,1M NaCCO <sub>4</sub> 0,5M NaCCO <sub>4</sub> 1,0M NaCCO <sub>4</sub>		6,8 7,2 7,2	[37],[36] [36] [36]
-TiOH	TiO <sub>2</sub> /anataz/	3M NaClO <sub>4</sub>	4,98	7,80	[36]
-MnOH	Mn <sub>7</sub> O <sub>13</sub> ·H <sub>2</sub> O	0,1M NaNO <sub>3</sub>		6,8	[36]
-Al OH	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1M NaClO <sub>4</sub>	7,2	9,5	[19]
-SiOH	szkło porowate			5,1 7 ( $pK_{ik}^s=9,5$ )	[5]
-SiOH	silikażel			6-8 ( $pK_k^s$ )	[13]
-SiOH	SiO <sub>2</sub>			* 7,1±0,5	[18]
-MgOH	MgO			* 15,5±0,4	[18]
-BeOH	BeO			* 8,8±0,6	[18]

\* Stałe określone spektroskopowo.



## 2. TEORIE ELEKTRYCZNEJ WARSTWY PODWÓJNEJ [20]

Na granicy dwóch stykających się ze sobą faz powstaje różnica potencjałów elektrycznych wywołana obecnością ładunku elektrycznego. Elektryczna warstwa podwójna powstaje z elektronów lub jonów związanych za pomocą sił elektrycznych lub adsorpcyjnych. Pojęcie warstwy podwójnej na granicy faz metal - roztwór pochodzi od Quinckiego i Helmholtza, którzy po raz pierwszy przyjęli, że składa się ona z dwóch warstw ładunków znajdujących się w metalu i w roztworze. W ujęciu tych autorów elektryczna warstwa podwójna tworzy kondensator płaski, którego okładki stanowią okładka metalu oraz warstwa jonów znajdująca się w pobliżu powierzchni metalu utrzymywana przez siły elektrostatyczne.

W rzeczywistości budowa warstwy podwójnej jest bardziej złożona. Część jonów kompensujących ładunek powierzchniowy okładki stałej tworzy warstwę dyfuzyjną, w której stężenie jonów maleje ze wzrostem odległości od powierzchni. Całkowity spadek potencjału składa się <sup>zatem</sup> z dwóch składowych, z których jedna leży w warstwie zwartej, druga zaś w warstwie dyfuzyjnej.

### 2.1. Teoria Gouy-Chapmana [20]

Jest to pierwsza ilościowa teoria opisująca elektryczną warstwę podwójną, którą opracowali niezależnie Gouy i Chapman. Teoria ta opiera się na następujących założeniach:

- 1/ Elektryczna warstwa podwójna składa się z ładunków występujących na powierzchni metalu oraz równoważnej ilości jonów znaku przeciwnego rozmieszczonych w roztworze.
- 2/ Ładunki elektryczne są punktowe.
- 3/ Rozpuszczalnik jest ośrodkiem ciągłym, którego wpływ na warstwę podwójną określa jego stała dielektryczna.
- 4/ Stała dielektryczna nie zależy od natężenia pola elektrycznego i zachowuje stałą wartość w całej warstwie dyfuzyjnej.
- 5/ Oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy ładunkami opisuje równanie Poissona:

$$\Delta\psi = - \frac{4\pi S}{D} \quad /38/$$

gdzie:  $\psi$  oznacza potencjał w warstwie podwójnej, którego wielkość zmienia się od powierzchni elektrody do zera wewnątrz roztworu,  $\Delta$  - operator Laplace'a.

- 6/ Rozkład jonów w warstwie podwójnej podlega prawu Boltzmana:

$$/c_i/x = /c_i/ \exp \left[ - \frac{z_i e \psi}{kT} \right] \quad /39/$$

$/x$  - miejsce o potencjale  $\psi$  /

- 7/ Objętościowa gęstość ładunku  $\rho$  jest równa sumie algebraicznej ładunków znajdujących się w jednostce objętości

$$\rho = \sum z_i e c_i \quad /40/$$

- 8/ Powierzchnia metalu jest płaska i gęstość ładunku w roztworze zmienia się tylko wzdłuż osi  $x$ .



Po rozwiązaniu szeregu równań /szczegółowe wyprowadzenie można znaleźć w wielu podręcznikach np. [20], [26], [40] / otrzymuje się równanie opisujące zależność między ładunkiem powierzchniowym a odpowiadającym im potencjałom powierzchniowym:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2DkT}{\pi}} c \sinh \frac{ze\psi_0}{2kT} \quad /41/$$

Pomiary Frumkina, który porównywał doświadczalne krzywe elektrokapilarne z krzywymi wynikającymi z teorii Gouy-Chapmana /w kombinacji z równaniem Lippmana/ wykazały, że zgodność teorii z doświadczeniem jest niezadawalająca. Podobne porównanie pomiarowych wartości pojemności warstwy podwójnej z teoretycznymi wynikającymi z teorii Gouy-Chapmana /równanie  $\sigma = f/\psi_0$ / zróżniczkowane względem  $\psi_0$  i wyznaczenie pojemności odniesionej dla  $\psi_0 = 0$  / dla niektórych metali wykonał Grahame. Stwierdził on, że model Gouy-Chapmana zbliża się do rzeczywistego dopiero w roztworach bardzo rozcieńczonych, gdzie prawie cała warstwa podwójna posiada budowę dyfuzyjną.

Zależność między potencjałem powierzchniowym a ładunkiem powierzchniowym policzona dla różnych sił jonowych roztworu w oparciu o teorię Gouy-Chapmana przedstawiono w załączniku II.



## 2.2. Teoria Sterna [20], [26]

Teoria przedstawiona przez Sterna zakłada, że elektryczna warstwa od strony roztworu składa się z dwóch części: warstwy zwartej /zwanej również warstwą Helmholtza, Sterna, wewnętrzną, adsorpcyjną/ i dyfuzyjnej warstwy Gouy-Chapmana. Warstwa zwarta zaczyna się od powierzchni metalu a kończy zewnętrzną płaszczyzną Helmholtza. Odległość płaszczyzny Helmholtza od powierzchni metalu zależy od wymiarów jonów tworzących warstwę zwartą. Warstwa dyfuzyjna zaczyna się od zewnętrznej płaszczyzny Helmholtza i sięga w głąb roztworu. Całkowity spadek potencjału  $\psi_0$  między metalem a roztworem wywołany obecnością warstwy podwójnej jest równy sumie spadków potencjału w wewnętrznej części warstwy podwójnej  $\psi_w$  oraz części dyfuzyjnej  $\psi_d$ :

$$\psi_0 = \psi_w + \psi_d \quad /42/$$

Analogicznie całkowity ładunek elektryczny równoważący ładunek powierzchniowy na metalu jest sumą ładunków w warstwie wewnętrznej  $\sigma_w$  i warstwie dyfuzyjnej  $\sigma_d$ :

$$\sigma = \sigma_w + \sigma_d \quad /43/$$

Przez wprowadzenie pojęcia części zwartej w warstwie podwójnej powstała możliwość uwzględniania specyficznej adsorpcji jonów na powierzchni metali. Warstwa adsorpcyjna utrzymywana jest na powierzchni siłami chemisorpcji.

Do obliczania ładunku w warstwie zaadsorbowanych jonów Stern zaproponował równanie:

$$\sigma_w = z_i e n_{\max}^a \left( \frac{1}{1 + \frac{1}{x_i} \exp \frac{\Delta G_+^0}{RT}} - \frac{1}{1 + \frac{1}{x_i} \exp \frac{\Delta G_-^0}{RT}} \right) \quad /44/$$

Uwzględniając, że:

$$\frac{n_{\pm}^a}{n_{\max}^a} = \theta \quad /45/$$

oraz

$$\sigma_w = z_i e / n_+^a - n_-^a / \quad /46/$$

równanie /44/ przyjmuje postać / przy  $n_-^a \gg n_+^a$  / :

$$-\Delta G_-^0 = -\Delta G_a^0 = RT \ln \left( \frac{\theta}{1-\theta} \cdot \frac{1}{x_i} \right) \quad /47/$$

Równanie to jest izotermą określającą energię adsorpcji cząstek lub jonów z roztworu na powierzchni ciała stałego. Jak wykazał Jakuszewski [20] równanie to powstało z klasycznej izotermy Langmuira dla adsorpcji obojętnych cząsteczek z fazy gazowej przez zastąpienie wyrażenia  $\frac{p}{P_0}$  opisującego ciśnienie /  $P_0 = 1 \text{ atm}$ ,  $\theta = 0,5$  stan odniesienia /podstawowy// ułamkiem molowym cząstki adsorbowanej w roztworze.

Ładunek warstwy dyfuzyjnej można określić za pomocą równań teorii Gouy-Chpmana.



Sprawdzanie teorii Sterna przez różnych autorów doprowadziła do wyznaczenia szeregu często dowolnych poprawek, bez których teoria Sterna daje wyniki sprzeczne z doświadczeniem.

Jest to oczywiste, gdy weźmie się pod uwagę, że równanie /47/ jest w istocie pozorną stałą dysocjacji  $\Delta G_a = RT \ln K$ , której zmienność powodowana jest zmianą ładunku powierzchniowego i wynikającej z adsorpcji naładowanych cząstek/jonów. Zmienność  $\Delta G_a$  nie jest zaś uwzględniona w równaniu Sterna /47/.

### 2.3. Teoria Freisego [14]

Wpływ objętości własnej jonów na funkcję rozkładu jonów w elektrycznej warstwie podwójnej uwzględnił Freise [14]. W oparciu o statystyczne równanie Schögl'a zaproponował on następującą funkcję rozdziału:

$$\frac{x_{\pm} (1 - 2x_{\infty}) \frac{v_{\pm}}{v_0}}{x_{\infty} (1 - x_{+} - x_{-}) \frac{v_{\pm}}{v_0}} = \exp \left/ -\frac{F\psi z_i}{RT} \right/ \quad /48/$$

gdzie:  $x_{+}$  - ułamek molowy kationu w warstwie podwójnej w punkcie o potencjale  $\psi$ ,  
 $x_{-}$  - ułamek molowy anionu,  
 $x_{\infty}$  - ułamek molowy dla obu rodzajów jonów w głębi roztworu,



- $v_+$  - objętość zhydratyzowanego kationu,
- $v_-$  - objętość zhydratyzowanego anionu,
- $v_0$  - objętość cząsteczki rozpuszczalnika
- $\Psi$  - potencjał w danej odległości od powierzchni.

Równanie to zakłada odpychanie się jonów jednoimiennych oraz nie nakładanie się sfer hydratacyjnych jonów o znakach przeciwnych. Rozkład stężenia jonów zależy od stosunku objętości zhydratyzowanych jonów do objętości cząsteczek rozpuszczalnika  $/v_0/$ .

Funkcja rozkładu Freisego jest podobna do funkcji Eigena i Wicka [41] a staje się z nią identyczna, gdy objętość zhydratyzowanego jonu i cząsteczki rozpuszczalnika są sobie równe. /Funkcję Eigena-Wicka przedstawia równanie 70/.

Ze względu na wykładniczy charakter funkcji rozkładu Freise w swojej pracy przy wyprowadzaniu zależności między potencjałem a ładunkiem powierzchniowym ograniczył się do przypadku równań liniowych i kwadratowych tzn. gdy objętość jonów i kationów jest taka sama a objętość uwodnionego jonu jest 1, 2, 1/2 razy większa od objętości cząsteczki rozpuszczalnika. Zależności te są następujące:

1/ dla  $v_i = v_0$   $/x_{\pm} = v_0 c_{\pm}/$

$$\sigma = \sqrt{\frac{RT D}{2 \pi v_0}} \sqrt{\ln/1 + 4v_0 c_{\infty} \sinh^2 \frac{F \Psi_0}{2RT}} \quad /49/$$

2/ dla  $v_i = \frac{v_0}{2}$

$$\sigma = \frac{2D}{4\pi} \sqrt{\frac{4\pi RT}{D v_0}} \left( \operatorname{arc\,sinh} \sqrt{\cosh \frac{F \psi_0}{RT}} - \operatorname{arc\,sinh} \Gamma \right) / 50/$$

gdzie

$$x_{\pm} = \frac{v_0 c_{\pm}}{1 + \frac{v_0}{2} / c_{\pm} - c_{\pm}}$$

$$\Gamma = \frac{x_{\infty}}{1 - 2 x_{\infty}}$$

3/ dla  $v_i = 2v_0$

$$\sigma = \frac{D}{4\pi} \sqrt{\frac{8\pi RT}{D v_0}} \sqrt{\ln \frac{\cosh \frac{F \psi_0}{RT} (\sqrt{\Gamma + 2} - \sqrt{\Gamma'})}{\sqrt{\Gamma + 2 \cosh \frac{F \psi_0}{RT}} - \sqrt{\Gamma'}}} / 51/$$

gdzie:

$$x_{\pm} = \frac{v_0 \cdot c_{\pm}}{1 - v_0 / c_{\pm} - c_{\pm}}$$

$$\Gamma = \frac{\sqrt{1 - 2 x_{\infty}}^2}{4 x_{\infty}}$$

Graficzne rozwiązanie funkcji Freisego przedstawiono w załączniku II.

#### 2.4. Teoria Grahame'a [17]

Próbe uwzględnienia w równaniach opisujących dyfuzyjną warstwę podwójną zmiany stałej dielektrycznej od pola elektrycznego wywołanego ładunkiem elektrycznym podjął Grahame. Grahame oparł się na pomiarach Malscha, który badał zmienność stałej dielektrycznej /D/ różnych cieczy w zależności od na-



tężenia pola elektrycznego /E/ i podał ogólną zależność:

$$D = \frac{a}{1 + \sqrt{\frac{b}{m}} E^2 / m} + C \quad /52/$$

W równaniu tym graniczną wartość stałej dielektrycznej (C) dla wody jako cieczy niepolarniej przy zerowym natężeniu pola elektrycznego Grahame przyjął za Debye i Weebem jako równą 3 /lub w jednostkach praktycznych  $3,34 \cdot 10^{-10} \text{ CV}^{-1} \text{ m}^{-1}$ /  
Stała a definiowana jest jako

$$a = D_{E=0} - C \quad /53/$$

Stała b wyznaczona eksperymentalnie przez Malscha wynosi  $1,2 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2/\text{V}^2$ . Parametr m charakteryzuje zmienność stałej dielektrycznej od  $D_{E=0}$  do wartości C.

Równanie opisujące zmienność potencjału w dyfuzyjnej części warstwy podwójnej po uwzględnieniu zmienności stałej dielektrycznej będzie zależeć od przyjętego parametru m. Dla  $m=1/2$  Grahame podał zależności:

$$\frac{a}{b} \sqrt{2bE^2 + 1}^{1/2} - \frac{a}{b} + CE^2 = \frac{32\pi kT n_i}{D_0} \sinh^2 \frac{zF\psi}{2kT} \quad /54/$$

oraz

$$\sigma_d = \frac{D_{E=0}}{4\pi} \frac{a}{\sqrt{2b/1/2}} \ln \sqrt{E/2b/1/2 + \sqrt{2bE^2 + 1/1/2}} + CE^2 \quad /55/$$

Rozwiązanie tych równań daje zależność potencjału od ładunku powierzchniowego.



Przyjmując parametr  $m = 1/2$  zależność między stałą dielektryczną a polem elektrycznym jest bardzo zbliżone do zależności podanej przez Booth'a [8]. Dla  $m = 0$  /stała dielektryczna nie zależy od pola elektrycznego/ otrzymuje się równanie Gouy-Chapmana.

### 2.5. Teoria Brodowskiego i Strehlowa. [9], [20]

W teorii tej podjęto próbę uwzględnienia wpływu objętości własnej jonów oraz zmian stałej dielektrycznej na potencjał i ładunek powierzchniowy w dyfuzyjnej warstwie podwójnej.

W celu uwzględnienia zależności stałej dielektrycznej  $D$  od natężenia pola elektrycznego  $E$ , wywołanego obecnością ładunku powierzchniowego wprowadza się indukcję elektryczną  $DE$ .

Różniczkując tę wielkość względem odległości  $x$  otrzymamy:

$$\frac{d(DE)}{dx} = D \frac{dE}{dx} + E \frac{dD}{dx} = \frac{dE}{dx} (D + E \frac{dD}{dE}) \quad /56/$$

Natężenie pola jest pochodną potencjału  $\Psi$  względem odległości  $x$ :

$$E = - \frac{d\Psi}{dx} \quad /57/$$

i

$$\frac{dE}{dx} = - \frac{d^2\Psi}{dx^2} \quad /58/$$

Gdy w równaniu Poissona:

$$\Delta = - \frac{4\pi\epsilon}{D} = \frac{d^2\psi}{dx^2} \quad /59/$$

(gdzie  $\epsilon$  - jest gęstością objętościową ładunku)  
uwzględnić efektywną stałą dielektryczną, której zmienność opisuje równanie:

$$D_{ef} = D + E \frac{dD}{dE} \quad /60/$$

otrzymuje się zależność:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = - \frac{4\pi\epsilon}{D_{ef}} \quad /61/$$

Rozwiązując powyższe równanie można otrzymać:

$$/ED + E^2 \frac{dD}{dE} / dE = - 4\pi\epsilon d\psi \quad /62/$$

które należy scałkować w granicach od  $x = \infty$ ,  $E = 0$   
 $\psi = 0$  do  $x = 0$ ,  $E = E_0$ ,  $\psi = \psi_0$  :

$$\int_0^{E_0} /ED + E^2 \frac{dD}{dE} / dE = - 4 \int_0^{\psi_0} \epsilon d\psi. \quad /63/$$

Równanie/63/można zapisać w postaci dwóch funkcji:

$$G/E_0 / = D_0 E_0^2 - \int_0^{E_0} D E dE \quad /64/$$

oraz

$$H/\psi_0 / = - 4\pi \int_0^{\psi_0} \epsilon d\psi \quad /65/$$

a/ Rozwiązanie funkcji G/E<sub>0</sub>/

Brodowski i Strehlow w oparciu o wzór wyprowadzony przez Bootha na podstawie teorii Onsagera-Kirwooda [ 8 ]:

$$D = n_{\infty}^2 + \frac{3a'}{b'E} / \text{cth}(b'E) - \frac{1}{b'E} / \quad /66/$$

gdzie:  $a' = D_{/E=0/} - n^2$  /67/

$$b' = \frac{73/n^2 + 2/\mu}{6 kT} \quad /68/$$

$D_{/E=0/}$  - stała dielektryczna roztworu w nieobecności pola elektrycznego  $77,9 \times 10^{-10} \text{ C} \cdot \text{V}^{-1} \text{ m}^{-1}$  dla wody zawierającej 1 kmol na  $\text{m}^3$  elektrolitu inertnego typu 1-1.

$n^2$  - kwadrat bezwzględnego współczynnika załamania światła dla wody dla nieskończonej długości fali,  $1,33^2 \times 10^{-10} \text{ C} \cdot \text{V}^{-1} \text{ m}^{-1}$ .

$\mu$  - moment dipolowy wody w stanie pary  $7,0 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$

po scałkowaniu zależności /64/ otrzymali równanie:

$$G = \frac{n_{\infty}^2}{2} E_0^2 + \frac{3a'}{b'^2} \left[ b'E_0 / \text{cth}(b'E_0) - \frac{1}{b'E_0} / + \ln /b'E_0/ - \ln \sin h /b'E_0/ \right] \quad /69/$$

b/ Rozwiązanie funkcji H/ψ<sub>0</sub>/

Dla rozwiązania tej funkcji Brodowski i Strehlow oparli się na zależności podanej przez Wickiego i Eigena [41] :



$$\frac{c_{\pm}}{\frac{1}{v} - c_{\pm}} = \frac{c}{\frac{1}{v} - c} \exp \left[ \mp \frac{e \psi_0}{kT} \right] \quad /70/$$

gdzie:  $c$  - stężenie elektrolitu,  $m^{-3}$  /w roztworze/  
 $c_{\pm}$  - stężenie kationu lub anionu,  $m^{-3}$  /w warstwie dyfuzyjnej/  
 fuzyjnej/

$v = 4/3 r^3$  - objętość hydratowanego jonu,  $m^3$ .

Równanie to opisuje zmianę stężenia kationu lub anionu w warstwie dyfuzyjnej przy założeniu całkowitego przenikania się warstw hydratacyjnych jonów przeciwnego znaku w zależności od potencjału powierzchniowego.

Po scałkowaniu równania /65/ z uwzględnieniem równania /70/ i ogólnej zależności:

$$\varrho = e / c_+ - c_- / \quad /71/$$

gdzie:  $\varrho$  - objętościowa gęstość ładunku,  $C \cdot m^{-3}$ ,

$e$  - ładunek elementarny,  $1,6 \times 10^{-19} C$ ,

twórcy teorii otrzymali wyrażenie na funkcję  $H / \psi_0 /$ :

$$H = \frac{4\pi kT}{v} \ln \left[ 1 + \frac{2cv}{1-cv} \cosh \frac{e\psi_0}{kT} - 1 \right] \quad /72/$$

W przypadku przyjęcia boltzmanowskiego rozkładu jonów w warstwie dyfuzyjnej równanie /72/ upraszcza się do postaci:

$$H = 8 kT c / \cosh \frac{e\psi_0}{kT} - 1 / \quad /74/$$

c/ Obliczanie spadku potencjału w warstwie dyfuzyjnej jako funkcji gęstości ładunku powierzchniowego.

Rozwiązanie dokonuje się na drodze graficznej. Sporządza się wykresy funkcji  $H=H / \Psi_0 /$ ,  $G=G/E_0 /$  oraz  $\mathcal{G} = \mathcal{G} / E_0 /$ . Wielkości ładunku powierzchniowego wylicza się z równania:

$$4\pi\mathcal{G} = E_0 D_{E=0} \quad /75/$$

które w kombinacji z równaniem /66/ daje:

$$\mathcal{G} = \frac{E_0 n_\infty^2}{4\pi} + \frac{3a'}{4\pi b'} / \operatorname{cth} b'E_0 - \frac{1}{b'E_0} / \quad /76/$$

gdzie  $\mathcal{G}$  jest ładunkiem powierzchniowym,  $C \cdot m^{-2}$ .

Zależność między ładunkiem powierzchniowym a potencjałem powierzchniowym wg tej teorii przedstawiono w załączniku II.

### 3. IZOTERMY ADSORPCJI [1] [20]

Izoterma adsorpcji nazywa się zwykle zależność stężenia powierzchniowego substancji zaadsorbowanej od jej stężenia w fazie ciekłej lub gazowej w stałej temperaturze. Wyznaczenie izotermy adsorpcji sprowadza się do porównania danych pomiarowych z odpowiednim równaniem izotermy. Izotermy opisują zarówno procesy adsorpcji fizycznej jak i chemisorpcji.

Najlepiej znaną ze wszystkich jest izoterma adsorpcji Langmuira. Wynika to z prostej formy równania oraz faktu, że izoterma ta posiada swój sens fizyczny. Wyznaczone dla



wielu układów eksperymentalne izotermy wykazały małą zgodność z izotermą teoretyczną. Z tych powodów równanie Langmuira stało się punktem wyjścia dla szczegółowych opracowań oraz poszukiwań nowych, bardziej precyzyjnych izoterm. Zasadniczymi założeniami izotermy Langmuira są:

- 1/ stała energia adsorpcji, którą warunkuje równocześnie położenie i brak wzajemnego oddziaływania między cząsteczkami adsorbowanymi,
- 2/ adsorpcja następuje w zlokalizowanych położeniach tzn. brak ruchu translacyjnego cząsteczek adsorbowanych w płaszczyźnie powierzchni,
- 3/ maksymalnie możliwa adsorpcja odpowiada kompletnej warstwie monomolekularnej,
- 4/ stałość ładunku powierzchniowego.

Równanie izotermy Langmuira może być wyprowadzone wieloma sposobami w oparciu o równania: kinetyczne, termodynamiczne, termodynamiki statystycznej oraz w oparciu o prawo działania mas.

Podana przez Langmuira izoterma adsorpcji została wyprowadzona dla adsorpcji cząste<sup>czek</sup> z fazy gazowej w oparciu o kinetyczne zależności tzn. o równowagową szybkość parowania i kondensacji i ma ogólną postać:

$$P = \frac{\theta}{1 - \theta} \cdot b_0$$

/77/



gdzie:  $\theta$  - stopień pokrycia powierzchni cząsteczkami adsorbowanymi,

$P$  - ciśnienie w fazie gazowej cząsteczek adsorbowanych,

$b_0$  - wartość stała, zależna od temperatury.

Przyjmując za stan podstawowy ciśnienie fazy gazowej równe jedności oraz  $\theta = 0,5$  otrzymuje się zależność między stałą  $b_0$  a standardową zmienną potencjału termodynamicznego adsorpcji  $\Delta G_a^0$  :

$$b_0 = \exp \left/ \frac{\Delta G_a^0}{RT} \right/ \quad /78/$$

Dla adsorpcji obojętnych cząsteczek z roztworu na powierzchni ciała stałego izoterma Langmuira ma postać:

$$\Delta G_a^0 = RT \ln \frac{1 - \theta}{\theta} \cdot a_i \quad /79/$$

gdzie  $a_i$  jest aktywnością w roztworze cząsteczek adsorbowanych.

W przypadku adsorpcji jonów z roztworu na powierzchni ciała stałego nie jest spełniane założenie o stałości ładunku powierzchniowego. Zmiana ładunku powierzchniowego prowadzi do zmian potencjału termodynamicznego adsorpcji.

Uwzględnienie zmian potencjału termodynamicznego adsorpcji wraz z ładunkiem powierzchniowym jest możliwe i stanowi rozwinięcie izotermy Langmuira przy jednoczesnym zachowaniu

jej fizycznego sensu. Dogodnym sposobem uwzględniania zmian potencjału termodynamicznego adsorpcji jest założenie określonej zależności między zmianą potencjału termodynamicznego adsorpcji a stopniem pokrycia powierzchni  $\theta$ . Wprowadzając do izotermy Langmuira równanie opisujące zmianę  $\Delta G_a$  wraz ze zmianą stopnia pokrycia adsorbowanymi jonami  $\theta$ :

$$\Delta G_a = \Delta G_a^0 / (1 - n \theta) \quad /80/$$

/gdzie  $\Delta G_a^0$  jest standardową zmianą potencjału termodynamicznego adsorpcji odniesioną do  $\theta = 0$ /

otrzymuje się izotermę Tiomkina [1] :

$$\log a_i + \log \frac{1 - \theta}{\theta} = - \frac{\Delta G_a^0 \cdot n}{2,303 RT} + \frac{\Delta G_a^0}{2,303 RT} \quad /81/$$
$$y = A \cdot \theta + B$$

która została przedstawiona w postaci równania liniowego. W równaniu tym współczynnik  $n$  reprezentuje oddziaływanie pomiędzy jonami zaadsorbowanymi na powierzchni.

Gdy  $n$  wynosi 0 izoterma Tiomkina przechodzi w izoterme Langmuira, która zakłada brak oddziaływań między zaadsorbowanymi cząstkami.  $n > 0$  oznacza występowanie sił przyciągania, zaś  $n < 0$  oznacza istnienie sił odpychania.

W literaturze znane są inne bardziej ogólne izotermy adsorpcji /Parsonsa, Frumkina, Freundlicha/, które podobnie jak izoterma Tiomkina przy określonych założeniach przechodzą w izoterme adsorpcji Langmuira.



## II. CZĘŚĆ BADAWCZA

### 1. CHARAKTERYSTYKA UKŁADU TLENEK - WODA

Próba opisanie zjawisk powierzchniowych na granicy fazy ciało stałe - woda związana jest z wieloma trudnościami wynikającymi z braku jednolitej nomenklatury, braku niektórych określeń oraz występowaniem sprzeczności w niektórych równaniach. Dlatego też dopiero po zdefiniowaniu układu i wyjaśnieniu kontrowersyjnych zagadnień przystąpiono do wyznaczenia powierzchniowych stałych dysocjacji oraz dyskusji wyników pomiarowych.

#### 1.1. Termodynamiczna definicja stałych powierzchniowych.

W dotychczasowej literaturze dotyczącej własności kwasowo-zasadowych tlenków brak termodynamicznej definicji powierzchniowych stałych dysocjacji. Istniejące definicje zawierają wiele nieścisłości /np. ułamek molowy dla jonów powierzchniowych przyjmuje się  $x_i = \frac{n_i}{n_{\max} - n_i}$  np. [38]/i wiele uproszczeń.

Wyrażenie na powierzchniową stałą dysocjacji grup metalohydroksylowych można wyprowadzić w oparciu o znane zależności termodynamiczne.

Stan odpowiednich cząstek w roztworze opisuje ekstenywna wielkość zwana potencjałem chemicznym  $\mu_i$ .

W przypadku cząstek posiadających ładunek elektryczny przejście cząstki przez granicę faz wymaga pokonania sił elektrostatycznych i dlatego ich potencjały zwane elektrochemicznymi /  $\bar{\mu}_i$  / należy zapisać jako sumę potencjału chemicznego i części elektrycznej:

$$\bar{\mu}_i = u_i + z_i F \Psi_i = \mu_i^{\text{standardowy}} + RT \ln a_i + z_i F \Psi_i \quad /82/$$

Definicja aktywności i współczynnika aktywności  $f_i$  zależy od przyjęcia stanu standardowego rozpuszczalnika lub substancji rozpuszczalnej. Dla rozpuszczalnika przyjmuje się, że stan standardowy odnosi się do warunków, gdy

$$a_i = x_i = 1 \quad \text{i} \quad f_i = 1 \quad \text{oraz} \quad \Psi = 0 \quad /83/$$

i wtedy

$$\bar{\mu}_i = \mu_i^{\text{standardowy}} = \mu^{\circ} \quad /84/$$

a wartość  $\mu_i^{\circ}$  /p,T/ jest równa potencjałowi termodynamicznego tworzenia 1 mola czystego rozpuszczalnika w odpowiedniej temperaturze i ciśnieniu /  $\Delta G_f^{\circ}$  /.

Dla substancji rozpuszczonej stan standardowy można przyjmując podobnie jak dla rozpuszczalnika. Częściej jednak przyjmuje się stan związany z jednostkowym stężeniem molowym, wtedy:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i^{\ominus} + RT \ln c_i \cdot f_i + z_i F \Psi_i \quad /85/$$

$$/ \mu_i = \mu^{\ominus} /$$



Tutaj za stan standardowy przyjmuje się hipotetyczny stan 1 mola substancji rozpuszczonej /w danych warunkach  $p, T$ / - znajdującego się w roztworze o stężeniu molowym<sup>(lub)</sup>  $(1 \text{ kmol/m}^3)$  ale w którym odległości pomiędzy cząsteczkami lub jonami są takie, jak w rozcieńczeniu wielkim (nieskończenie). Dla takiego układu  $f_i$  dąży do jedności, gdy stężenie dąży do zera. Brak jest również oddziaływań elektrostatycznych.

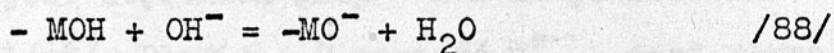
Zatem ostateczne wyrażenie na potencjał elektrochemiczny dla rozpuszczalnika ma postać

$$\bar{\mu} = \mu^\circ + RT \ln a_i + z_i F \psi_i \quad /86/$$

i dla substancji rozpuszczonej

$$\bar{\mu} = \mu^\ominus + RT \ln a_i + z_i F \psi_i \quad /87/$$

W oparciu o przedstawione zależności można wyprowadzić wyrażenie na powierzchniową stałą dysocjacji. Wyprowadzenie zostanie dokonane na przykładzie reakcji dysocjacji kwasowej /lub adsorpcji jonów  $\text{OH}^-$  na powierzchni/ tlenków:



W wyniku tej reakcji powstaje ujemny ładunek powierzchniowy. W stanie równowagi termodynamicznej między powierzchnią i roztworem suma potencjałów elektrochemicznych wszystkich cząstek biorących udział w reakcji jest równe zeru:

$$\sum \nu_i \mu_i = 0 \quad /.$$

Dla poszczególnych jonów znajdujących się na powierzchni /s/ oraz w głębi fazy ciekłej / $\beta$ / potencjały elektrochemiczne wyrażają się następująco:



1/ dla jonów  $\text{OH}^-$  / $z_i = -1$  /

$$\bar{\mu}_{\text{OH}^-}^\beta = \mu_{\text{OH}^-}^{\ominus\beta} + RT \ln f_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{OH}^-}^\beta - F\psi^\beta \quad /89/$$

a stan standardowy odniesiony jest do stężenia  $1 \text{ kmol/m}^3$  jonów  $\text{OH}^- \cdot c_{\text{OH}^-}$  - jest stężeniem jonów wodorotlenowych /w  $\text{kmol/m}^3$ / w roztworze.

2/ dla jonów  $\text{-MO}^-$  / $z_i = -1$  /

$$\bar{\mu}_{\text{-MO}^-}^s = \mu_{\text{-MO}^-}^{\ominus s} + RT \ln f_{\text{-MO}^-} \cdot c_{\text{-MO}^-}^s - F\psi^s \quad /90/$$

gdzie  $c_{\text{-MO}^-}^s$  - jest stężeniem jonów  $\text{-MO}^-$  na jednostce powierzchni (w  $\text{kmol/m}^2$ ). Stężenie to może zmieniać się od 0 / $\alpha, \theta = 0$ / do stałej wartości /  $c_{\text{-MO}^-}^s /_{\text{max}}$  odpowiadające pełnej jonizacji ( $\alpha, \theta = 1$ ). Stan standardowy jonów  $\text{-MO}^-$  odniesiony jest do hipotetycznego stężenia  $1 \text{ kmol/m}^2$  jonów  $\text{-MO}^-$ .

3/ dla cząstek - MOH / $z_i = 0$  /

$$\bar{\mu}_{\text{-MOH}}^s = \mu_{\text{-MOH}}^{\ominus s} + RT \ln f_{\text{-MOH}} \cdot c_{\text{-MOH}}^s \quad /91/$$

gdzie  $c_{\text{-MOH}}^s$  - jest stężeniem grup - MOH na powierzchni tlenku /w  $\text{kmol/m}^2$ /. Dla  $\alpha, \theta = 0$  wartość  $c_{\text{-MOH}}^s$  jest równa początkowej ilości grup - MOH na powierzchni i dla  $\alpha, \theta \rightarrow 1$  ich stężenie dąży do zera. Stan standardowy grup - MOH odniesiony jest do ich hipotetycznego stężenia  $1 \text{ kmol/m}^2$  grup - MOH.

4/ dla cząsteczek  $\text{H}_2\text{O}$  / $z_i = 0$  /:

$$\bar{\mu} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{OB}} \quad /92/$$

ponieważ dla niestężonych roztworów  $x_i = 1$  a stan standardowy odniesiony jest do 1 mola czystej wody.

Definiując standardową zmianę potencjału termodynamicznego dysocjacji kwasowej /lub adsorpcji jonów  $\text{OH}^-$ / jako:

$$\Delta G_{\text{OH}}^{\circ} = \sum \nu_i \mu^{\circ}(\ominus) \quad /93/$$

czyli

$$\Delta G_{\text{OH}}^{\circ} = \mu_{\text{MO}^-}^{\text{es}} + \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{OB}} - \mu_{\text{MOH}}^{\text{es}} - \mu_{\text{OH}^-}^{\text{eB}} \quad /94/$$

oraz przyjmując, że:

$$\Psi_0 = \Psi^{\text{S}} - \Psi^{\text{B}} \quad /95/$$

na podstawie równań /18/i/89-95/otrzymamy ostatecznie wyrażenie na standardową zmianę potencjału termodynamicznego reakcji /88/:

$$\Delta G_{\text{OH}^-}^{\circ} = RT \ln \frac{a_{\text{OH}}^{\text{B}} \cdot a_{\text{MOH}}^{\text{S}}}{a_{\text{MO}^-}^{\text{S}}} + F \Psi_0 \quad /96/$$

Wyrażenie pod logarytmem będzie nazywane pozorną stałą dysocjacji tzn.

$$K_{\text{OH}^-}^{\text{S}} = \frac{\{-\text{MO}^-\}}{\{-\text{MOH}\} \{\text{OH}^-\}} \quad /97/$$

Wielkość ta nie uwzględniając potencjału powierzchniowego  $\Psi_0$  zmienia swoje wartości w szerokim zakresie pH roztworu.

Zatem pozorną stałą dysocjacji zgodnie z prawem działania mas wyraża się stosunkiem aktywności produktów do substratów reakcji w stałej temperaturze i ciśnieniu przy czym



aktywność jonów biorących udział w reakcji od strony roztworu wyraża się ich aktywnością w gęstej fazie ciekłej.

Połączenie pozornej stałej dysocjacji i potencjału powierzchniowego  $\Psi_0$  wynikającego z istnienia warstwy podwójnej daje termodynamiczną stałą dysocjacji:

$$-\Delta G_{OH}^0 = RT \ln K_{iOH}^S \quad /98/$$

Zgodnie z prawem rozkładu Boltzmana zmiana aktywności jonów w warstwie podwójnej od roztworu do powierzchni w zależności od potencjału powierzchniowego <sup>opisana</sup> (jest równaniem:

$$\{H^+\}_s = \{H^+\} \exp / - \frac{F \Psi_0}{RT} / \quad /99/$$

oraz

$$\{OH^-\}_s = \{OH^-\} \exp / \frac{F \Psi_0}{RT} / \quad /100/$$

gdzie indeks s oznacza aktywność jonów przy powierzchni ciała stałego. Uwzględniając zależność Boltzmana w wyrażeniu <sup>/96/</sup> na standardową zmianę potencjału termodynamicznego reakcji otrzymamy:

$$\Delta G_{OH}^0 = RT \ln \frac{\{-MOH\} \{OH^-\}_s}{\{-MO^-\}} = -RT \ln K_{iOH}^S \quad /101/$$

Zatem powierzchniowa stała dysocjacji jest wielkością stałą w stałej temperaturze i ciśnieniu a zgodnie z prawem działania mas liczbowo równa stosunkowi aktywności produktów do substratów przy czym jony biorące udział w reakcji od strony roztworu wyrażane są przez ich aktywności przy powierzchni ciała stałego:



$$K_{iOH}^S = \frac{\{-MO^-\}}{\{-MOH\} \{OH^-\}_s} \quad /102/$$

Zależności między pozorną a termodynamiczną powierzchniową stałą dysocjacji jest następująca:

$$K_{iOH}^S = K_{OH}^S \cdot \exp \left/ - \frac{F \psi_0}{RT} \right/ \quad /103/$$

lub w postaci logarytmicznej:

$$pK_{iOH}^S = pK_{OH}^S + \frac{F \psi_0}{2,303 RT} \quad /104/$$

W badaniach własności kwasowo-zasadowych powierzchniowych grup metalohydroksylowych zasadniczo wyznacza się mieszane pozorne stałe dysocjacji tj. stałe określone prawem działania mas bez uwzględnienia potencjału warstwy podwójnej i wyrażając koncentrację na powierzchni za pomocą stężeń. Przykładowo dla reakcji /88/ stałą tę można zapisać:

$$K_{OH}^{S*} = \frac{[-MO^-]}{[-MOH] \{OH^-\}} \quad /105/$$

W pracy tej przyjęto, że współczynniki aktywności reagentów powierzchniowych są równe jedności i w dalszych częściach pracy pozorną mieszaną stałą dysocjacji będzie nazywana pozorną stałą dysocjacji. Podobnie mieszane powierzchniowe termodynamiczne stałe dysocjacji będą nazywane termodynamicznymi powierzchniowymi stałymi dysocjacji lub krócej powierzchniowymi stałymi dysocjacji.

## 1.2. Potencjał powierzchniowy a stężenie jonów potencjałotwórczych w roztworze.

Zagadnieniem wymagającym wyjaśnienia jest zależność potencjału powierzchniowego od pH roztworu dla układów, dla których jony  $H^+$  i  $OH^-$  są potencjałotwórcze. Podane przez wielu autorów równanie opisujące zależność potencjału powierzchniowego od pH

$$\psi_0 = 0,059 /pH - pH_{pzc} / \quad /w 25^\circ C/ \quad /106/$$

jest nieprawidłowe /np. [10], [34] /. Zgodnie z równaniem /96/ zależność między potencjałem powierzchniowym a aktywnością jonów potencjałotwórczych w roztworze  $/OH^-/$  wyrazi się zależnością:

$$\psi_0 = \frac{\Delta G^{\circ}_{OH}}{F} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a^{\beta}_{OH^-} a^s_{MOH}}{a^s_{-MO^-}} \quad /107/$$

która w postaci różniczkowej ma postać:

$$\frac{\partial \psi_0}{\partial \log a^{\beta}_{OH^-}} = \frac{2,303 RT}{F} \left( 1 - \frac{\log a^s_{-MO^-}}{\log a^{\beta}_{OH^-}} \right) \quad /108/$$

Równanie to znacznie odbiega od równania /106/ a różnica wynika z faktu, że aktywność jonów powierzchniowych zmienia się wraz z pH roztworu. Natomiast, jak wykazała Sidorowa [38] zależność Nernsta zachowana jest dla różnicy potencjałów między głębią fazy stałej /dla której  $a^{\alpha}_{OH^-} = 1/$  a potencjałem głębi fazy ciekłej. Różnicę tą zwaną potencjałem Galvaniego opisuje równanie:



$$\varphi = \varphi^\alpha - \varphi^\beta = \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-}^\beta + \frac{\mu^{\ominus\beta} - \mu^{\ominus\alpha}}{F} \quad /109/$$

lub w postaci różniczkowej

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \log a_{OH^-}} = \frac{2,303 RT}{F} \ln a_{OH^-}^\beta + \text{const.} \quad /110/$$

Ponieważ potencjał Galwaniego  $\varphi$  wraz z częścią standardową  $\frac{\mu^{\ominus\beta} - \mu^{\ominus\alpha}}{F}$  jest względną siłą elektromotoryczną (pół) ogniwa [20] otrzymamy:

$$E = \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-}^\beta \quad /111/$$

Wyrażając SEM półogniwa /elektrody tlenkowej/ względem potencjału tej elektrody w punkcie zerowego ładunku powierzchniowego po uwzględnieniu, że  $-\log a_{OH^-}^\beta = \text{pH}$  otrzymamy

$$E = 0,059 / \text{pH} - \text{pH}_{\text{pzc}} / \quad /112/$$

Otrzymane równanie opisuje więc zupełnie inny potencjał, a nie jak się jeszcze czasami sądzi - potencjał powierzchni.

### 1.3. Dysocjacja powierzchniowych grup metalohydroksylo- wych a adsorpcja jonów potencjałotwórczych z roztworu.

Dla tlenków znajdujących się w roztworach wodnych jonami potencjałotwórczymi są jony  $H^+$ ,  $OH^-$  oraz jony powstające podczas rozpuszczania. Adsorpcja tych jonów na powierzchni



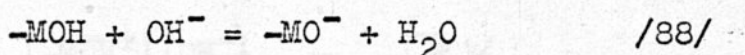
tlenków jest przyczyną tworzenia się ładunku powierzchniowego, który określany jest równaniem:

$$\sigma = F / [\Gamma_+ - \Gamma_-] \quad /113/$$

Dla tlenków nierozpuszczalnych tzn. takich, dla których stężenie jonów pochodzących z rozpuszczalności jest mniejsze od stężenia jonów  $H^+$  lub  $OH^-$  w roztworze, równanie /113/ można przedstawić jako:

$$\sigma = F / [\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}] \quad /114/$$

Proces adsorpcji potencjałotwórczych jonów  $H^+$  i  $OH^-$  na powierzchni tlenków można opisać równaniami chemicznymi:



oraz



Ponieważ chemisorpcja jonów  $OH^-$  i  $H^+$  na tlenkach zachodzi tylko na miejscach gdzie występują jony metalu oraz stopień pokrycia  $\theta$  może osiągać wartość jednej monowarstwy  $\theta = 1$  wielkość  $\theta$  jest równoważna stopniowi dysocjacji grup metalohydroksylowych  $\alpha$  a proces adsorpcji można opisać za pomocą termodynamicznych stałych reakcji i prawa działania mas. Dla procesu adsorpcji /88/ i /115/ stałe te wyrażą się odpowiednio:

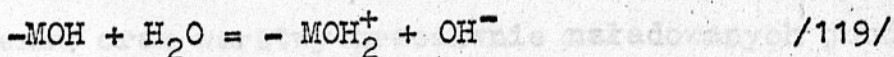
$$K_{iOH}^s = \frac{\{-MO^-\}}{\{-MOH\} \{OH^-\}} \cdot \exp \left[ - \frac{F \psi_0}{RT} \right] \quad /116/$$

$$K_{iH}^S = \frac{\{-MOH_2^+\}}{\{-MOH\} \{H^+\}} \exp \left/ - \frac{F \psi_0}{RT} \right/ \quad /117/$$

Równanie /88/ i /115/ mogą być zapisane jako reakcje dysocjacji



oraz



Ich powierzchniowe stałe dysocjacji wyrażą się zależnościami:

$$K_{ik}^S = \frac{\{-MO^-\} \{H^+\}}{\{-MOH\}} \exp \left/ - \frac{F \psi_0}{RT} \right/ \quad /120/$$

oraz

$$K_{iz}^S = \frac{\{-MOH_2^+\} \{OH^-\}}{\{-MOH\}} \exp \left/ \frac{F \psi_0}{RT} \right/ \quad /121/$$

Stałe  $K_{ik}^S$  i  $K_{iOH}^S$  podobnie jak stałe  $K_{iz}^S$  i  $K_{iH}^S$  związane są ze sobą iloczynem jonowym wody.

#### 1.4. Model warstwy podwójnej na tlenkach.

Zgodnie z równaniami 116 i 117 dla wyznaczenia termodynamicznych stałych dysocjacji należy znać aktywność jonów powierzchniowych  $\{-MO^-\}$  i  $\{-MOH_2^+\}$  oraz aktywność niezdyso-cjowanych grup  $-MOH$  w stanie równowagi z roztworem o znanej aktywności potencjałotwórczych jonów  $H^+$  lub  $OH^-$  a także odpowiadające im potencjały powierzchniowe  $\psi_0$ . Aktywność jonów powierzchniowych przy założeniu, że ich współczynnik

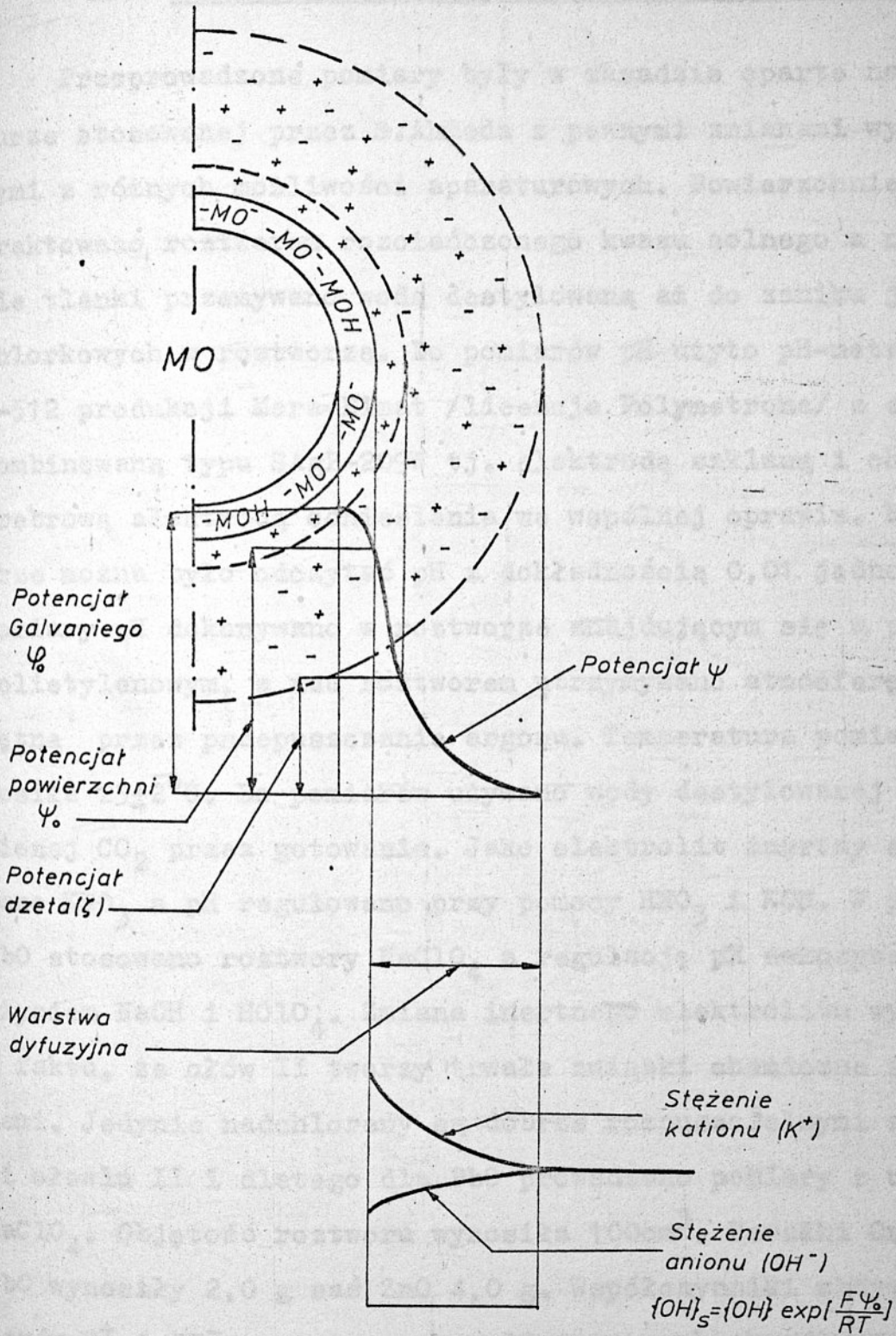


aktywności są równe jedności określa się w oparciu o miareczkowanie potencjometryczne /lub inne odmiany tej metody/. Potencjał powierzchni określa się w oparciu o równanie warstwy podwójnej. Na rysunku 1 przedstawiono przyjęty do obliczeń model warstwy podwójnej. Zgodnie z tym rysunkiem elektryczna warstwa podwójna składa się z ładunków na powierzchni tlenku oraz warstwy przeciwnie naładowanych jonów tworzących warstwę typu dyfuzyjnego. Ładunek powierzchniowy wywołany jest dysocjacją powierzchniowych grup metalohydroksylowych lub specyficzną adsorpcją potencjałotwórczych jonów  $H^+$  i  $OH^-$ . O braku specyficznego adsorbentu innych jonów wskazuje identyczne położenie punktów zerowego ładunku bez względu na stosowaną siłę jonową tego samego elektrolitu nośnego.

## 2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Jak podano we wstępie zakres pracy własnej ograniczono do badania tlenków cynku, miedzi i ołowiu jako podstawowych substancji dla badań modelowych we flotacji. W obszernej literaturze dotyczącej ładunku powierzchniowego podane są wyniki pomiarów dla wielu innych związków. Aby praca mogła mieć pewne uogólnienia dotychczasowych badań przy opracowywaniu i dyskusji wyników uwzględniono pomiary własne oraz stałe powierzchniowe wyliczone na podstawie ładunku powierzchniowego wyznaczonego przez Ahmeda [2], [3], [4].





Rys.1. Model elektrycznej warstwy podwójnej na granicy faz tlenek metalu-roztwór wodny elektrolitu przyjęty do obliczeń powierzchniowych stałych dysocjacji.

## 2.1. Metodyka pomiarów ładunku powierzchniowego.

Przeprowadzone pomiary były w zasadzie oparte na procedurze stosowanej przez S. Ahmeda z pewnymi zmianami wynikającymi z różnych możliwości aparaturowych. Powierzchnie tlenków traktowano roztworem rozcieńczonego kwasu solnego a następnie tlenki przemywano wodą destylowaną aż do zaniku jonów chlorkowych w roztworze. Do pomiarów pH użyto pH-metru typu N-512 produkcji Mera-Elmat /licencja Polymetrona/ z elektrodą kombinowaną typu SAgP-209W tj. elektrodą szklaną i chlorosrebrną elektrodą odniesienia we wspólnej oprawie. Na pH-metrze można było odczytać pH z dokładnością 0,01 jednostki pH. Pomiary pH dokonywano w roztworze znajdującym się w pojemniku polietylenowym, a nad roztworem utrzymywano atmosferę obojętną przez przepuszczanie argonu. Temperatura pomiarów wynosiła  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ . Do pomiarów używano wody destylowanej pozabawionej  $\text{CO}_2$  przez gotowanie. Jako elektrolit inertny stosowano  $\text{KNO}_3$  a pH regulowano przy pomocy  $\text{HNO}_3$  i  $\text{KOH}$ . W przypadku  $\text{PbO}$  stosowano roztwory  $\text{NaClO}_4$  a regulację pH dokonywano z użyciem  $\text{NaOH}$  i  $\text{HClO}_4$ . Zmiana inertnego elektrolitu wynikała z faktu, że ołów II tworzy trwałe związki chemiczne z azotanami. Jedynie nadchlorany są dobrze rozpuszczalnymi związkami ołowiu II i dlatego dla  $\text{PbO}$  prowadzono pomiary z użyciem  $\text{NaClO}_4$ . Objętość roztworu wynosiła  $100\text{cm}^3$ . Naważki  $\text{CuO}$  i  $\text{PbO}$  wynosiły 2,0 g zaś  $\text{ZnO}$  4,0 g. Współczynniki aktywności jonów  $\text{H}^+$  i  $\text{OH}^-$  w roztworach soli inertnych określano eksperymentalnie przez miareczkowanie roztworów. Powierzchnię



właściwą tlenków określono metodą BET przez desorpcję azotu. Otrzymane wyniki sprawdzano metodą wymiany izotopowej odpowiednich znaczonych jonów z roztworu.<sup>32</sup>

Charakterystykę badanych tlenków zamieszczono w tabeli 2.

## 2.2. Omówienie wyników pomiarowych.

Jak wiadomo tlenki miedzi II, cynku II i ołowiu II są dobrze rozpuszczalne szczególnie w środowisku kwaśnym. Podczas ich rozpuszczania następuje zmiana pH roztworu. W celu interpretacji pomiarowych wyników zmian pH roztworu po wprowadzeniu tlenków i dla rozstrzygnięcia, czy wynikają one z rozpuszczalności, czy też z dysocjacji powierzchniowych grup metalohydroksylowych sporządzono termodynamiczne diagramy rozpuszczalności badanych tlenków. Standardowe potencjały tworzenia tlenków i ich form jonowych zaczerpnięto z pracy Naumowa [32] a obliczone aktywności w zależności od pH roztworu znajdują się w załączniku nr III.

Na otrzymane diagramy naniesiono wielkości otrzymane przy pomiarach zmian pH metodą Ahmada przeliczając dodatkowo zmiany  $\text{pH} / \text{pH}_k - \text{pH}_p > 0$  / na ilość jonów  $\text{M}^{+2}$  zakładając, że zachodzi reakcja:

---

\* Pomiarzy powierzchni właściwej zostały wykonane w Centralnym Laboratorium UMCS w Lublinie.



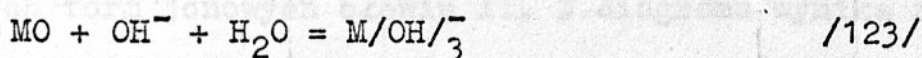
TABELA 2. Charakterystyka badanych tlenków.

Związek	Forma	Klasa ziarnowa [mm]	Powierz- chnia właś- ciwa [m <sup>2</sup> /g]	Czystość [%]	Struktura
⌘ ThO <sub>2</sub>	topiony	-0,15 + 0,10	0,0192	>99,9	torianit /regularny/
⌘ ZrO <sub>2</sub>	topiony	-0,15 + 0,10	0,1438	>99,5	baddeleyit /jednoskośny/
⌘ SiO <sub>2</sub>	krystaliczny	-0,15 + 0,10	0,0429	>99,9	α-kwarc, /heksagonalny/
⌘ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	krystaliczny /naturalny/	-0,15 + 0,10	0,0308	>99,0	hematyt /heksagonalny/
⌘ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	krystaliczny	-0,15 + 0,10	0,4414	>99,9	korund
CuO	krystaliczny	- 0,06	3,33	spektr. czysty	tenoryt /jednoskośny/
ZnO	krystaliczny	-0,06	3,79	spektr. czysty	cynkit /heksagonalny/
PbO	krystaliczny	0,06	2,76	cz.d.a.	massicot /rombowy/

⌘ Charakterystyka tlenków badanych przez S.Ahmeda.



Ujemne zmiany pH / $pH_K - pH_p < 0$  / przeliczono na stężenie jonów  $M/OH/3$  - zakładając reakcję:



W przypadku ołowiu dodatnie zmiany pH przeliczono na stężenia jonów  $Pb/OH/^{+}$  w myśl reakcji:



Wyniki obliczeń przedstawiono na rys. 2-4.

Porównanie termodynamicznych rozpuszczalności z wartościami mierzonymi metodą zmian pH roztworu po wprowadzeniu do niego ciała stałego pozwala stwierdzić, że w zakresie dodatnich zmian pH następuje rozpuszczanie się tlenku z utworzeniem jonów  $M^{+2}$ , natomiast w środowisku alkalicznym /w zakresie ujemnych zmian pH/ zmiany pH są znacznie większe niż wynika to z rozpuszczalności.

Oznacza to, że w tym zakresie mierzy się efekty powierzchniowe, które można przypisać reakcji powierzchniowej /88/ lub /118/.

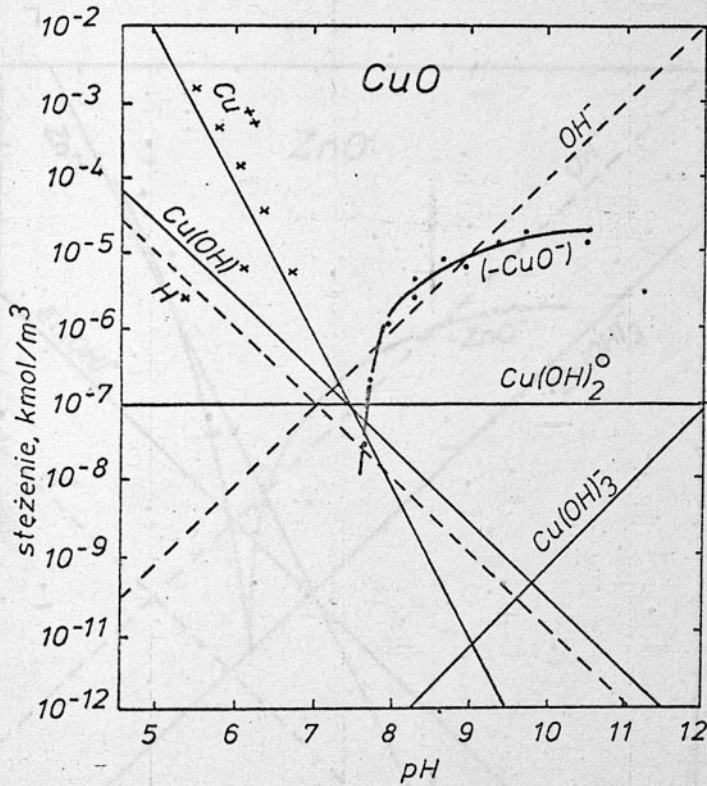
Natomiast dodatnim zmianom pH w pełni odpowiada rozpuszczalność tlenków. Dlatego zmiany pH w tym zakresie pomiarowym nie mogą być podstawą do obliczeń dodatniego ładunku powierzchniowego, bez dokładnej znajomości udziału rozpuszczalności w zmianach pH roztworu. W przypadku tlenku ołowiu obli-



czony stężenie jonów  $\text{PbOH}^+$  jest nieco większe od stężenia wynikającego z danych termodynamicznych. Jednakże dostępne dane termodynamiczne obarczone są dużym błędem, co zaznaczono na rys. 4. w postaci nawiasów, których szerokość podaje skrajne zakresy termodynamicznej rozpuszczalności poszczególnych form jonowych ołowiu II. Z diagramu wynika również, że do pomiaru ładunku powierzchniowego metodą Ahmeda pozostaje mały zakres pH, tzn. powyżej 11,5. Przy takich wartościach pojawiają się trudności pomiarowe, które uniemożliwiają ścisłą interpretację wyników pomiarowych. Z tego powodu otrzymane dla  $\text{PbO}$  wyniki pomiarowe jako obarczone dużym błędem i znajdujące się w małym zakresie pH nie będą użyte do wyznaczania ładunku powierzchniowego.

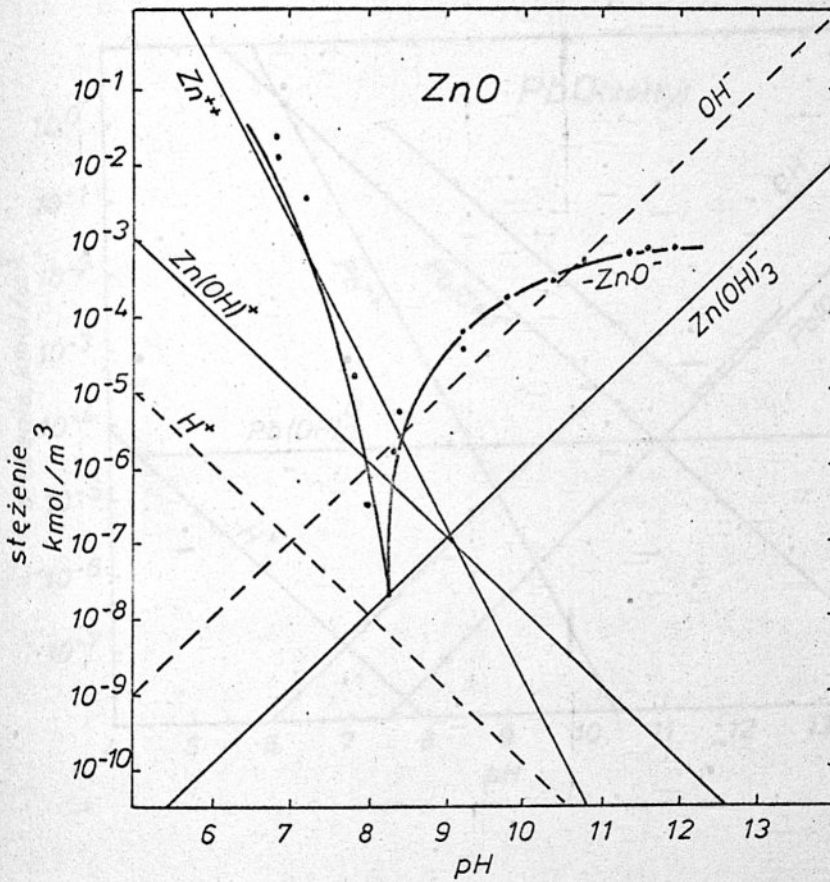
### 2.3. Obliczanie ładunku powierzchniowego.

Początkowe i końcowe wartości pH przeliczano na odpowiednie aktywności jonów  $\text{H}^+$  lub  $\text{OH}^-$  / $a_{\text{H}^+}$  dla  $\text{pH} < 7$  lub  $a_{\text{OH}^-}$  dla  $\text{pH} > 7$ /. Następnie aktywności przeliczano na stężenie / $c_{\text{H}^+}$  lub  $c_{\text{OH}^-}$  / przez pomnożenie przez odpowiednie współczynniki aktywności /  $1/f_{\text{H}^+}$  dla  $\text{pH} < 7$  i  $1/f_{\text{OH}^-}$  dla  $\text{pH} > 7$ /. Współczynniki aktywności w roztworach  $\text{KNO}_3$  były określone eksperymentalnie i stwierdzono, że zależą one głównie od siły jonowej roztworu i w małym stopniu od pH. Następnie wyznaczono ładunek powierzchniowy w oparciu o ogólne równanie /114/ oraz równanie:

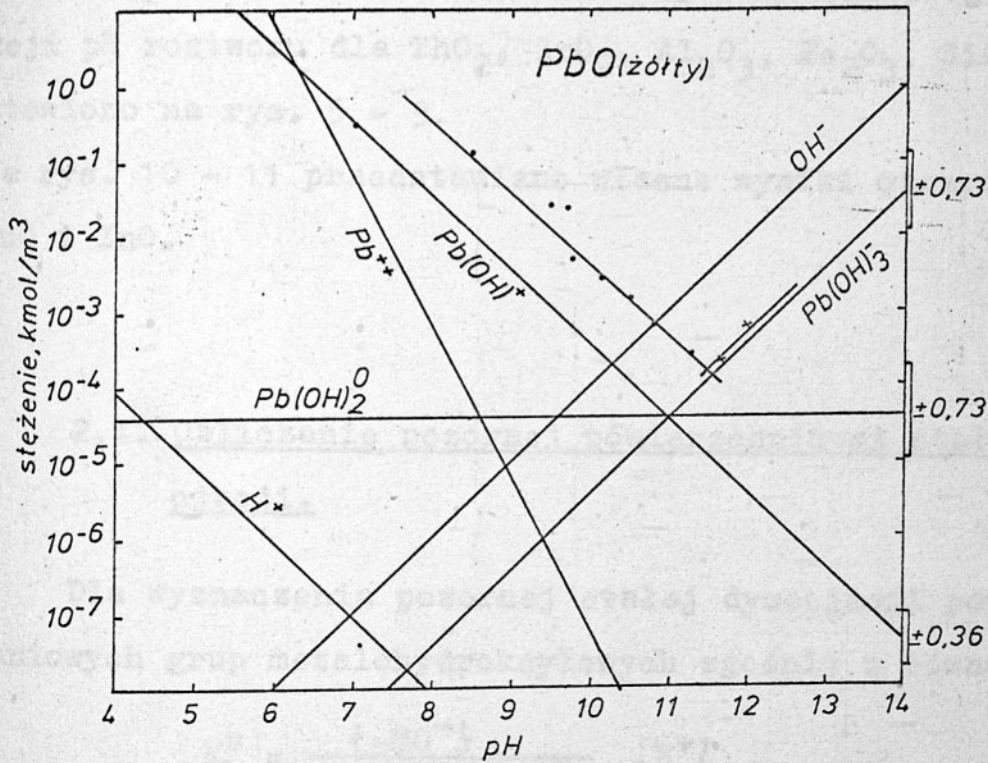


Rys.2. Porównanie termodynamicznej rozpuszczalności CuO z wartościami mierzonymi metodą zmian pH-roztworu po wprowadzeniu tlenku.





Rys.3. Porównanie termodynamicznej rozpuszczalności  $\text{ZnO}$  z wartościami mierzonymi metodą zmian pH roztworu po wprowadzeniu tlenku.



Rys.4. Porównanie termodynamicznej rozpuszczalności PbO z wartościami mierzonymi metodą zmian pH roztworu po wprowadzeniu tlenku.



$$\Gamma_{H^+} = \frac{\Delta c_{H^+} \cdot V}{s \cdot g} \quad /125/$$

$$\Gamma_{OH^-} = \frac{\Delta c_{OH^-} \cdot V}{s \cdot g} \quad /126/$$

/s-rozwiniecie powierzchni, g-nawazka, V- objetosc roztworu/.

Obliczone i opublikowane przez Ahmeda w kolejnych pracach [2] , [3] , [4] wartosci ladunku powierzchniowego jako funkcji pH roztworu dla ThO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> przedstawiono na rys. 5 - 9.

Na rys. 10 - 11 przedstawiano wlasne wyniki otrzymane dla CuO i ZnO.

#### 2.4. Obliczanie pozornej powierzchniowej stazej dysocjacji.

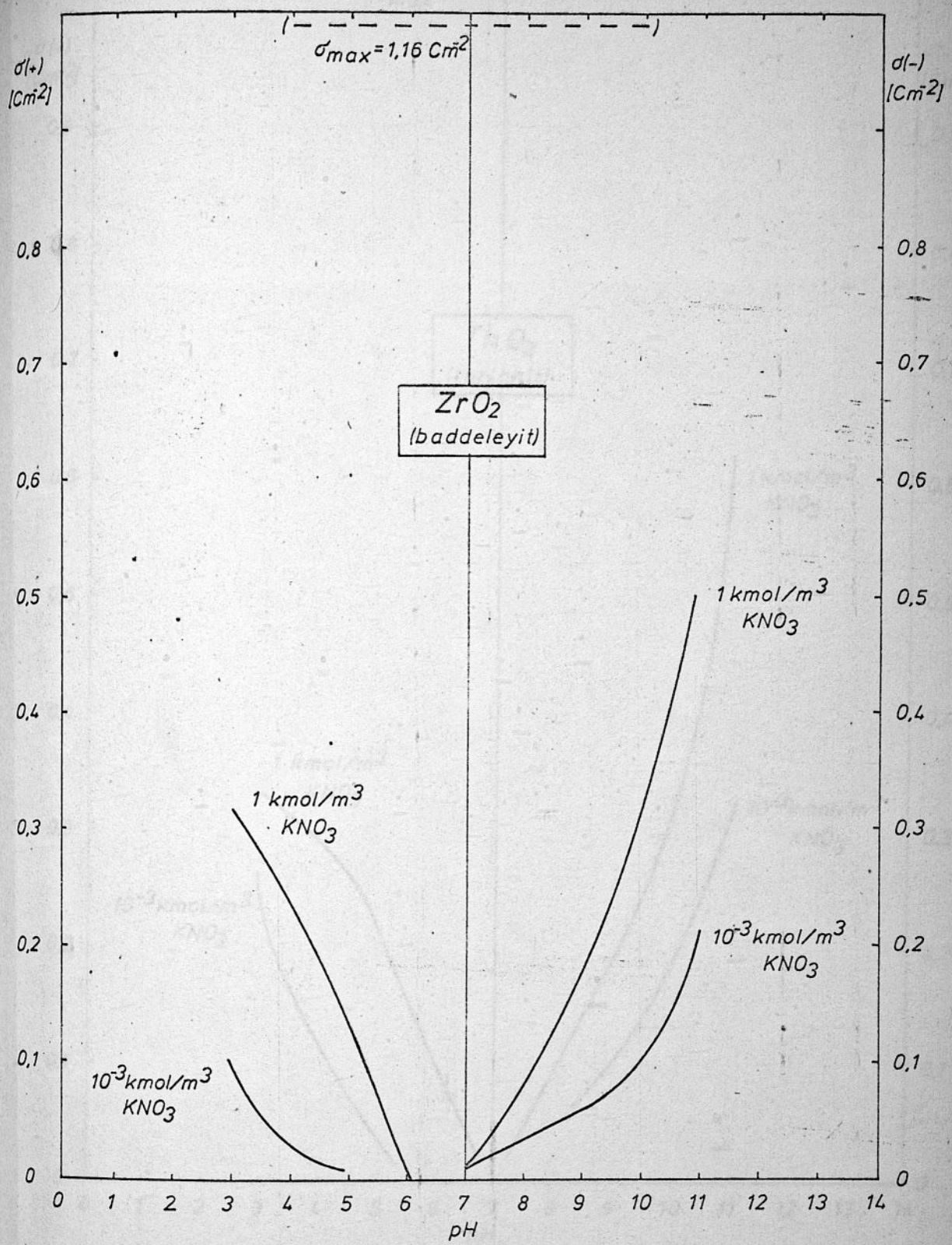
Dla wyznaczenia pozornej stazej dysocjacji powierzchniowych grup metalohydroksylowych zgodnie z rownaniem:

$$K_k^s = \frac{\{-MO^-\}}{\{[-MOH]_p - [-MO^-]\}} \{H^+\} \quad /127/$$

oraz

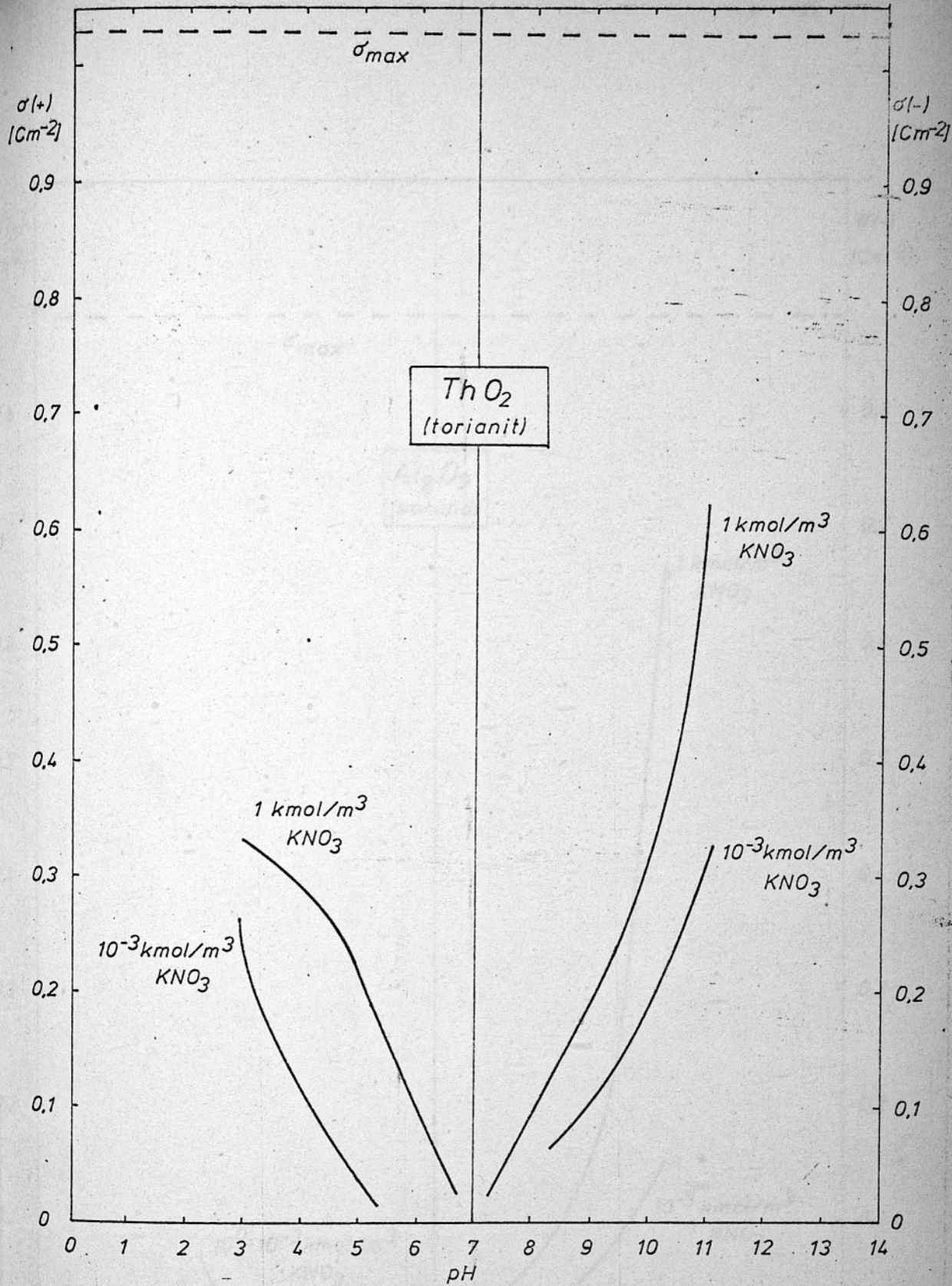
$$K_z^s = \frac{\{-MOH_2^+\}}{\{[-MOH]_p - [MOH_2^+]\}} \{OH^-\} \quad /128/$$

nalezy znac zaleznosc  $\{-MO^-\} = f\{H^+\}$  oraz zaleznosc  $\{-MOH_2^+\} = f\{OH^-\}$ . Zaleznosc miedzy stezeniem grup zdysocjowanych a pH roztworu otrzymuje sie w oparciu o eksperymentalna zaleznosc ladunku powierzchniowego od pH przeliczajac:

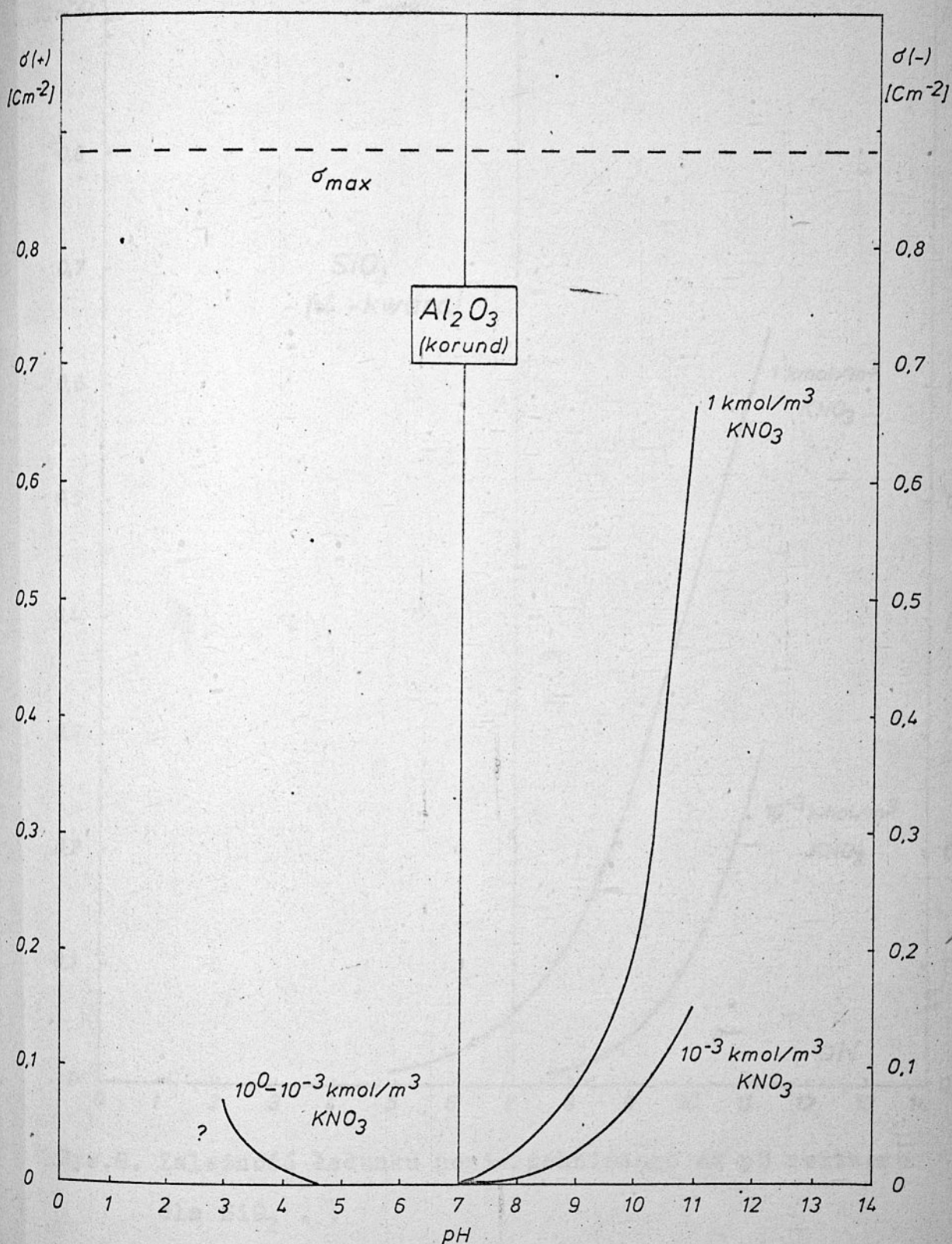


Rys.5. Zależność ładunku powierzchniowego od pH roztworu dla  $\text{ZrO}_2$ .



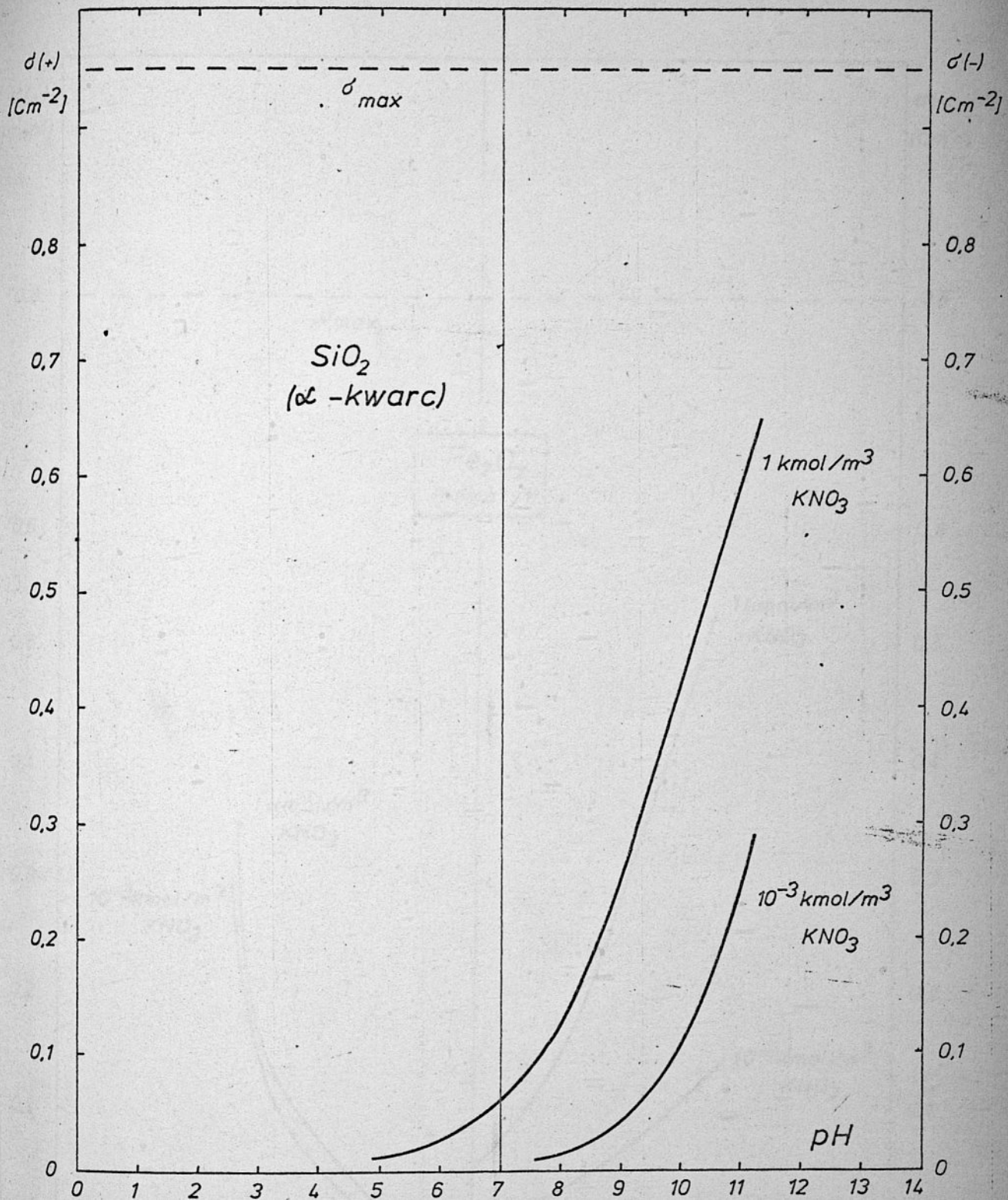


Rys.6. Zależność ładunku powierzchniowego od pH roztworu dla  $\text{ThO}_2$ .

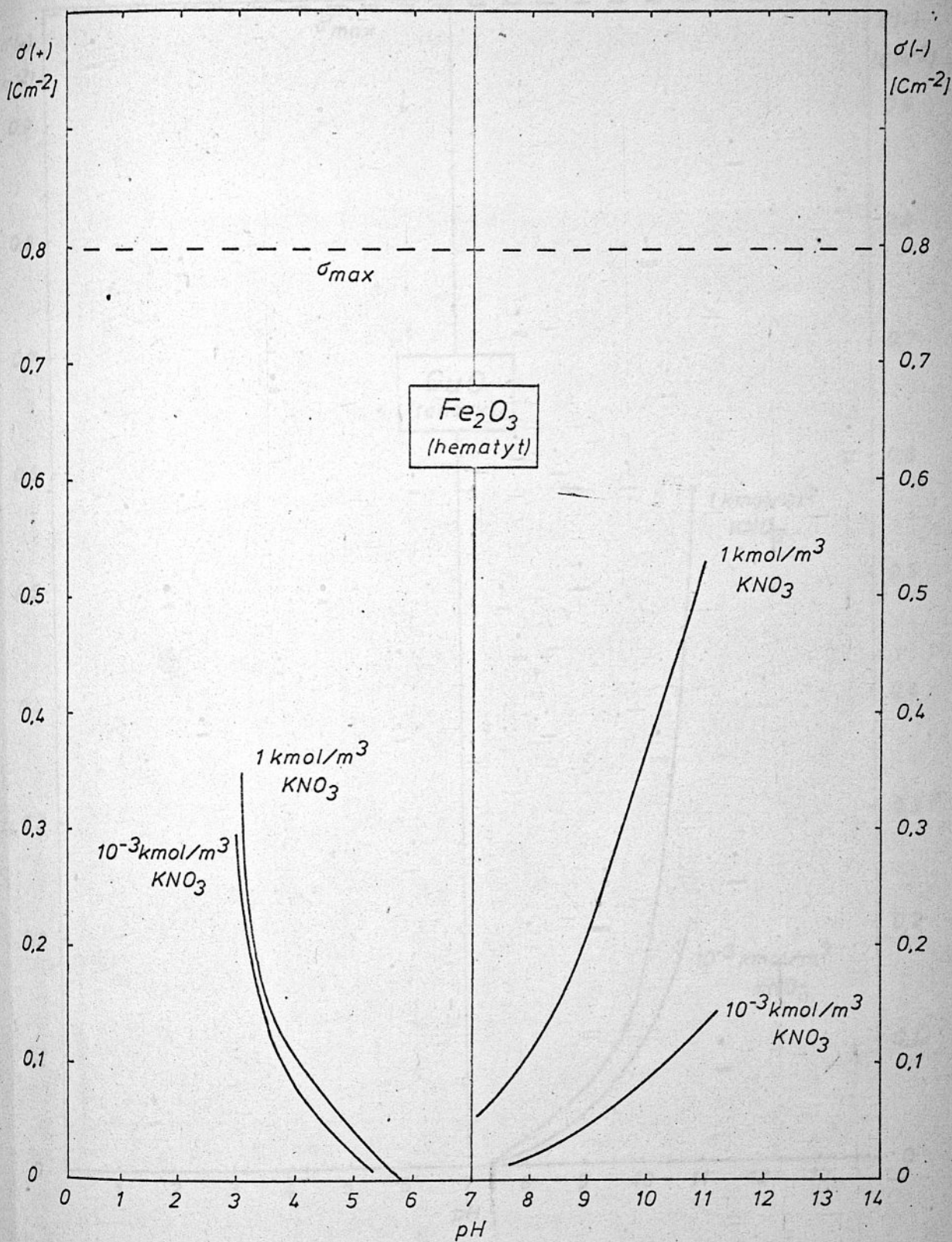


Rys.7. Zależność ładunku powierzchniowego od pH roztworu dla  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



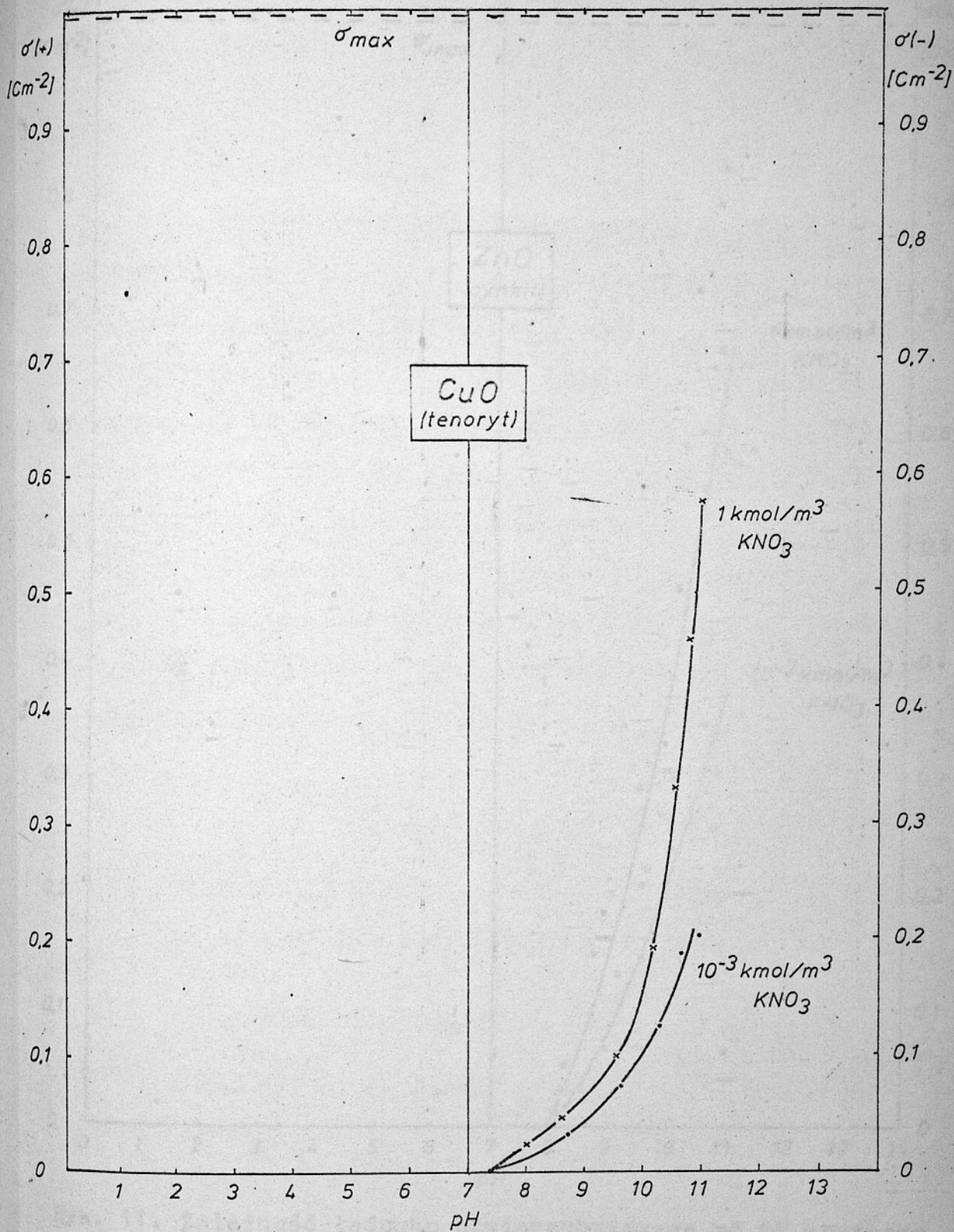


Rys.8. Zależność ładunku powierzchniowego od pH roztworu dla  $SiO_2$  . .

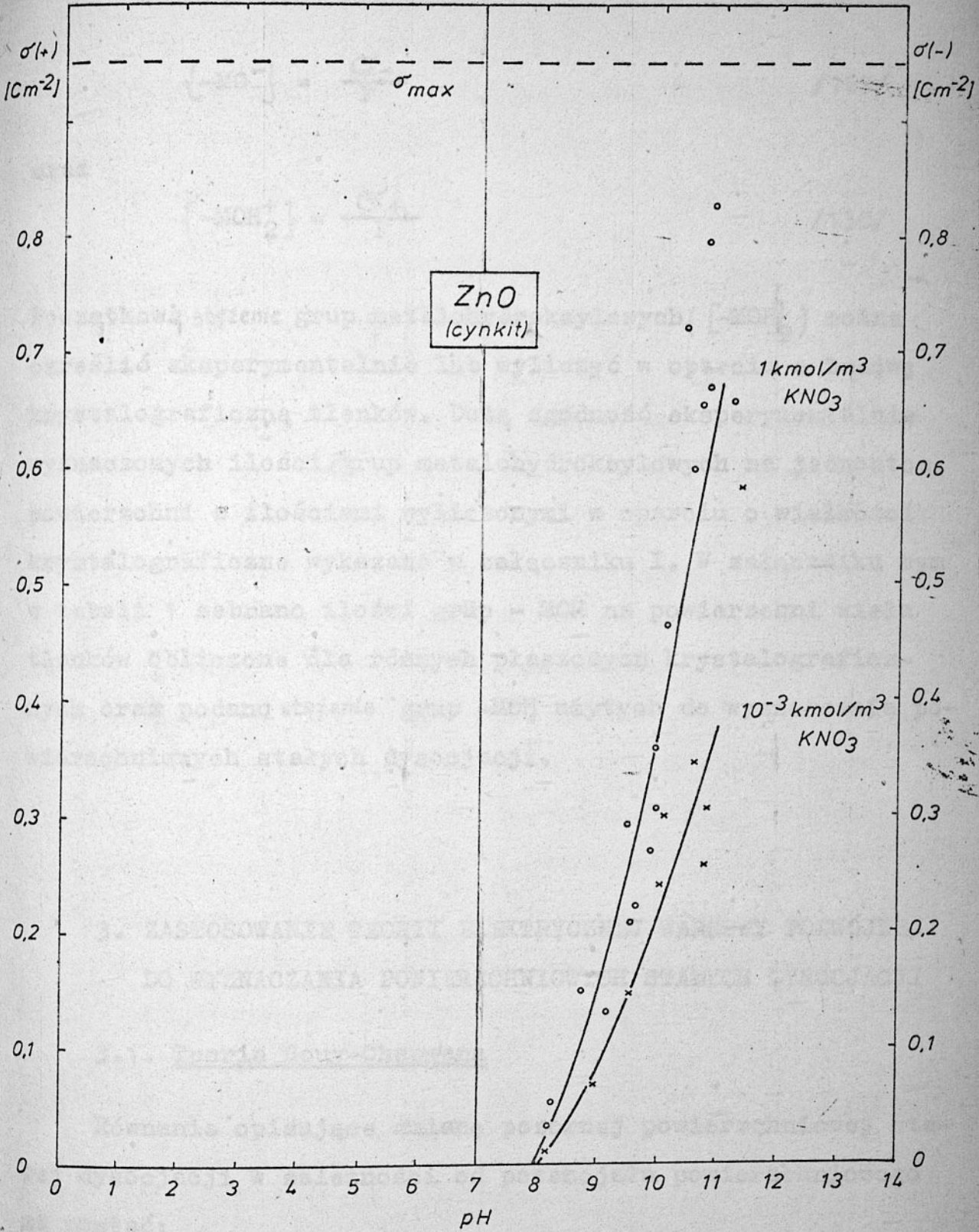


Rys.9. Zależność ładunku powierzchniowego od pH roztworu dla  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .





Rys. 10. Zależność ładunku powierzchniowego od pH roztworu dla  $\text{CuO}$ .



Rys. 11. Zależność ładunku powierzchniowego od pH roztworu, dla ZnO.



$$\{-MO^{-}\} = \frac{\sigma_{-}}{F} \quad /129/$$

oraz

$$\{-MOH_2^{+}\} = \frac{\sigma_{+}}{F} \quad /130/$$

Początkowe stężenie grup metalohydroksylowych ( $[-MOH]_p$ ) można określić eksperymentalnie lub wyliczyć w oparciu o budowę krystalograficzną tlenków. Dużą zgodność eksperymentalnie wyznaczonych ilości grup metalohydroksylowych na jednostce powierzchni z ilościami wyliczonymi w oparciu o wielkości krystalograficzne wykazano w załączniku I. W załączniku tym w tabeli 1 zebrano ilości grup -MOH na powierzchni wielu tlenków obliczone dla różnych płaszczyzn krystalograficznych oraz podano stężenie grup -MOH użytych do wyznaczania powierzchniowych stałych dysocjacji.

### 3. ZASTOSOWANIE TEORII ELEKTRYCZNEJ WARSTWY PODWÓJNEJ DO WYZNACZANIA POWIERZCHNIOWYCH STAŁYCH DYSOCJACJI

#### 3.1. Teoria Gouy-Chapmana

Równanie opisujące zmianę pozornej powierzchniowej stałej dysocjacji w zależności od potencjału powierzchniowego ma postać:

$$pK^S = pK_i^S + \frac{z_i F}{2,303 RT} \psi_0 \quad /131/$$

$$y = B + Ax$$

Jest to równanie liniowe o współczynniku nachylenia

$\frac{F}{2,303 RT} = A$  wynoszącym 16,7 jednostki na jeden wolt w 25°C. Rozwiązanie funkcji  $\psi_0$  według teorii Gouy-Chapmana podano w równaniu/4.1/które po wprowadzeniu wartości liczbowych ma postać:

$$\psi = 1,07 \cdot 10^{-5} \sqrt{c} \sinh 19,23 \psi_0 \quad /132/$$

W oparciu o dane eksperymentalne i równanie /132/ wyliczono dla różnych ładunków powierzchniowych pozorne stałe dysocjacji  $/pK^S/$ . Dla tych samych ładunków powierzchniowych wyliczono potencjały powierzchniowe korzystając z równania /132/. Na rys. 12 - 18 przedstawiono zależności pozornych stałych dysocjacji dla różnych tlenków przy zmiennych siłach jonowych roztworu  $/10^0$  i  $10^{-3}$  kmol/m<sup>3</sup> KNO<sub>3</sub>/ od potencjałów powierzchniowych. Uzyskane zależności przybliżono liniami prostymi. Wyznaczone z danych eksperymentalnych nachylenia prostych jest różne od wyliczonego z równania/131/i zależy także od siły jonowej roztworu. Dlatego do równania /131/ można wprowadzić współczynnik ujmujący wszystkie czynniki, które decydują o rozbieżności między rzeczywistością a teorią, mianowicie

$$n_1 = \frac{A}{16,7} \quad /133/$$

W tabeli 3 przedstawiono wyznaczone wartości współczynników  $n_1$  oraz extrapolowaną do  $\psi_0 = 0$  powierzchniową stałą dysocjacji grup metalohydroksylowych  $/pK_K^S$  i  $pK_Z^S/$ . Współczynniki  $n_1$  dla siły jonowej 1 kmol/m<sup>3</sup> są większe od jedności,



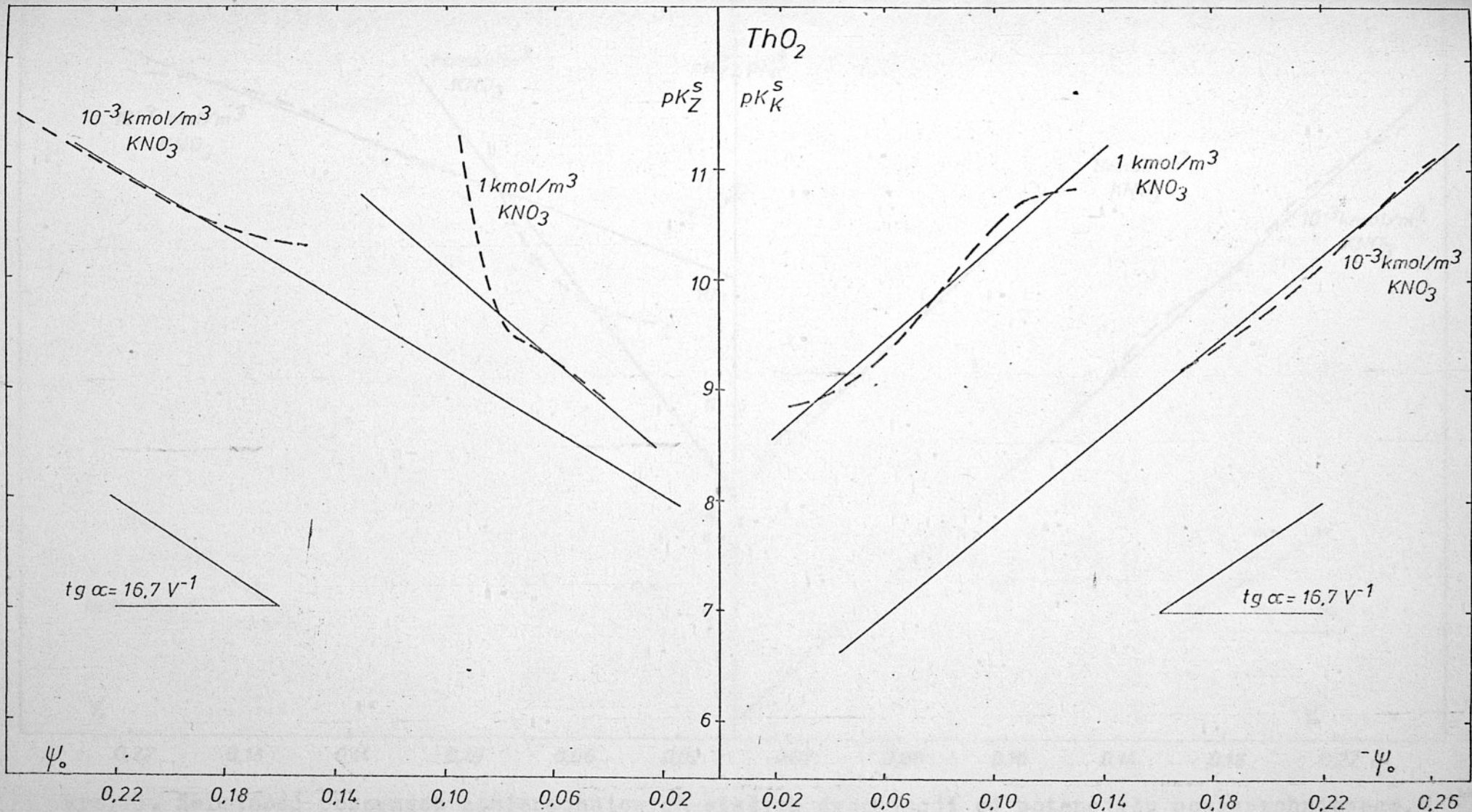
z wyjątkiem  $Al_2O_3$  i  $ZnO$ , i wynoszą od 1,98 do 1,17. Wskazuje to, że teoria Gouy-Chapmana stosowana do wyznaczania stałych dla tych sił jonowych nie daje niezmiennych stałych powierzchniowych, lecz zależą one od pH roztworu /lub ładunku powierzchniowego/. Oznacza to, że dla dokładniejszego wyznaczenia stałych dysocjacji należy zastosować równania takich teorii warstwy podwójnej, które uwzględniają więcej czynników wpływających na charakter zależności  $\sigma = f/\psi_0$ /. W przypadku siły jonowej  $10^{-3}$  kmol/m<sup>3</sup> rozbieżności między współczynnikami nachylenia prostej, wynikającymi z teorii Gouy-Chapmana, a otrzymanymi na podstawie danych eksperymentalnych są znaczne /zarówno  $> 1$  jak i  $< 1$ /.

Dla oszacowania wartości o jaką może ulegać zmianie pod wpływem pH obliczona wartość stałej wyznaczona w oparciu o równanie Gouy-Chapmana obliczono wartości stałej dla pomiarowego zakresu ładunków /co pół jednostki pH/ a następnie średnią wartość oraz jej przedziały ufności. W tym wypadku przedział ufności charakteryzuje dokładność oszacowania stałej przy zastosowaniu teorii Gouy-Chapmana, gdyż zależność od pH zalicza się do błędu wyznaczania stałej. Przedział zmienności stałej podany jest z prawdopodobieństwem 95 %. Wyniki obliczeń średnich stałych dysocjacji wraz z ich podziałem ufności dla badanych tlenków przedstawiono w tabeli 3, zaś zależności pozornych stałych dysocjacji od potencjału powierzchniowego  $\psi_0$  na rys. 12 - 18.

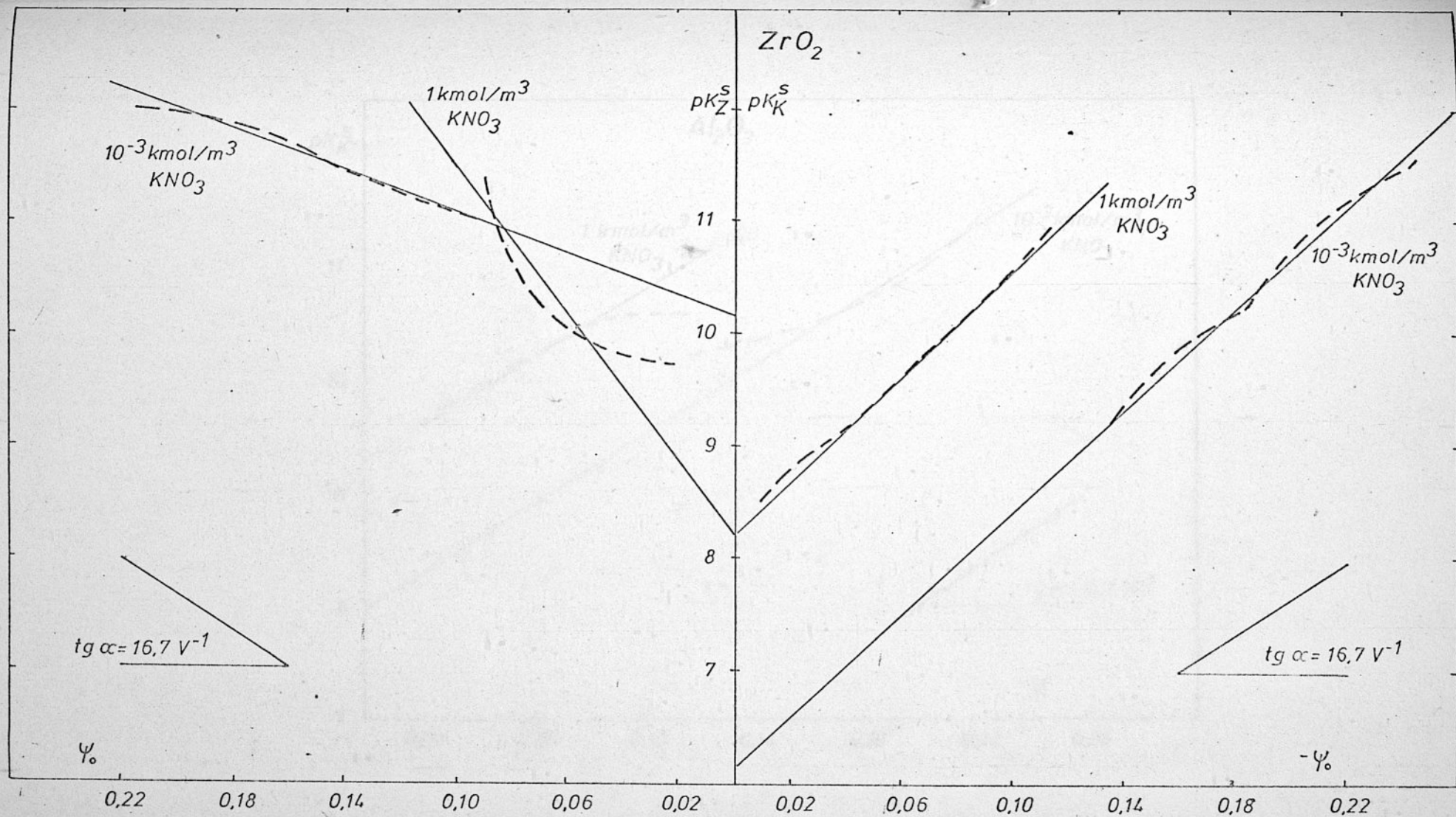
TABELA 3. Średnie  $\overline{pK_1^S}$  / oraz extrapolowane  $\overline{pK_1^S}$  / powierzchniowe stałe dysocjacji tlenków wyznaczone w oparciu o teorię Guya-Chapmana.

Tlenek	Siła jonowa / kmol·m <sup>3</sup> KNO <sub>3</sub> /	$\overline{pK_{ik}^S}$	$\overline{pK_{iz}^S}$	$\overline{pK_{ik}^S}$ $\psi_0 \rightarrow 0$	$n_1$	$\overline{pK_{iz}^S}$ $\psi_0 \rightarrow 0$	$n_1$
TaO <sub>2</sub>	1	8,61±0,20	8,74±0,54	8,1	1,32	8,9	1,25
	10 <sup>-3</sup>	6,56±0,15	7,41±0,30	5,7	1,23	7,7	1,09
ZrO <sub>2</sub>	1	8,70±0,26	9,40±0,66	8,2	1,41	8,2	1,98
	10 <sup>-3</sup>	7,06±0,59	9,04±0,68	6,2	1,35	10,1	0,55
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	8,19±0,42	9,90±0,31	7,5	1,54	9,7	1,46
	10 <sup>-3</sup>	7,57±0,51	9,56±0,75	6,5	1,32	10,4	0,40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	9,08±0,55	-	9,3	0,9	-	
	10 <sup>-3</sup>	7,97±0,45	-	8,0	0,9	-	
SiO <sub>2</sub>	1	7,85±0,61	-	7,6	1,43	-	
	10 <sup>-3</sup>	7,58±0,72	-	8,6	0,67	-	
CuO	1	9,51±0,23	-	9,3	1,17		
	10 <sup>-3</sup>	7,50±0,38	-	7,6	0,96		
ZnO	1	8,61±0,27	-	8,9	0,76		
	10 <sup>-3</sup>	6,68±0,47	-	6,6	0,97		



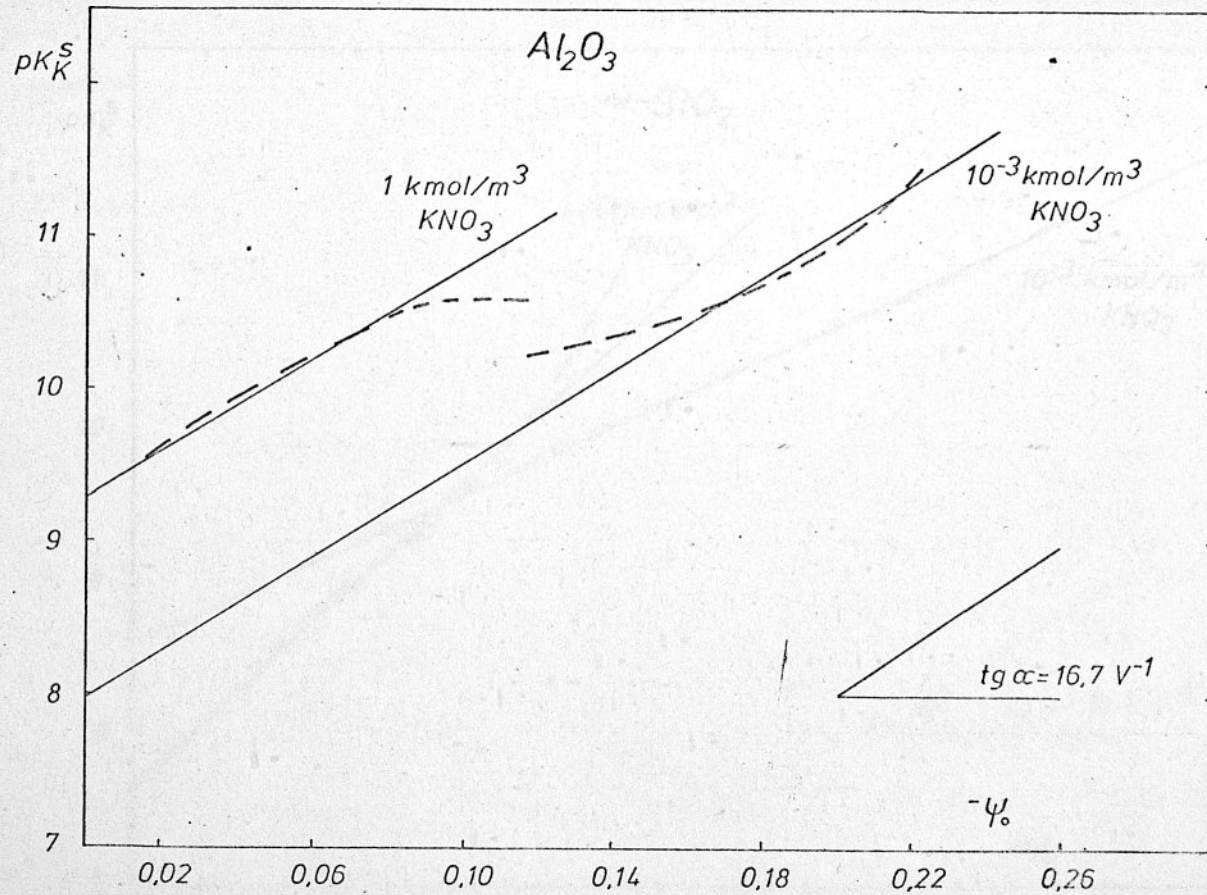


Rys.12. Zależność pozornych powierzchniowych stałych dysocjacji od potencjału powierzchniowego.

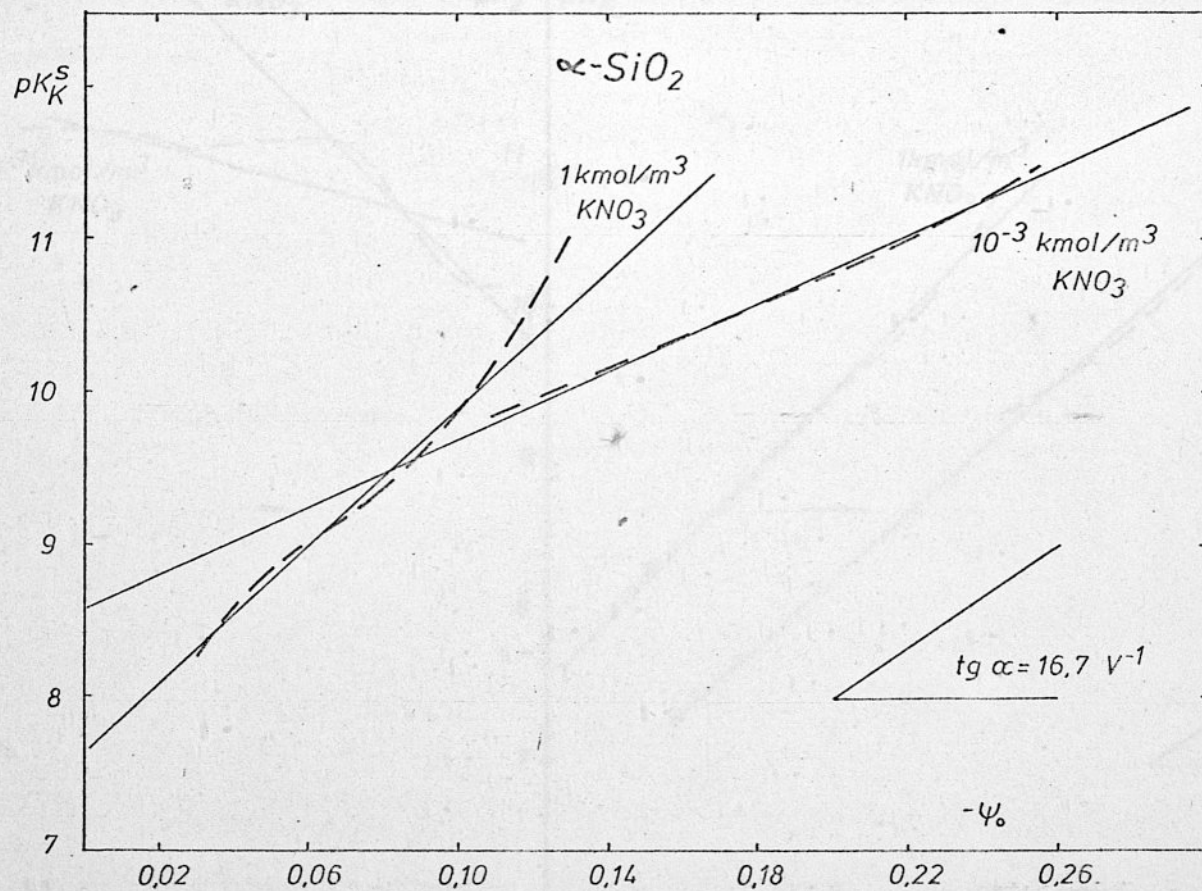


Rys.13. Zależność pozornych powierzchniowych stałych dysocjacji od potencjału powierzchniowego.



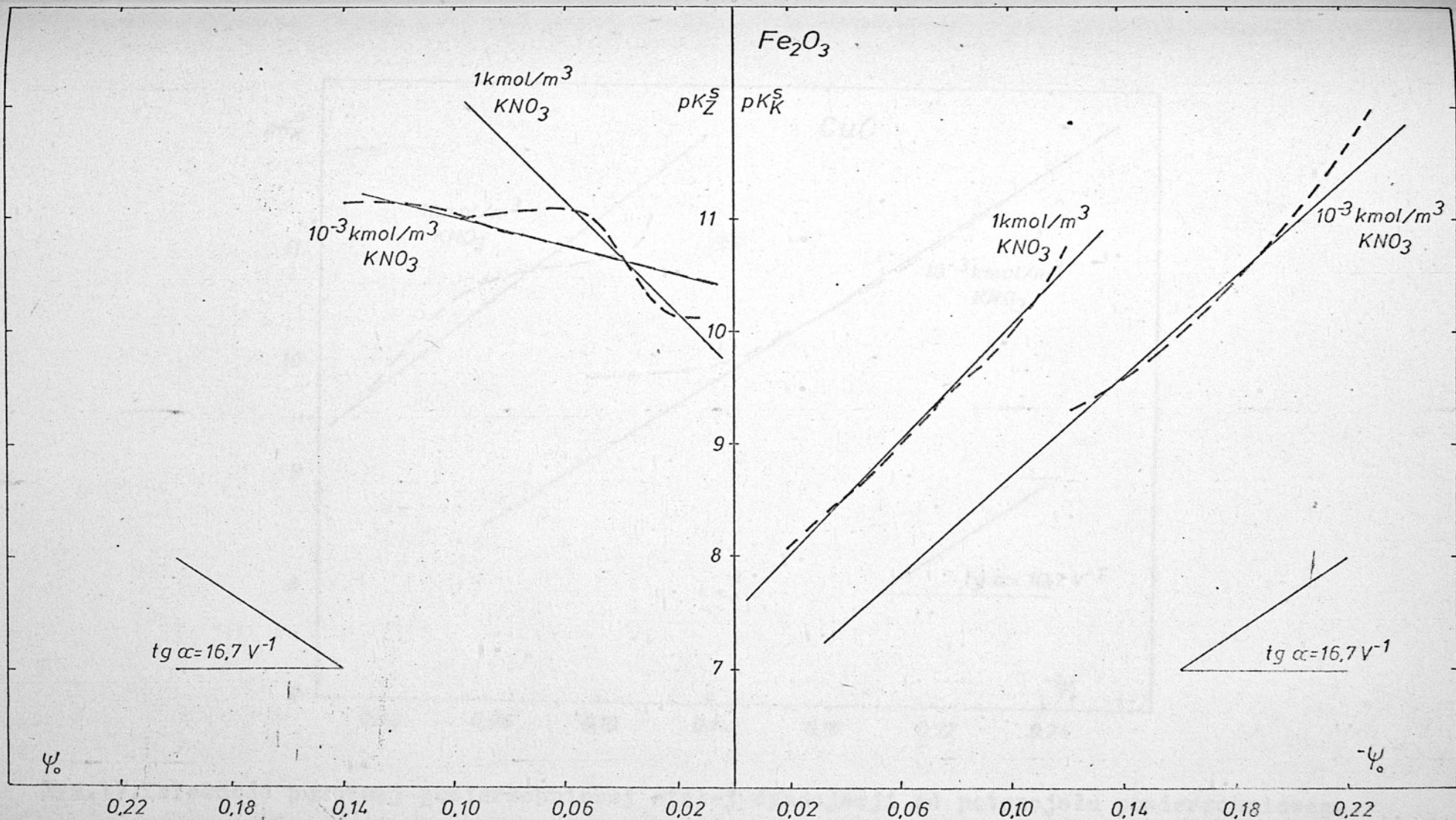


Rys.14. Zależność pozornej powierzchniowej stałej dysocjacji od potencjału powierzchniowego.

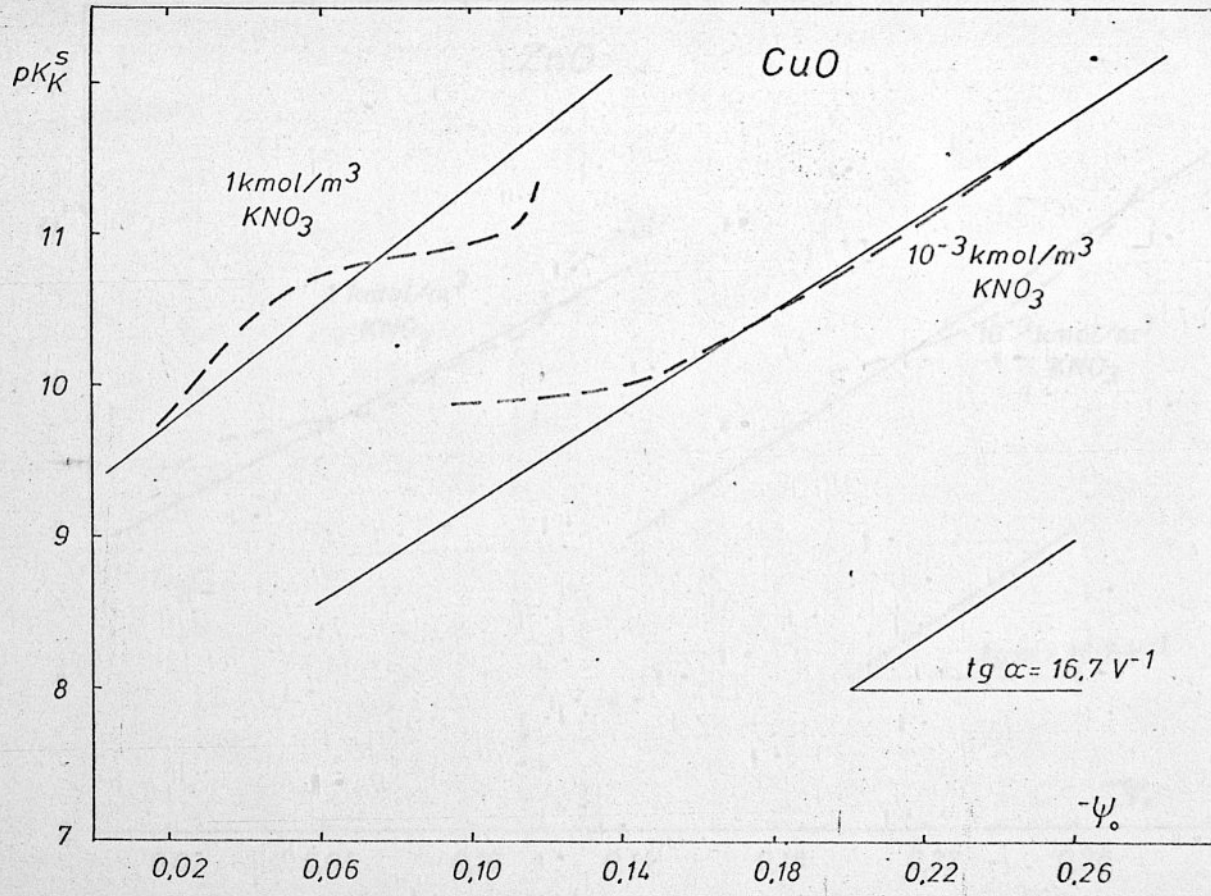


Rys.15. Zależność pozornej powierzchniowej stałej dysocjacji od potencjału powierzchniowego.



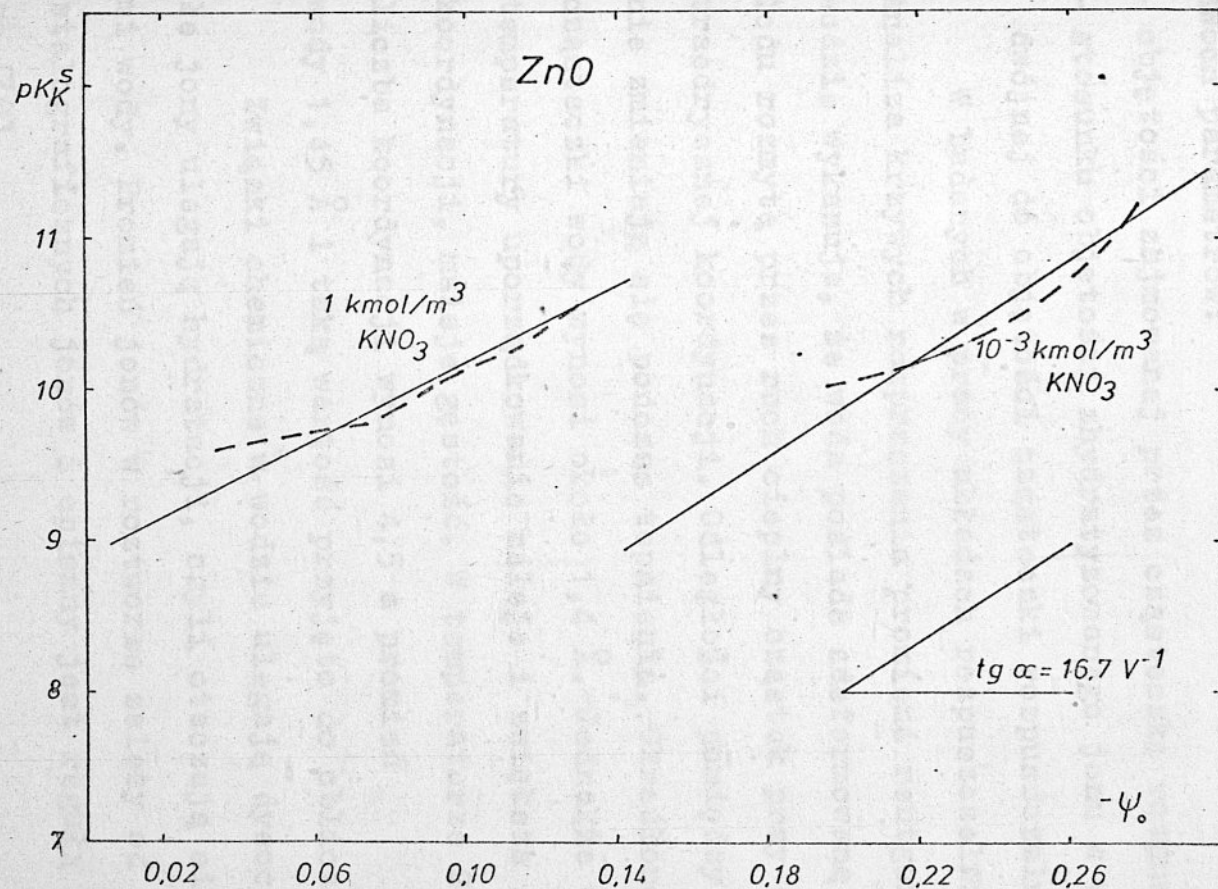


Rys.16. Zależność pozornych powierzchniowych stałych dysocjacji od potencjału powierzchniowego.



Rys.17. Zależność pozornej powierzchniowej stałej dysocjacji od potencjału powierzchniowego.





Rys.18. Zależność pozornej powierzchniowej stałej dysocjacji od potencjału powierzchniowego.

### 3.2. Teoria Freisego

Dla obliczenia ładunku od potencjału powierzchniowego według równań podanych przez Freisego istotne jest przyjęcie dwóch parametrów:

- objętości zajmowanej przez cząsteczkę rozpuszczalnika,
- stosunku objętości zhydratyzowanego jonu w warstwie podwójnej do objętości cząsteczki rozpuszczalnika.

W badanych w pracy układach rozpuszczalnikiem jest woda. Analiza krzywych rozpraszania promieni rentgenowskich w wodzie wykazuje, że woda posiada zdeformowaną strukturę lodu rozmytą przez ruch cieplny cząstek przy zachowaniu tetraedrycznej koordynacji. Odległości pomiędzy cząsteczkami nie zmieniają się podczas topnienia. Określono, że promień cząsteczki wody wynosi około 1,4 Å. Jednakże wraz ze wzrostem temperatury uporządkowanie maleje i zwiększa się liczba koordynacji, maleje gęstość. W temperaturze 25° C średnia liczba koordynacji wynosi 4,5 a promień cząsteczki wody 1,45 Å i taką wartość przyjęto do obliczeń [20]

Związki chemiczne w wodzie ulegają dysocjacji a powstałe jony ulegają hydratacji, czyli otaczają się cząsteczkami wody. Promień jonów w roztworze zależy od promieni krystalograficznych jonów i opisany jest regułą Kapustinskiego [20]

$$r_k = r_k^k + 0,028 \quad /134/$$

Dla stosowanych w pomiarach jonów  $K^+$  promień jonowy wynosi

$$r_K + = 0,133 + 0,028 = 0,161$$

/135/

Stąd stosunek objętości zhydratyzowanych jonów potasowych do objętości cząsteczki wody wynosi:

$$\frac{v_{K^+}}{v_{H_2O}} = 1,37 \approx 1$$

/136/

Do wyznaczenia zależności ładunku powierzchniowego od potencjału powierzchniowego przyjęto wartość stałej dielektrycznej roztworu wodnego o sile jonowej  $1 \text{ kmol/m}^3$  wynoszącą  $77,9 \cdot 10^{-10} \text{ CV}^{-1} \text{ m}^{-1}$  dla  $10^{-3} \text{ kmol/m}^3$  wartość  $87 \cdot 10^{-10} \text{ CV}^{-1} \text{ m}^{-1}$  Wyniki obliczeń przedstawiono na rys. 2 /załącznik II/. Porównanie krzywych otrzymanych z równania Freisego i Gouy-Chapmana wskazuje, że spadek potencjału w warstwie podwójnej /część dyfuzyjna/ przy uwzględnieniu objętości własnej jonów jest identyczny do ładunku około  $0,5 \text{ C/m}^2$ , tak jak bez uwzględniania wymiarów jonów tworzących warstwę dyfuzyjną. Dopiero przy dużych ładunkach potencjał obliczany według równań Freisego jest większy niż to wynika z równań Gouy-Chapmana. W przypadku tlenków najczęściej mierzy się ładunki powierzchniowe w zakresie  $0-0,6 \text{ C/m}^2$ , dopuszczalne jest zatem pominięcie wpływu objętości jonów na zależność ładunek powierzchniowy - potencjał  $\psi_0$ .



### 3.3. Teoria Brodowskiego-Strehlowa.

Teoria Brodowskiego-Strehlowa opisana w rozdziale 2.5 uwzględnia zmianę stałej dielektrycznej od pola elektrycznego wywołanego lokalnym ładunkiem, a także uwzględnia objętość własną jonów tworzących warstwę podwójną w równaniach opisujących potencjał powierzchniowy od ładunku powierzchniowego. Wyliczona funkcja  $\sigma = f / \psi_0 /$  przy założeniu, że zhydratyzowane jony mają efektywny promień  $3 \cdot 10^{-10}$  m /tak jak proponują autorzy przez analogię do teorii elektrolitów Debye'a-Hückela/ oraz przy założeniu zmienności stałej dielektrycznej wg równania Onsagera-Kirwooda wykazuje silną zależność potencjału od ładunku powierzchniowego /rys.3. - załącznik II /. Przyjęcie efektywnego promienia jonowego równego promieniowi w stanie krystalicznym /dla  $K^+$   $1,33 \cdot 10^{-10}$  m/ zmienia nieco przebieg funkcji /przebieg bardziej łagodny/. Jednakże próba wyznaczenia powierzchniowych stałych dysocjacji w oparciu o teorię Brodowskiego-Strehlowa i wyników pomiarowych nie powiodła się, gdyż wyznaczone stałe charakteryzowały się ostrą zależnością od pH roztworu (stałe silnie rosły wraz ze wzrostem pH), szczególnie w zakresach dużych ładunków powierzchniowych /0,2 - 1,0 C/m<sup>2</sup>/. Wynikać to może z faktu, że zmiana stałej dielektrycznej roztworu opisana przez Onsagera-Kirwooda jest prawdziwa dla małych ładunków powierzchniowych. Wykonane przez Brodowskiego i Strehlowa w oparciu o równania /63/ i /76/ obliczenia pojemności warstwy podwójnej w zakresie ładunków powierzchniowych -0,16 - +0,08 C/m<sup>2</sup> są zgodne z wartościami pomiarowymi

Grahame'a na Hg [9]. Jednakże nie ma dowodów na to, że w zakresach dużych ładunków powierzchniowych tj.  $0,2 - 1 \text{ C/m}^2$  funkcja Onsagera-Kirwooda dobrze opisuje zmianę stałej dielektrycznej roztworu. Niemożliwość wyznaczenia powierzchniowej stałej dysocjacji w zakresach dużych ładunków jest pośrednim dowodem braku zgodności funkcji Onsagera-Kirwooda oraz równań Brodowskiego-Strehlowa z rzeczywistymi zależnościami między potencjałem i ładunkiem powierzchniowym.

### 3.4. Poszerzona teoria Grahame'a.

Teoria Grahame'a jak opisano w rozdziale 2.4 uwzględnia w stosunku do teorii Gouy-Chapmana zmianę stałej dielektrycznej rozpuszczalnika w warstwie podwójnej w zależności od pola elektrycznego. W przeciwieństwie jednak do jednoznacznej funkcji Onsagera i Kirwooda, wykorzystanej przez Brodowskiego i Strehlowa, funkcją podana przez Grahame'a przedstawia rodzinę funkcji, o zmienności zależnej od parametru  $m$ , którego wartość należy określić eksperymentalnie dla każdego badanego układu. Wprowadzenie do teorii Grahame'a funkcji rozkładu jonów w warstwie podwójnej z uwzględnieniem realnej objętości jonów pozwoli na zastosowanie równania warstwy podwójnej prawdopodobnie do wszystkich układów ciało stałe - ciecz. Rozwiązanie tak poszerzonej funkcji można dokonać w sposób podany przez Brodowskiego i Strehlowa [26]. Otrzymana zależność spadku potencjału w warstwie podwójnej od ładunku powierzchniowego jest więc teorią Grahame'a po-



szerzoną o funkcję rozkładu Eigene-Wicka i rozwiązana metodą Brodowskiego-Strehlowa. Dla rozwiązania tej funkcji przyjęto postacie funkcji  $G = f/E/$  oraz  $H = f / \Psi_0/$ :

$$G/E/ = \left\{ \frac{a}{\left[1 + \left(\frac{b}{m}\right) E_0^2\right]^m} + c \right\} E_0^2 - \int_0^{E_0} \left\{ \frac{a}{\left[1 + \left(\frac{b}{m}\right) E^2\right]^m} + c \right\} E dE \quad /137/$$

$$H/\Psi_0/ = \frac{4\pi KT}{v} \ln \left[ 1 + 2nv/1-nv/ / \cos \frac{e\Psi_0}{KT} - 1/ \right] \quad /138/$$

Wyznaczenie spadku potencjału w warstwie podwójnej w zależności od ładunku powierzchniowego dokonano na drodze graficznej oraz za pomocą maszyny matematycznej\*. W przypadku metody graficznej sporządzono wykres funkcji  $H = f / \Psi_0/$  oraz następnie funkcji  $G = f/E/$ . Zgodnie z równością  $G = H$  /równanie 76/ przez połączenie tych funkcji otrzymano zależność  $\Psi_0 = f/E/$ . Dla tych samych wartości E w oparciu o równanie:

$$4\pi\sigma = E_0 \left\{ \frac{a}{\left[1 + \left(\frac{b}{m}\right) E_0^2\right]^m} + c \right\} \quad /139/$$

otrzymano zależność  $E = f / \sigma/$  i ostatecznie zależność  $\Psi_0 = f / \sigma/$ . Do obliczeń w roztworach o sile jonowej  $1 \text{ kmol/m}^3$   $\text{KNO}_3$  przyjęto ilość cząsteczek elektrolitu inertnego  $n = 6,02 \cdot 10^{26}$  cząstek/kmol, objętość zhydratyzowanego jonu  $v = 4/3\pi r^3 / r = 1,61 \cdot 10^{-10}$  m zgodnie z regułą Kapustinskiego dla jonów  $\text{K}^+$ , stała dielektryczna wody  $D_{E=0} = 77,9 \cdot 10^{-10} \text{ CV}^{-1}\text{m}^{-1}$ , stała dielektryczna wody jako cieczy

\* Program obliczeń wykonał mgr inż. J. Mager.



niepolarnej  $C = 3,33 \cdot 10^{-10} \text{CV}^{-1}\text{m}^{-1}$ , stała Malscha  $b = 1,2 \cdot 10^{-17} \text{m}^2\text{V}^{-2}$ ,  $m$  zmienne /0, 1/2, 1/4, 1/10, 1/20, 1/100/.

Wyniki obliczeń przedstawiono na rys. 4, załącznik II /.

Przedstawione na rys. 4 /załącznik II/ funkcje  $\sigma = f / \psi_0 /$  obliczone w celu wyznaczenia powierzchniowych stałych dysocjacji. Nie można jednak wprost skorzystać z tych danych, z powodu nieznaności wartości liczbowej parametru  $m$  dla badanych układów. Przyjmując za kryterium wyboru parametru  $m$  powierzchniowe stałe dysocjacji stwierdzono, że przy wartości  $m = 1/6$  /dysocjacja kwasowa, siła jonowa  $1 \text{ kmol/m}^3 \text{KNO}_3 /$  dla tlenków  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  wyliczone powierzchniowe stałe dysocjacji nie wykazują już zależności od pH roztworu a ich przedziały ufności są mniejsze niż przy stosowaniu równania Gouy-Chapmana. Wyniki obliczeń tych stałych, wraz z przedziałami ufności /z prawdopodobieństwem 95 %/ przedstawiono w tabeli 4. Gdy dla badanych układów zostaną określone zależności między stałymi dielektrycznymi a natężeniem pola elektrycznego stanie się możliwe sprawdzenie przedstawionego rozumowania.

TABELA 4. Powierzchniowe stałe dysocjacji wyznaczone w oparciu o miareczkowanie potencjometryczne i rozszerzoną teorię Grahame'a.

Tlenek	$pK_{lc}^S$ / 1 kmol/m <sup>3</sup> KNO <sub>3</sub> /
SiO <sub>2</sub>	7,86 ± 0,24
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,90 ± 0,14
ThO <sub>2</sub>	8,41 ± 0,11
ZrO <sub>2</sub>	8,48 ± 0,07
CuO	9,34 ± 0,32

#### 4. ZASTOSOWANIE IZOTERM ADSORPCJI DO WYZNACZANIA POWIERZCHNIOWYCH STAŁYCH DYSOCJACJI.

Proces tworzenia się ładunku powierzchniowego można traktować jako dysocjację powierzchniowych grup metalohydroksylowych lub jako adsorpcję jonów OH<sup>-</sup> na powierzchni obojętnego tlenku. Obydwa modele są równocenne i prowadzą do identycznego stanu powierzchni, jednak ze względów opisowych i formalnych do opisu zjawisk powierzchniowych przy użyciu izoterm adsorpcji łatwiejsze jest przyjęcie adsorpcyjnego mechanizmu tworzenia się ładunku. Stosując izotermy adsorpcji zakłada się, że warstwa podwójna składa się z war-

stwy zaadsorbowanych jonów OH<sup>-</sup> na powierzchni obojętnego tlenku dając ujemny ładunek powierzchniowy oraz warstwy przeciwnych dodatnich tworzących warstwę dyfuzyjną typu Gouy-Chapmana. Dla dodatnio naładowanej powierzchni przyjmuje się adsorpcję jonów H<sup>+</sup>. Zastosowanie izoterm adsorpcji do wyznaczania powierzchniowych stałych dysocjacji narzuca konieczność wprowadzenia odpowiedniego wyrażenia na powierzchniową stałą adsorpcji.

Potencjał powierzchni  $\psi_0$  w myśl teorii warstwy podwójnej jest funkcją ładunku powierzchniowego, zaś ładunek jest funkcją stopnia pokrycia powierzchni jonami OH<sup>-</sup>, zatem potencjał powierzchni można również wyrazić jako funkcję stopnia pokrycia  $\theta$ .

$$- \psi_0 = f / \theta_- / \quad /140/$$

$$+ \psi_0 = f / \theta_+ / \quad /141/$$

Stąd wyrażenie na powierzchniową stałą adsorpcji jonów OH<sup>-</sup> /z = - 1/ można zapisać jako:

$$pK_{OH}^S = pK_{iOH}^S + \psi_0 f / \theta_- / \quad /142/$$

lub dla adsorpcji jonów H<sup>+</sup> /z = 1/:

$$pK_H^S = K_{iH}^S + \psi_0 f / \theta_+ / \quad /143/$$

Wielkość  $\theta$  przyjmuje wartości od zera do jedności, co powoduje, że funkcja  $\psi_0 f / \theta$  / przyjmuje wartość :

$$\theta \rightarrow 0 \quad \psi_0 f / \theta \rightarrow 0, \quad \psi_0 \rightarrow 0, \quad \psi_0 f / \theta_- / \rightarrow 0 \quad /144/$$



Zatem gdy  $\theta \rightarrow 0$  pozorna stała adsorpcji zbliża się do termodynamicznej powierzchniowej stałej adsorpcji:



oraz



Hipotetyczną zmianę pozornej stałej adsorpcji w zależności od  $\theta$  przedstawiono na rys. 19. Charakter jej zmienności zależy od przyjętej funkcji  $\psi_0 f/\theta$ .

#### 4.1. Izoterma Tiomkina

Izoterma Tiomkina zakłada, że potencjał termodynamiczny adsorpcji opisany izotermą Langmira zmienia się liniowo ze stopniem pokrycia  $\theta$  /80/, zatem i pozorna stała adsorpcji zmienia się według równania

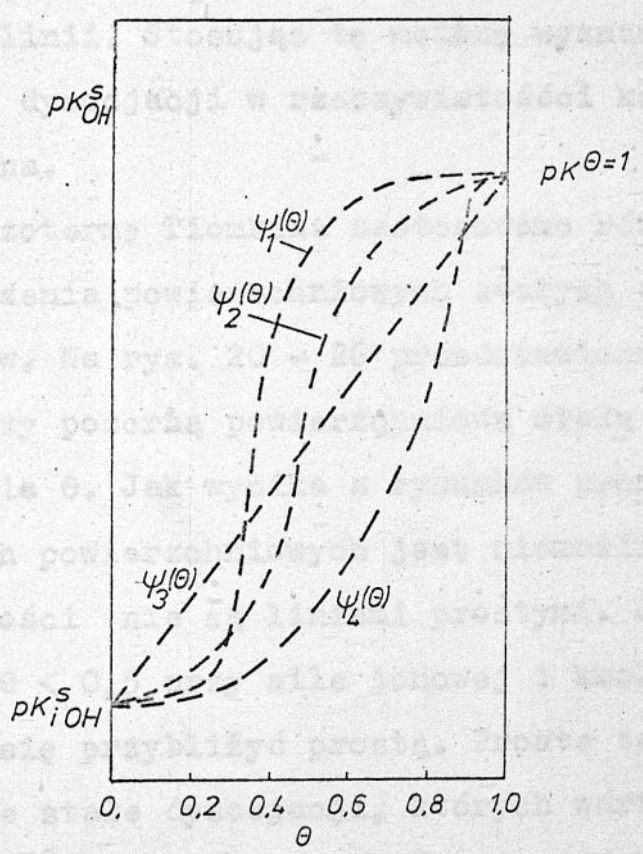
$$pK_{OH}^S = pK_{iOH}^S /1 - n\theta / \quad /147/$$

Izotermę Tiomkina dla adsorpcji jonów  $OH^-$  na powierzchni tlenków można przedstawić w postaci równania linii prostej:

$$pK_{OH}^S = -pOH - \log \frac{\theta}{1-\theta} = -pK_{iOH}^S \cdot n\theta + pK_{iOH}^S \quad /148/$$

$$y = Ax + B$$

Sporządzając graficznie zależność między  $pK_{OH}^S$  i  $\theta$  dla układów, które spełniają równanie /148/ otrzymuje się zależność liniową.

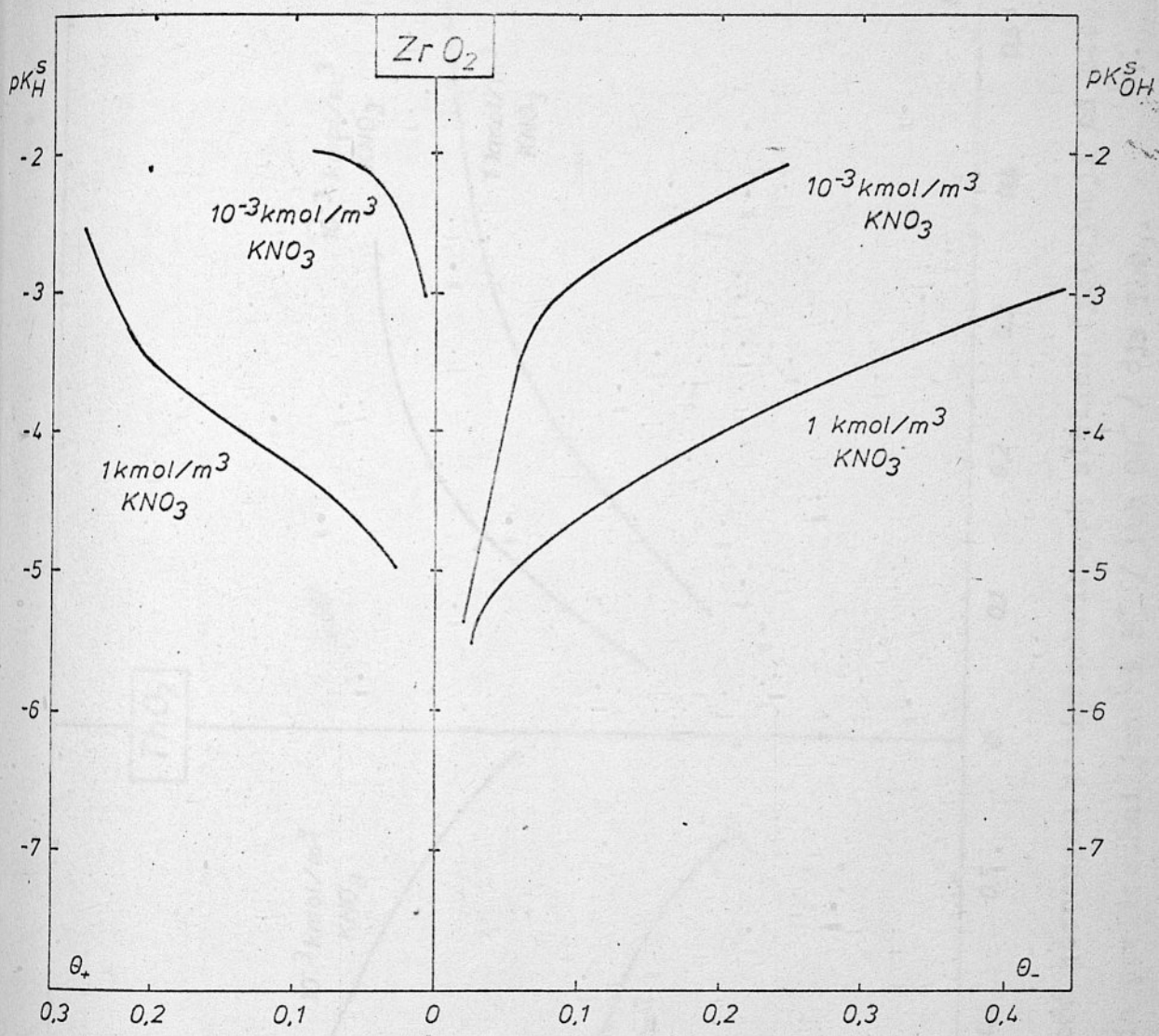


Rys.19. Hipotetyczne zmiany pozornej stałej dysocjacji od stopnie pokrycie powierzchni  $\theta$  .

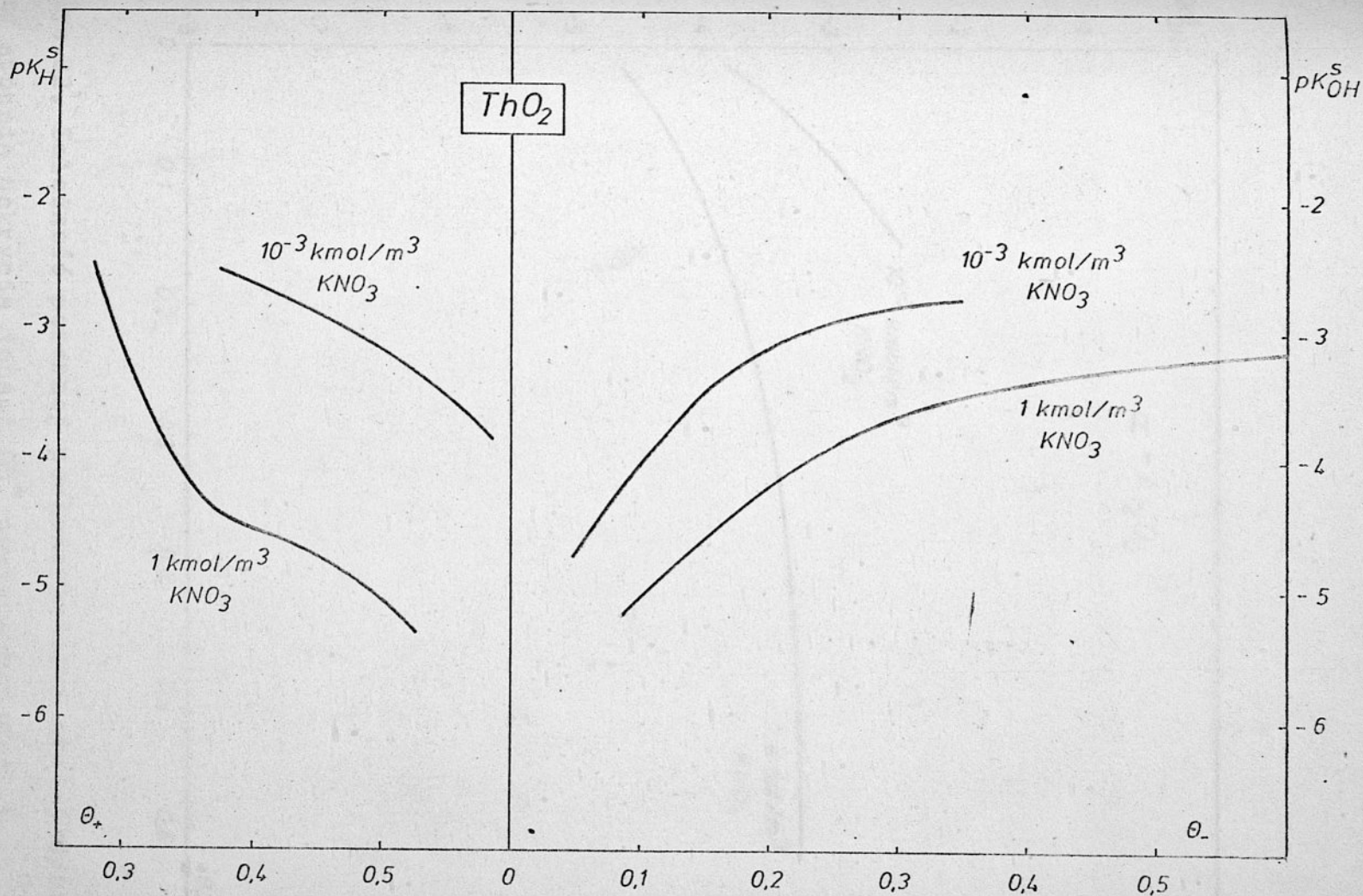
W dotychczas publikowanych pracach o powierzchniowych stałych dysocjacji (adsorpcji) stosuje się prawie wyłącznie graficzne jej wyznaczanie przez ekstrapolację wartości  $\theta$  do  $\theta = 0$ . W pracach tych przy dużych siłach jonowych /od 1 do 3 kmol/m<sup>3</sup> / w zakresach  $\theta = 0,2$  do  $\theta = 0,6$  otrzymywano równania linii. Stosując tę metodę wyznaczania specyficznej stałej dysocjacji w rzeczywistości korzysta się z izotermy Tiomkina.

Izoterme Tiomkina zastosowano również w tej pracy do wyznaczenia powierzchniowych stałych dysocjacji badanych tlenków. Na rys. 20 - 26 przedstawiono graficznie zależności pomiędzy pozorną powierzchniową stałą dysocjacji a stopniem pokrycia  $\theta$ . Jak wynika z rysunków precyzyjne wyznaczenie stałych powierzchniowych jest niemożliwe, gdyż przedstawione zależności nie są liniami prostymi. Jednakże w zakresie  $0,1 < \theta < 0,5$  przy sile jonowej 1 kmol/m<sup>3</sup> punkty pomiarowe dadzą się przybliżyć prostą. Proste te wyznaczają powierzchniowe stałe dysocjacji, których wartości dla siły jonowej 1 kmol/m<sup>3</sup> wynoszą około  $pK_{OH}^S = 5,5$  /  $pK_K^S = 8,5$ /. Jednakże dla  $\theta < 0,1$  wartości  $pK_{OH}^S$  gwałtownie maleją i wyznaczenie dokładnej wartości stałej powierzchniowej jest niemożliwe. Dla siły jonowej  $10^{-3}$  kmol/m<sup>3</sup> KNO<sub>3</sub>, zależności stałej dysocjacji od  $\theta$  jeszcze trudniej opisać prostą.

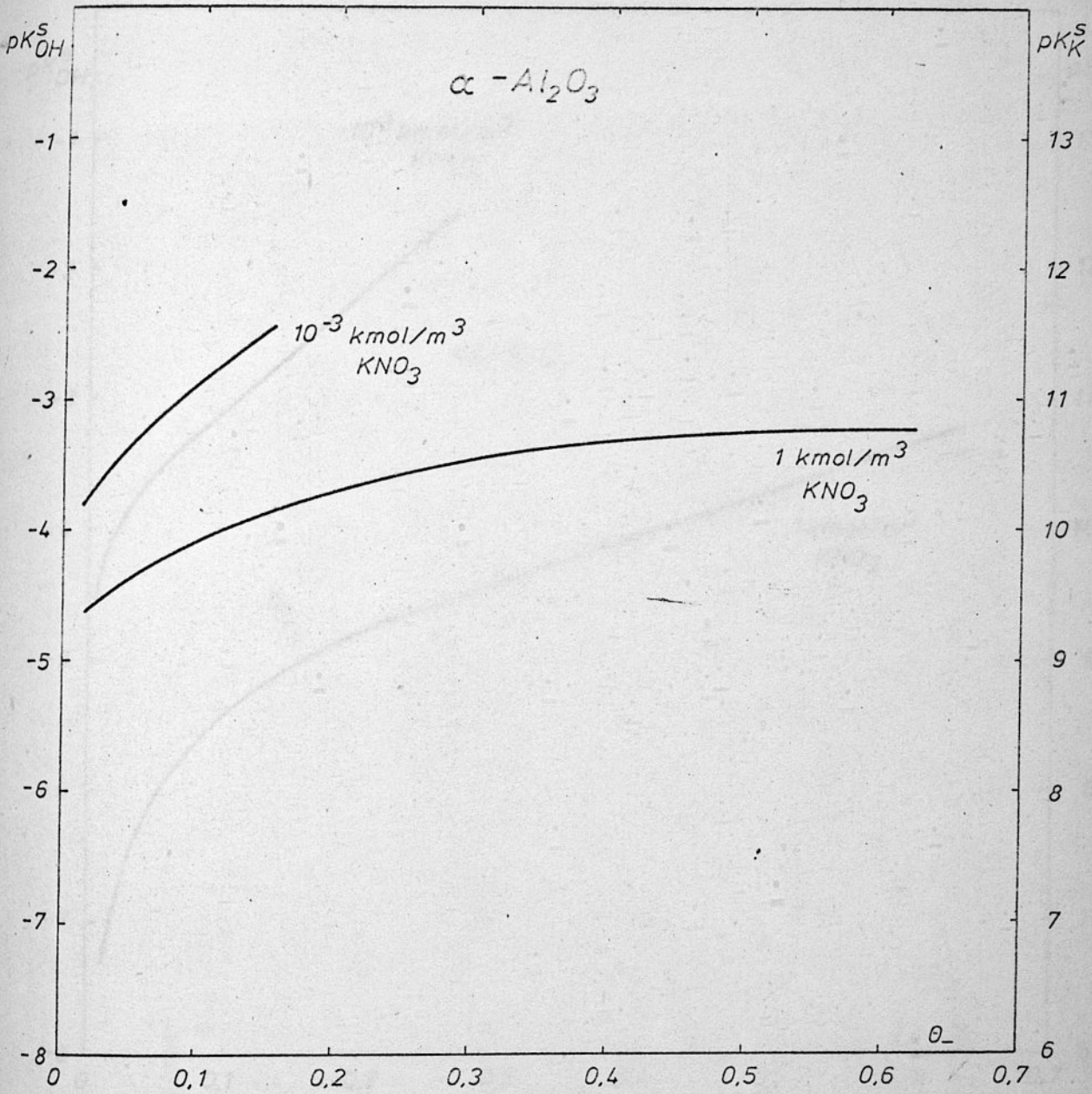




Rys. 20. Zależność pozornych powierzchniowych stałych dysocjacji od stopnia pokrycia powierzchni jonami  $H^+$  /lub  $OH^-$ / dla  $ZrO_2$ .

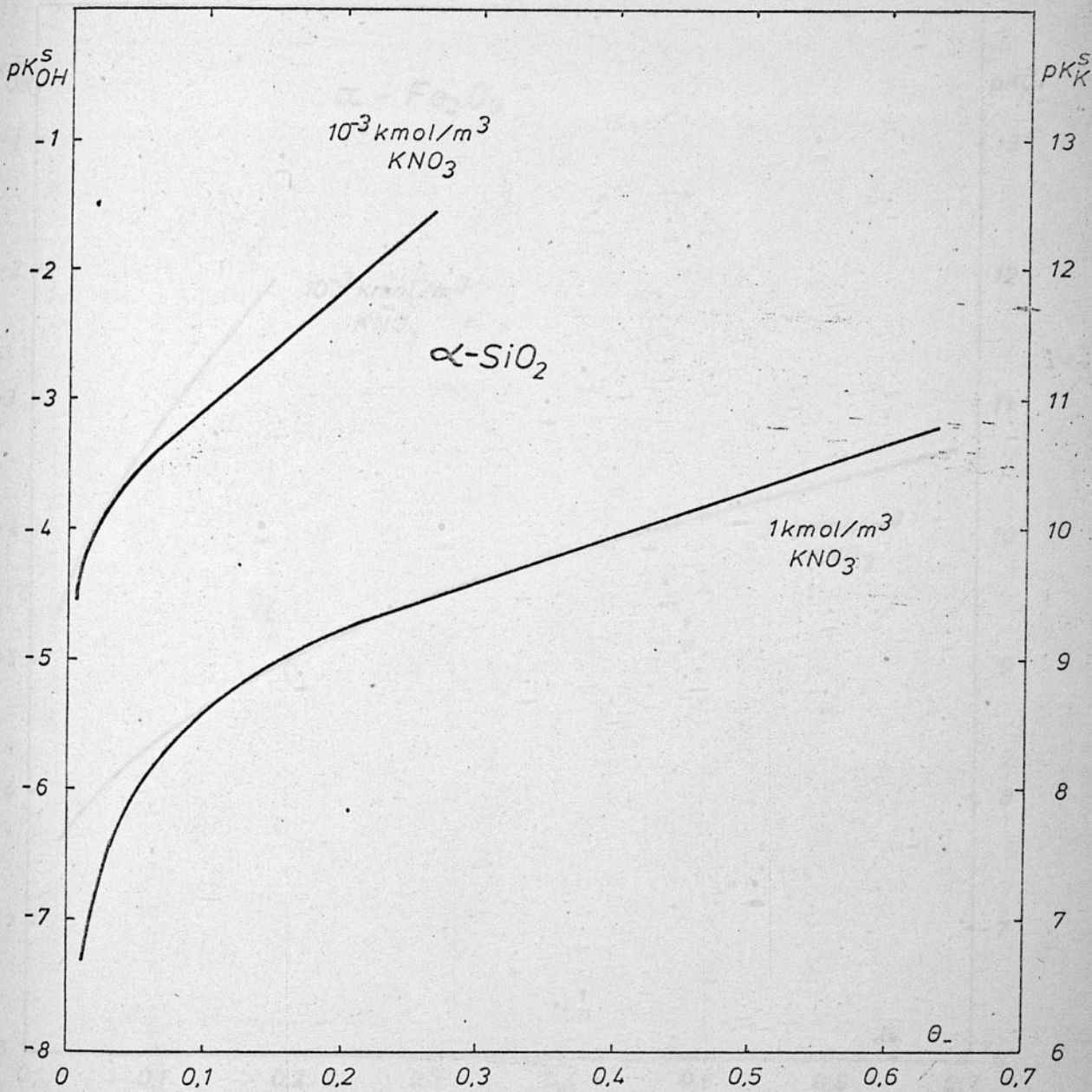


Rys.21. Zależność pozornych powierzchniowych stałych dysocjacji od stopnia pokrycia powierzchni jonami  $H^+$  / lub  $OH^-$  / dla  $ThO_2$ .

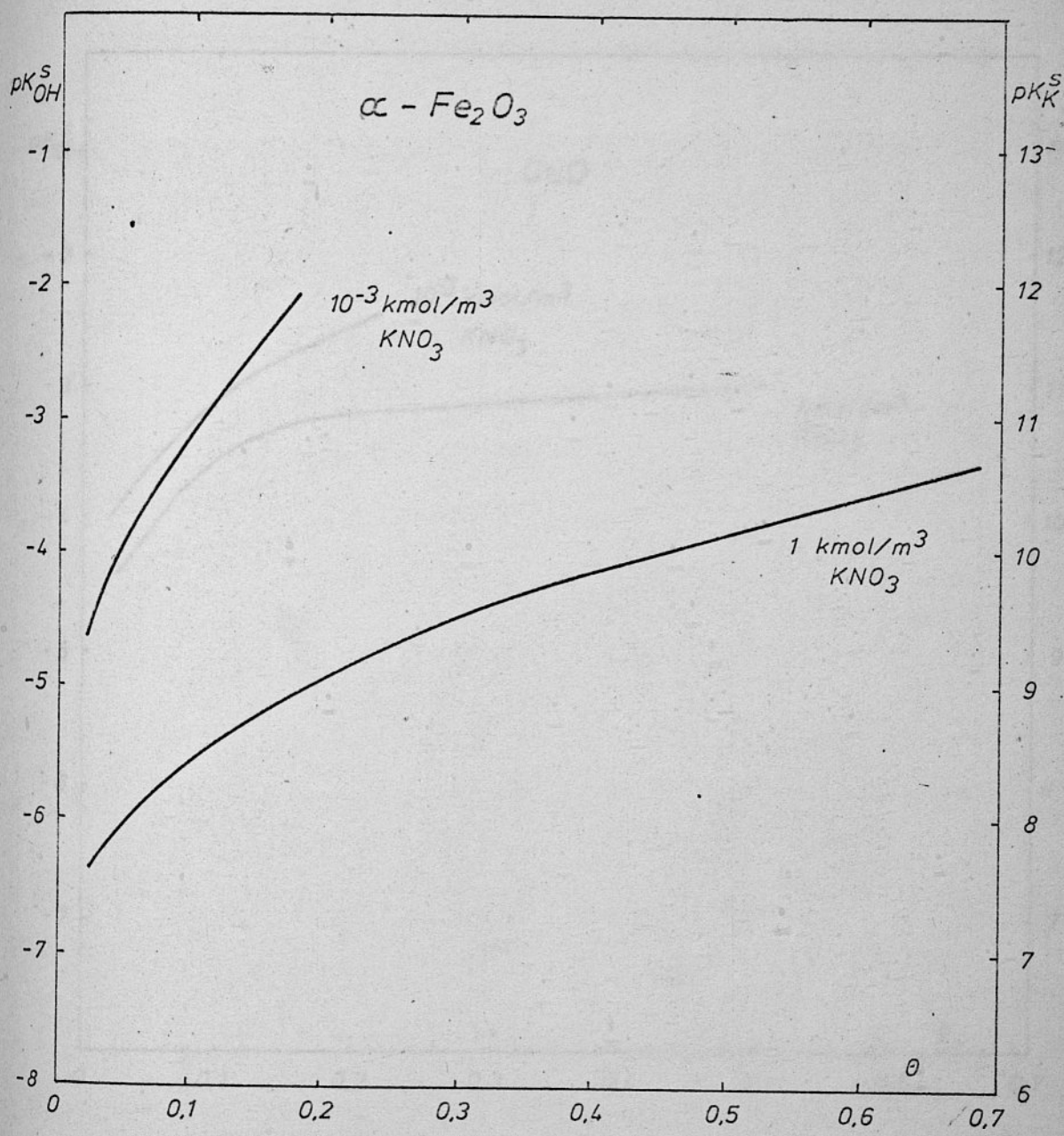


Rys.22. Zależność pozornej powierzchniowej stałej dysocjacji od stopnia pokrycia jonami  $\text{OH}^-$  powierzchni  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

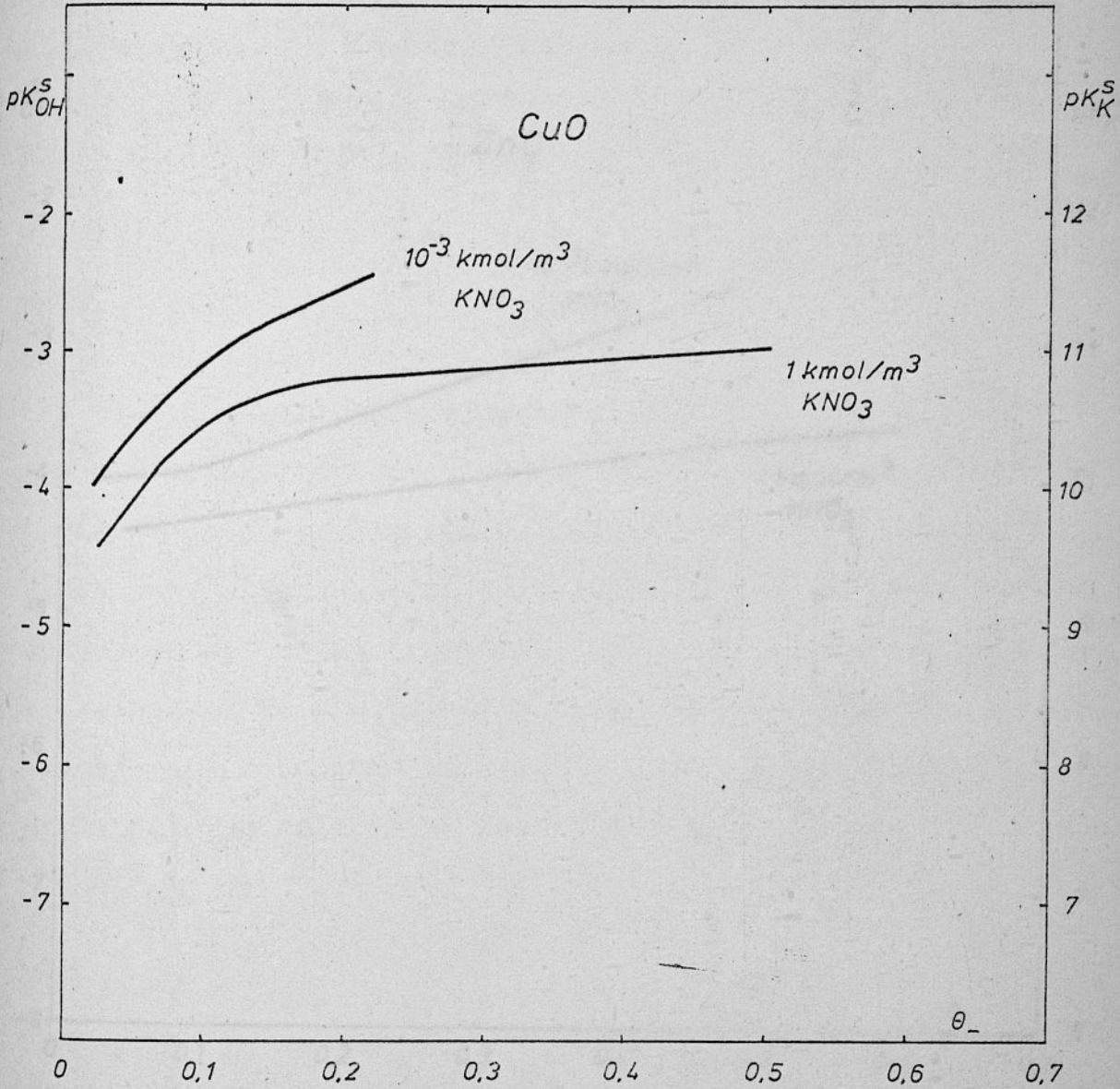




Rys.23. Zależność pozornej powierzchniowej stałej dysocjacji od stopnia pokrycia jonami  $OH^-$  powierzchni  $\alpha$ -kwarcu.

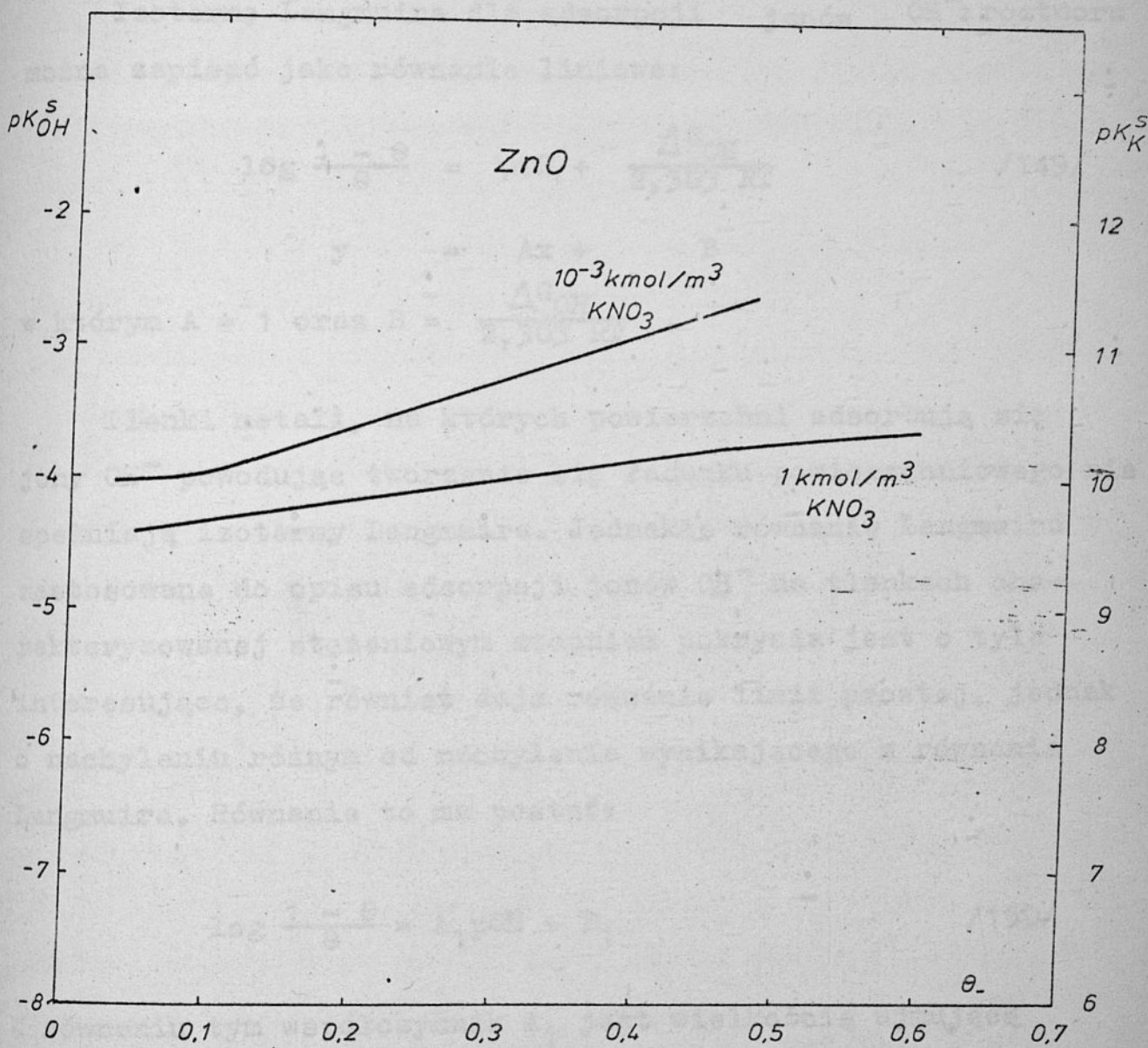


Rys.24. Zależność pozornej powierzchniowej stałej dysocjacji od stopnia pokrycia jonami  $OH^-$  powierzchni  $\alpha-Fe_2O_3$ .



Rys.25. Zależność pozornej powierzchniowej stałej dysocjacji od stopnia pokrycia jonami  $OH^-$  powierzchni  $CuO$ .





Rys.26. Zależność pozornej powierzchniowej stałej dysocjacji od stopnia pokrycia jonami  $OH^-$  powierzchni  $ZnO$ .

#### 4.2. Zmodyfikowana izoterma Langmuira.

Izoterme Langmuira dla adsorpcji jonów OH<sup>-</sup> z roztworu można zapisać jako równanie liniowe:

$$\log \frac{1 - \theta}{\theta} = pOH + \frac{\Delta G_{OH}}{2,303 RT} \quad /149/$$

$$y = Ax + B$$

w którym  $A = 1$  oraz  $B = \frac{\Delta G_{OH}}{2,303 RT}$ .

Tlenki metali, na których powierzchni adsorbują się jony OH<sup>-</sup> powodując tworzenie się ładunku powierzchniowego nie spełniają izotermy Langmuira. Jednakże równanie Langmuira zastosowane do opisu adsorpcji jonów OH<sup>-</sup> na tlenkach charakteryzowanej stężeniowym stopniem pokrycia jest o tyle interesujące, że również daje równanie linii prostej, jednak o nachyleniu różnym od nachylenia wynikającego z równania Langmuira. Równanie to ma postać:

$$\log \frac{1 - \theta}{\theta} = A_1 pOH + B_1 \quad /150/$$

W równaniu tym współczynnik  $A_1$  jest wielkością ujmującą wpływ różnych czynników na zmienność potencjału termodynamicznego adsorpcji, takich jak oddziaływania między zaadsorbowanymi cząsteczkami, współczynniki aktywności jonów, istnienie potencjału powierzchniowego.

$B_1$  jest wartością stałą odpowiadającą pozornej stałej adsorpcji jonów OH<sup>-</sup> na powierzchni tlenków przy  $pOH = 0$  czyli

jednostkowym stężeniu jonów  $\text{OH}^-$  /1 kmol/m<sup>3</sup>/, przy założeniu liniowej zależności między  $\log \frac{1-\theta}{\theta}$  a pOH w całym zakresie pH.

Równanie /150/ jest izotermą adsorpcji dla tlenków. Jest to równanie empiryczne opisujące krzywą miareczkowania zawiesiny tlenku zawierające dwie stałe  $A_1$  i  $B_1$ . Równanie to jest podobne do równania opisującego własności kwasowo-zasadowe polielektrolitów organicznych.

Empiryczne równanie opisujące zależność między pozorną powierzchniową stałą adsorpcji a stopniem pokrycia  $\theta$  można również zapisać analogicznie do równań stosowanych przy określaniu stałych dla polielektrolitów organicznych a mianowicie:

$$\text{pOH} = A_2 \log \frac{1-\theta}{\theta} + B_2 \quad /151/$$

$$y = Ax + B$$

W równaniu tym  $B_2$  jest pozorną stałą dysocjacji odniesioną do stanu gdy  $\theta = 0,5$ , zaś współczynnik  $A_2$  ujmuje wszystkie czynniki wpływające na zmienność stałej adsorpcji.

Równanie /151/ jest o tyle interesujące, że łatwo jest wyznaczyć wartość pozornej stałej dysocjacji przy  $\theta = 0,5$  gdyż w tych warunkach:

$$\text{pOH} = -\text{pK}^S \quad / \theta = 0,5 / \quad /152/$$

Wartość tę można wyznaczyć z dużą dokładnością i może służyć do porównywania własności kwasowo-zasadowych powierz-



chńiowych grup metalohydroksylowych poszczególnych tlenków między sobą lub z odpowiednimi stałymi dysocjacji tlenków /form aqua/. Zależność pomiędzy  $\log \frac{1-\theta}{\theta} = f/pH/$  dla badanych tlenków pokazano na rys. 27 - 33. Z rysunków tych można odczytywać zarówno wartości  $B_1$  jak i  $pK^S$  przy  $\theta = 0,5$ . Wartości tych stałych oraz współczynników  $A_1$  i  $A_2$  przedstawiono w tabelach 5 i 6.

### 5. ZALEŻNOŚĆ POZORNÝCH POWIERZCHNIOWYCH STAŁYCH DYSOCJACJI OD pH ROZTWORU.

Jeszcze jednym rozwiązaniem ogólnego równania opisującego zmianę pozornej stałej dysocjacji od potencjału  $\Psi_0$  może być przyjęcie, że zależy on od pH roztworu czyli

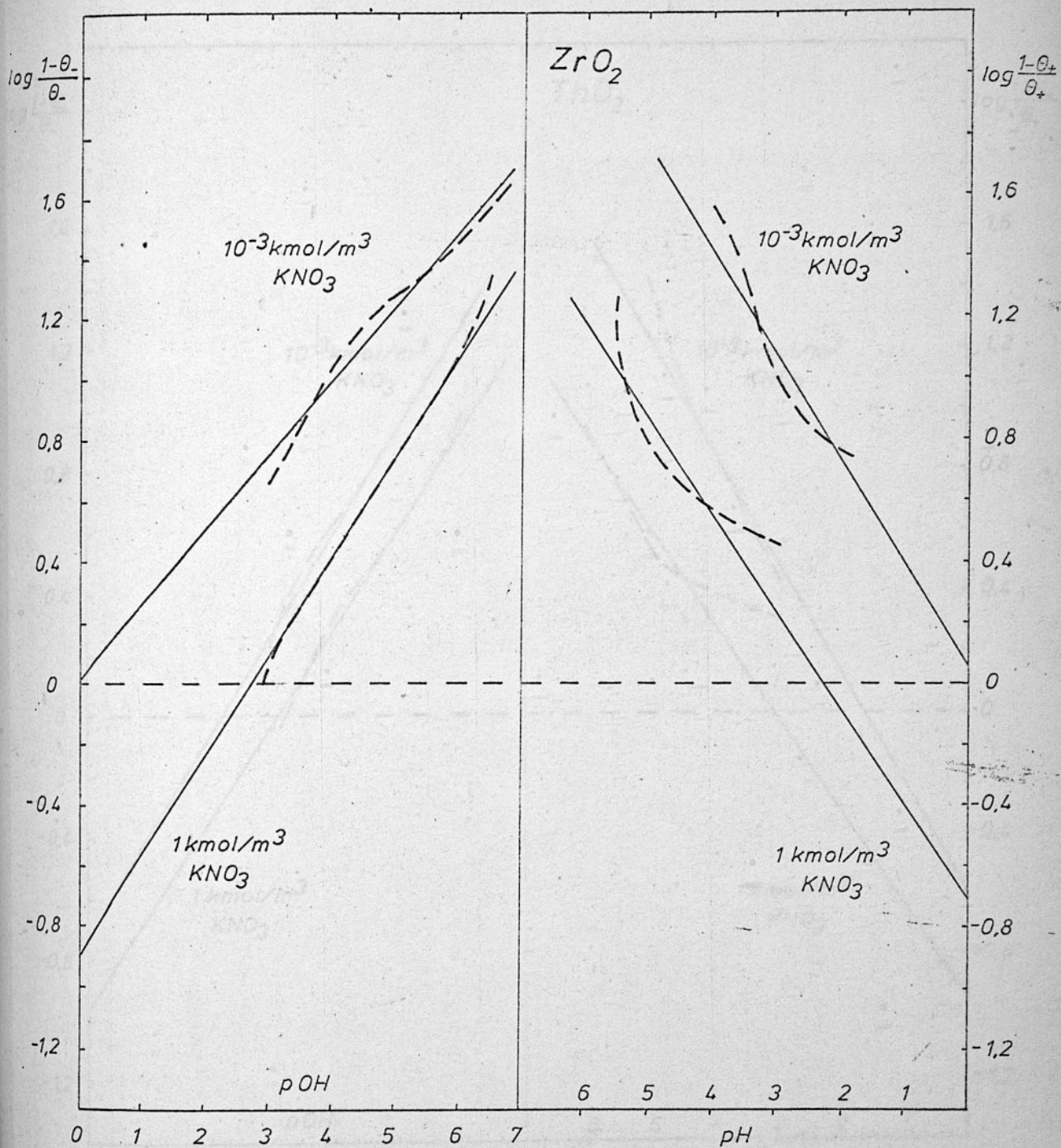
$$pK_k^S = pK_{ik}^S + \Psi f/pH/ \quad /153/$$

oraz

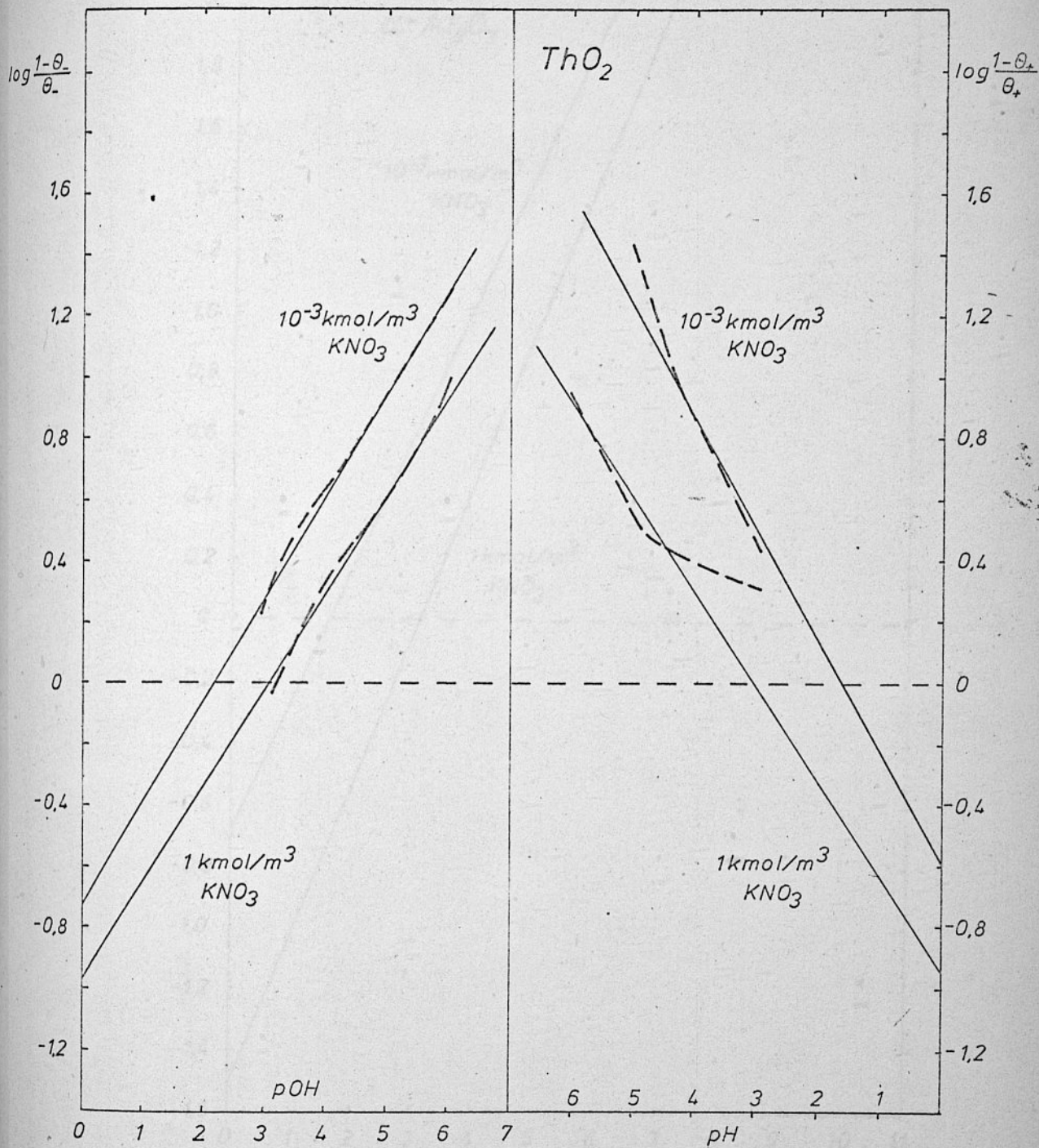
$$pK_z^S = pK_{iz}^S + \Psi f/pH/ \quad /154/$$

$\Psi_0 = f/pH/$  jest funkcją o nieznaney postaci matematycznej. Można jednak znaleźć jej warunki brzegowe. Gdy ładunek powierzchniowy oraz potencjał powierzchniowy będzie osiągał maksimum wtedy

$$\sigma \rightarrow \sigma_{max}, \quad pK^S \rightarrow const., \quad \Psi \rightarrow \Psi_{max} \quad \text{gdy } pH \rightarrow +\infty$$

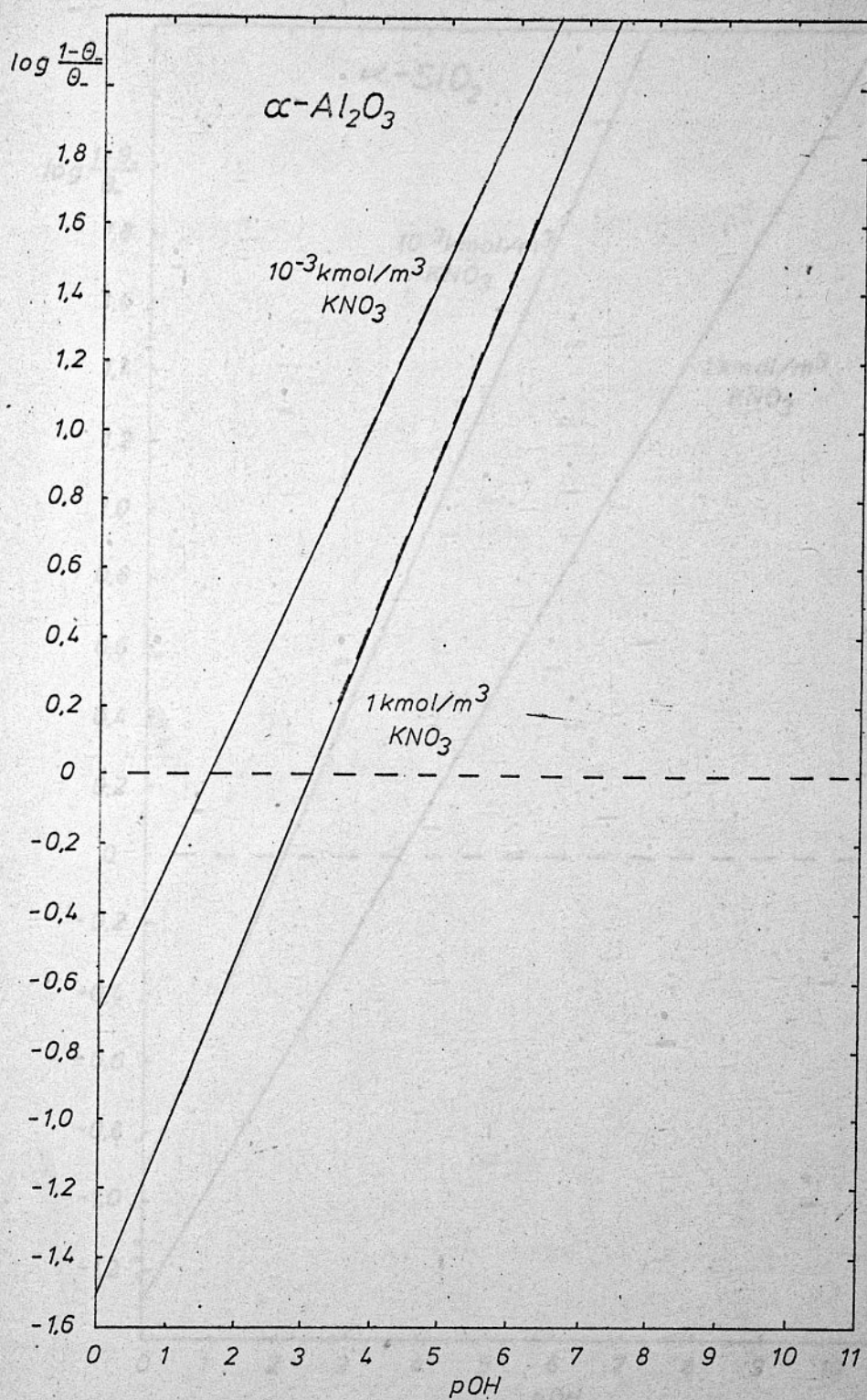


Rys.27. Zależność stopnia pokrycia jonami  $H^+$  oraz  $OH^-$  powierzchni  $ZrO_2$  od  $pH$  roztworu.

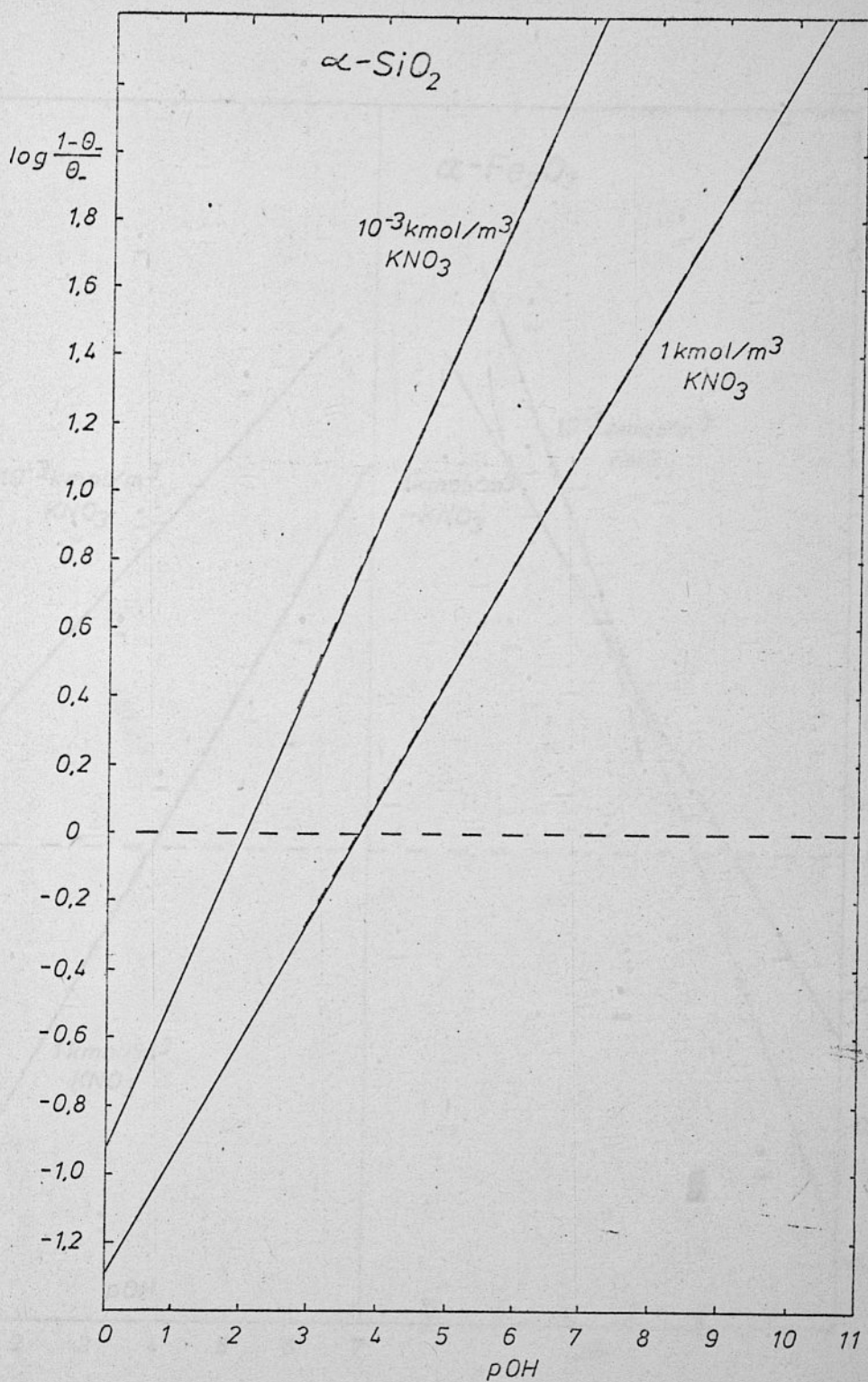


Rys.28. Zależność stopnia pokrycia jonami H<sup>+</sup> oraz OH<sup>-</sup> powierzchni ThO<sub>2</sub> od pH roztworu.

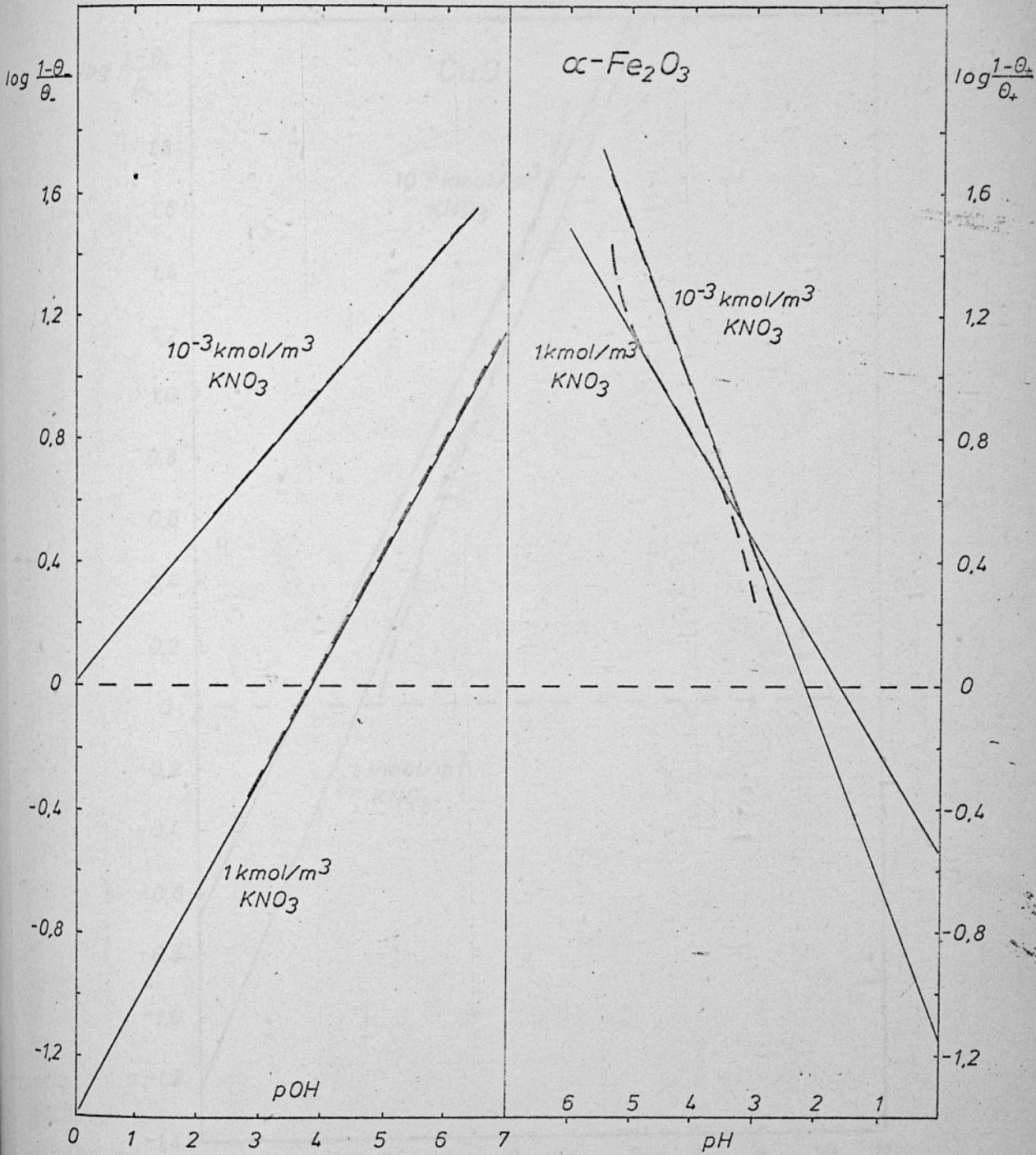




Rys.29. Zależność stopnia pokrycia jonami  $OH^-$  powierzchni  $\alpha-Al_2O_3$  od  $pH$  roztworu.

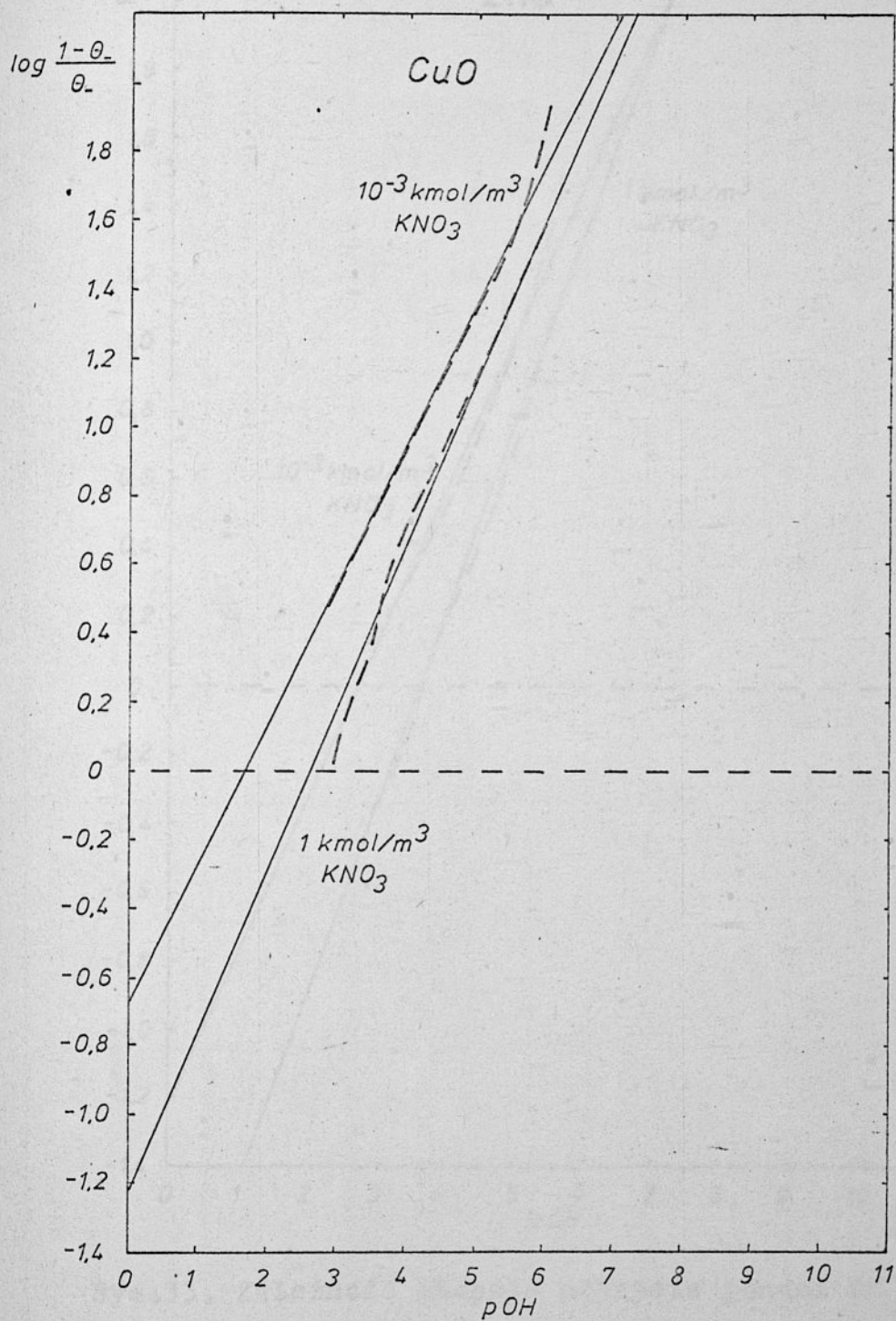


Rys.30. Zależność stopnia pokrycia jonami  $OH^-$  powierzchni  $SiO_2$  od pH roztworu.

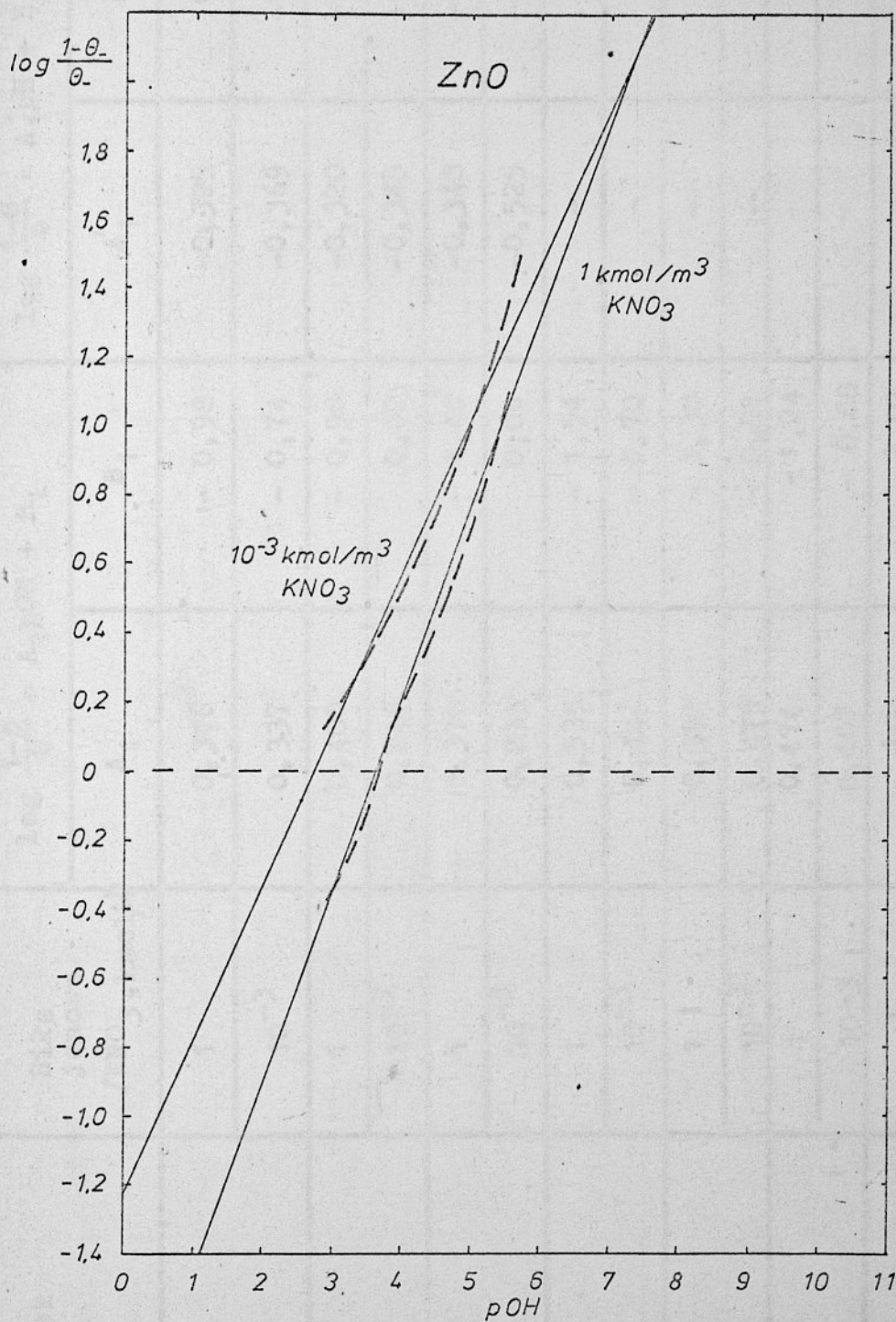


Rys.31. Zależność stopnia pokrycia jonami  $\text{H}^+$  i  $\text{OH}^-$  powierzchni  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  od pH roztworu.





Rys.32. Zależność stopnia pokrycia jonami  $OH^-$  powierzchni  $CuO$  od  $pOH$  roztworu.



Rys.33. Zależność stopnia pokrycia jonami  $OH^-$  powierzchni ZnO od  $pOH$  roztworu.

powierzchniowych grup metalohydroksylowych tlenków /A<sub>1</sub> i B<sub>1</sub> - adsorpcja jonów OH<sup>-</sup>, A'<sub>1</sub> i B'<sub>1</sub> - adsorpcja jonów H<sup>+</sup>/.

Związek	Siła jonowa /KNO <sub>3</sub> , kmol/m <sup>3</sup>	$\log \frac{1-\theta}{\theta} = A_1 pOH + B_1$		$\log \frac{1-\theta}{\theta} = A'_1 pH + B'_1$	
		A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>	A' <sub>1</sub>	B' <sub>1</sub>
ThO <sub>2</sub>	1	0,316	- 0,98	-0,325	0,96
	10 <sup>-3</sup>	0,337	- 0,74	-0,369	-0,60
ZrO <sub>2</sub>	1	0,400	- 0,90	-0,320	-0,70
	10 <sup>-3</sup>	0,246	0,02	-0,345	+0,06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0,370	- 1,40	-0,340	-0,54
	10 <sup>-3</sup>	0,233	0,00	-0,525	-1,14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0,535	- 1,54	-	-
	10 <sup>-3</sup>	0,444	- 0,70	-	-
SiO <sub>2</sub>	1	0,352	- 1,30	-	-
	10 <sup>-3</sup>	0,475	- 0,82	-	-
CuO	1	0,474	- 1,24	-	-
	10 <sup>-3</sup>	0,407	- 0,68	-	-
ZnO	1	0,553	- 2,02	-	-
	10 <sup>-3</sup>	0,447	- 1,20	-	-



TABELA 6. Pozorne powierzchniowe stałe dysocjacji tlenków dla  $\theta = 0,5$ .

Związek	Siła jonowa /KNO <sub>3</sub> / kmol/m <sup>3</sup>	pK <sub>OH</sub> <sup>S</sup> /θ = 0,5/	pK <sub>k</sub> <sup>S</sup> /θ = 0,5/	pK <sub>H</sub> <sup>S</sup> /θ = 0,5/	pK <sub>Z</sub> <sup>S</sup> /θ = 0,5/
ThO <sub>2</sub>	1	- 3,05	10,95	- 3,05	10,95
	10 <sup>-3</sup>	- 2,2	11,80	- 1,70	12,30
ZrO <sub>2</sub>	1	- 2,7	11,3	- 2,25	11,75
	10 <sup>-3</sup>	+ 0,01	13,5	- 0,02	14,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	- 3,9	10,1	- 1,6	12,40
	10 <sup>-3</sup>	0	14,0	- 2,2	11,80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	- 3,1	10,9	-	-
	10 <sup>-3</sup>	- 1,6	12,4	-	-
SiO <sub>2</sub>	1	- 3,7	10,3	-	-
	10 <sup>-3</sup>	+ 2,0	12,0	-	-
CuO	1	- 2,6	11,4	-	-
	10 <sup>-3</sup>	1,7	12,3	-	-
ZnO	1	- 3,6	10,4	-	-
	10 <sup>-3</sup>	- 2,8	11,2	-	-

oraz rozpatrując niezależnie ładunki dodatnie i ujemne na powierzchniach tlenkowych:

$$\sigma \rightarrow 0, \quad pK^S \rightarrow pK_i^S, \quad \psi_0 \rightarrow 0 \quad \text{gdy } pH \rightarrow -\infty \quad /156/$$

Hipotetyczną zmianę pozornej stałej dysocjacji od pH roztworu przedstawiono na rys. 34.

Graficzne rozwiązanie równania /153/ pozwoli określić charakter funkcji  $\psi_0$  f/pH/ jak również znaleźć jej przybliżoną postać. W tym celu dla badanych tlenków sporządzono zależność między pozorną stałą dysocjacji a pH roztworu, które przedstawiono na rys. 35 - 41. Z rysunków tych wynika, że zależności te dobrze dają się opisać równaniem linii prostej w szerokim zakresie pH.

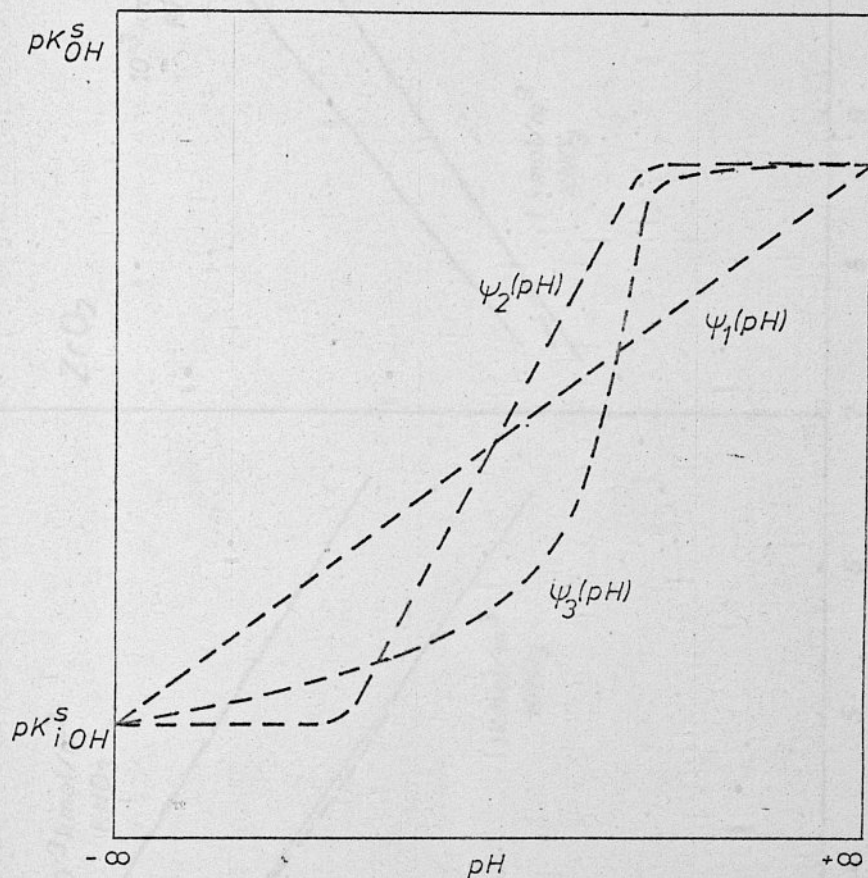
Zmienność pozornych stałych dysocjacji od pH można opisać empirycznym równaniem linii prostej przy pomocy dwóch parametrów: współczynnika nachylenia prostej A oraz stałej B. Stała B jest pozorną stałą dysocjacji przy pH = 0, przy założeniu, że zależność prostoliniowa między  $pK^S$  a pH jest w całym zakresie pH. Dla dysocjacji kwasowej możemy więc zapisać:

$$pK_k^S = A_3 pH + B_3 \quad /157/$$

zaś dla dysocjacji zasadowej

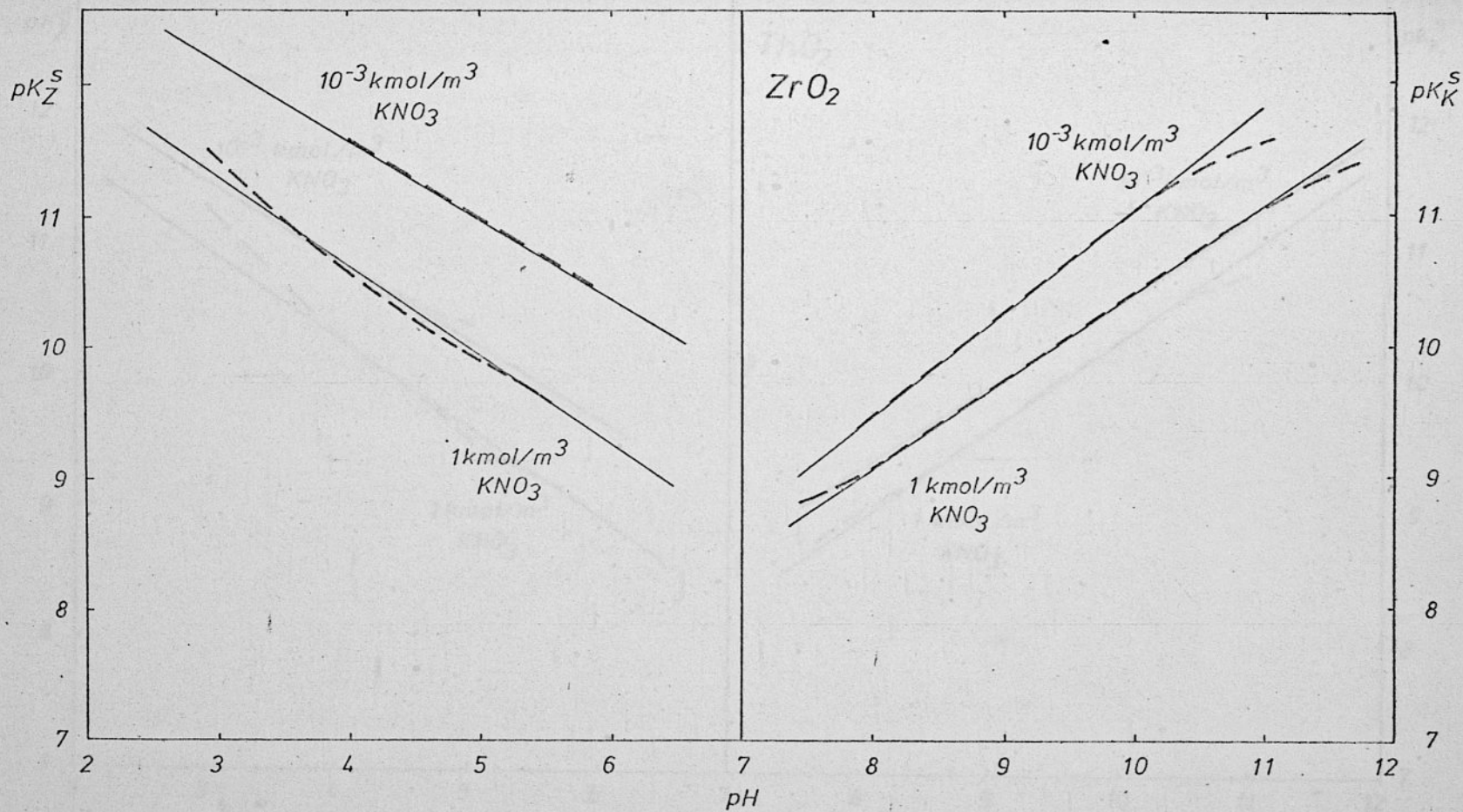
$$pK_z^S = A_4 pH + B_4 \quad /158/$$

Otrzymane zależności prostoliniowe pomiędzy pozorną stałą dysocjacji a pH roztworu są prawdziwe tylko w badanym

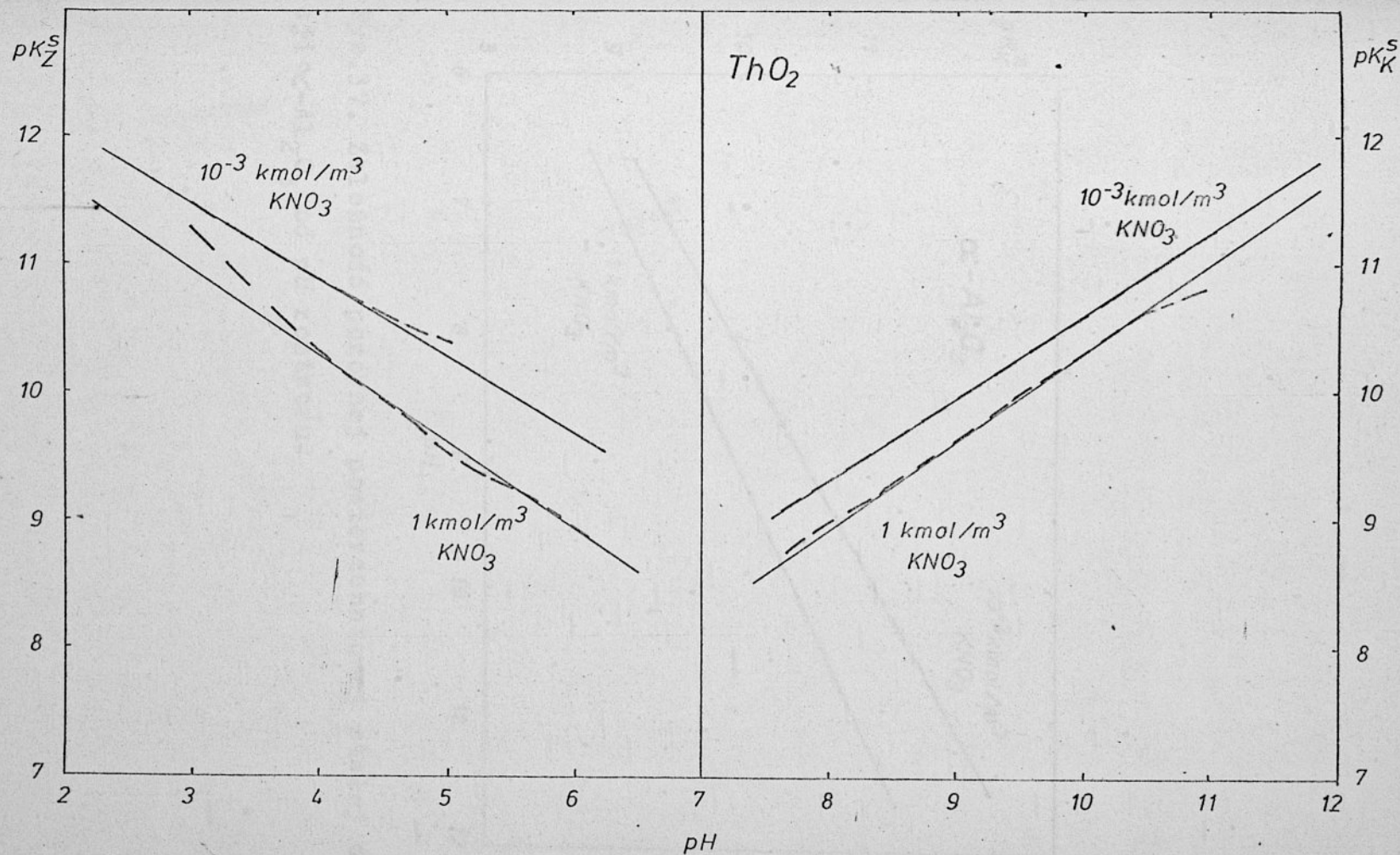


Rys.34. Hipotetyczne zmiany pozornej powierzchniowej stałej dysocjacji od pH roztworu .

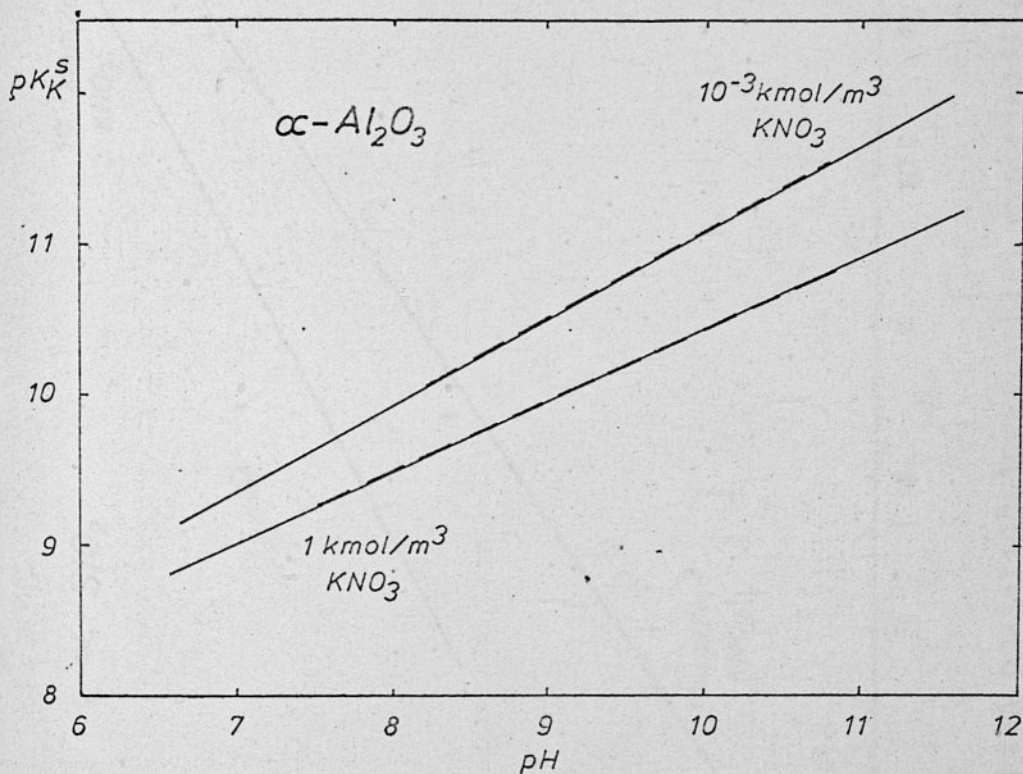




Rys.35. Zależność pozornych powierzchniowych stałych dysocjacji  $ZrO_2$  od pH roztworu.

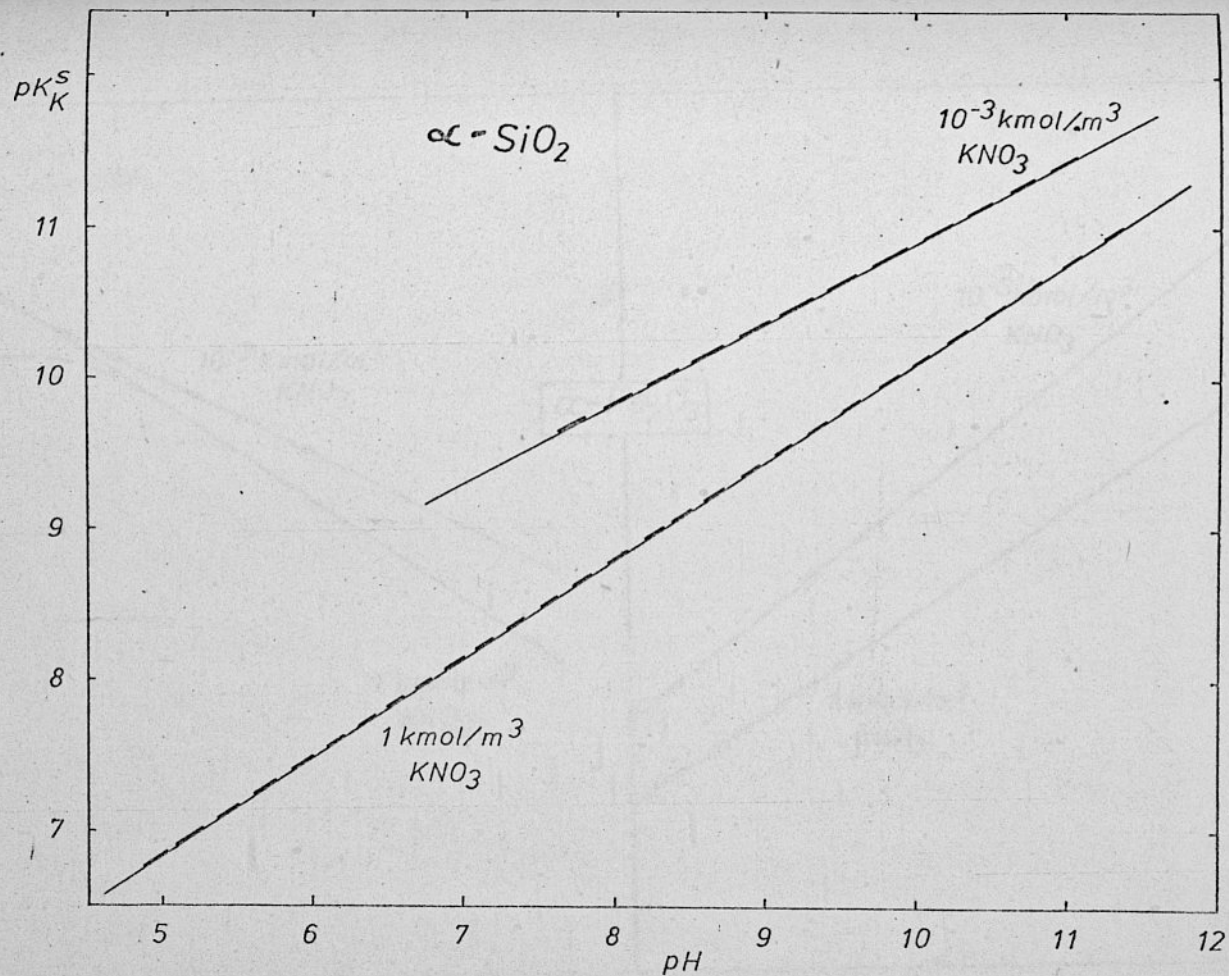


Rys.36. Zależność pozornych powierzchniowych stałych dysocjacji  $\text{ThO}_2$  od pH roztworu.

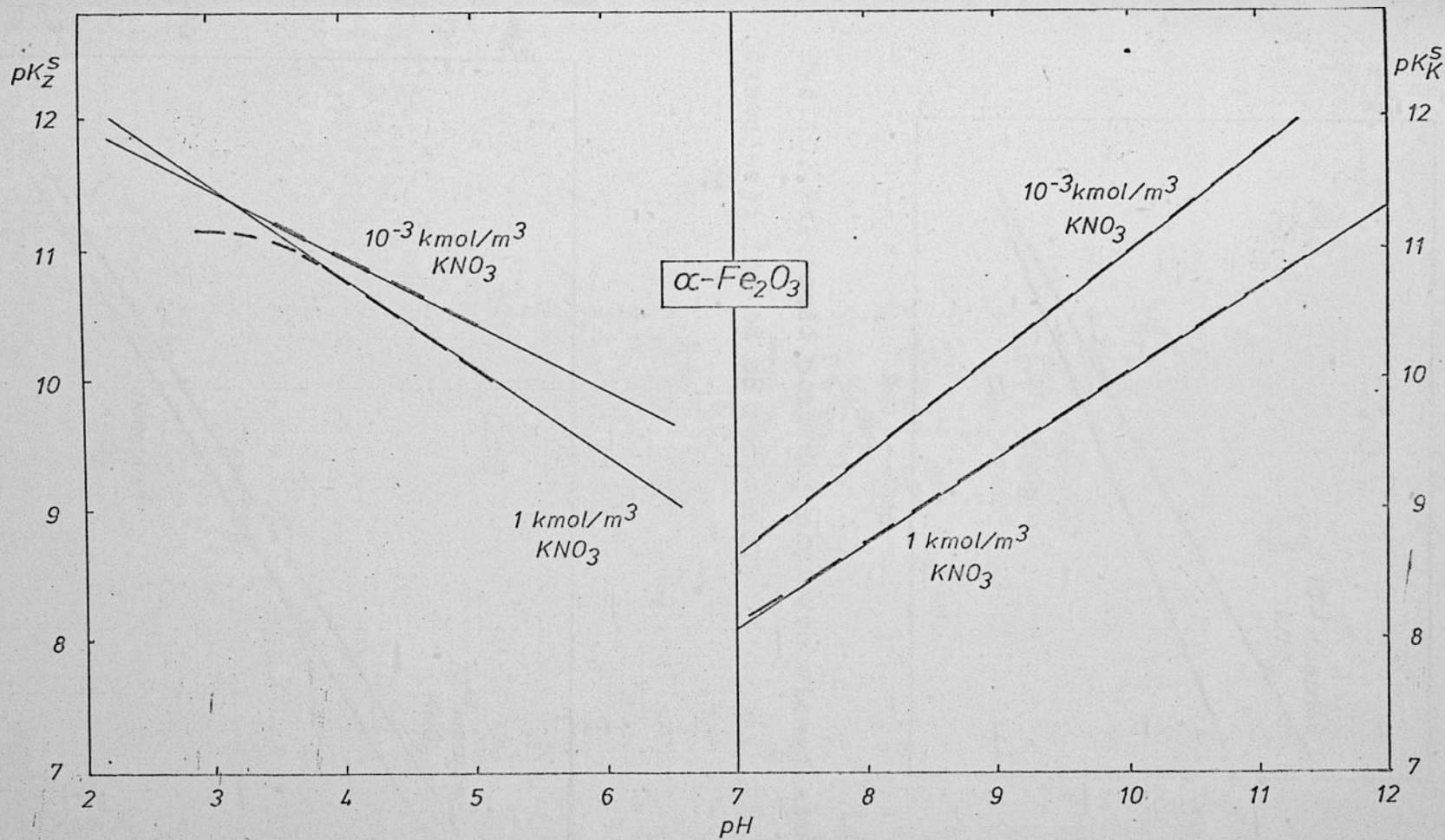


Rys.37. Zależność pozornej powierzchniowej stałej dysocjacji  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  od pH roztworu.

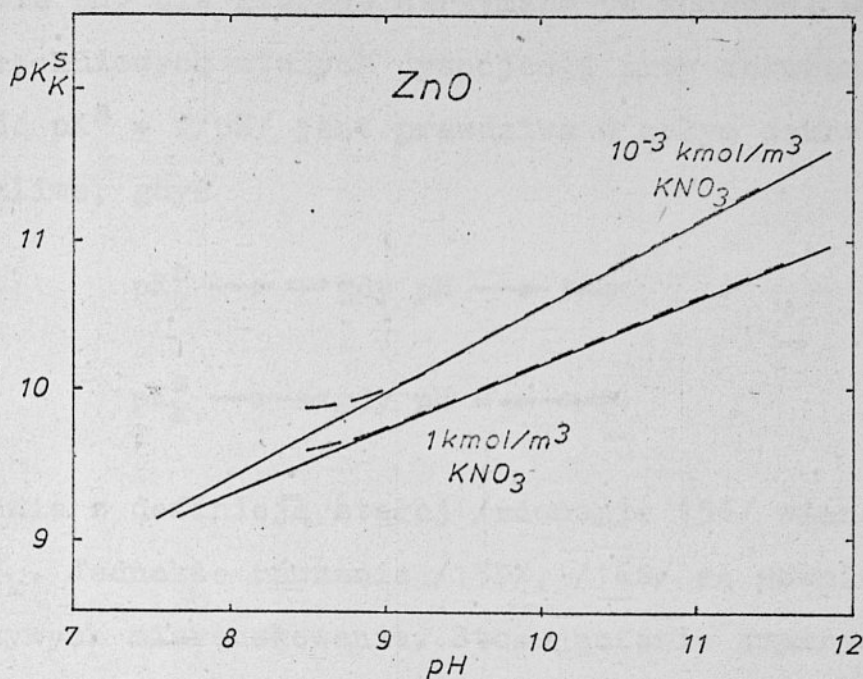




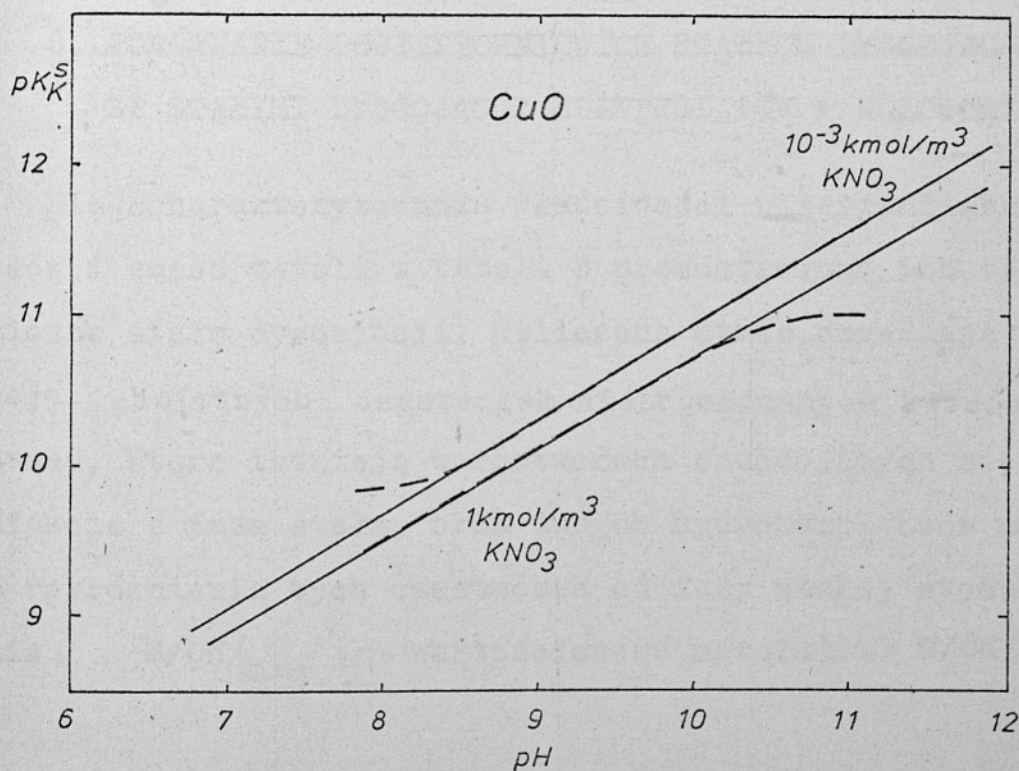
Rys.38. Zależność pozornej powierzchniowej stałej dysocjacji  $\text{SiO}_2$  od pH roztworu.



Rys.39. Zależność pozornych powierzchniowych stałych dysocjacji  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  od pH roztworu.



Rys.40. Zależność pozornej powierzchniowej stałej dysocjacji ZnO od pH roztworu.



Rys.41. Zależność pozornej powierzchniowej stałej dysocjacji CuO od pH roztworu.



zakresie pH, dla którego otrzymano te funkcje. Wyznaczenie powierzchniowych stałych dysocjacji przy założeniu, że zależność  $pK^S = f/pH/$  jest prawdziwa w całym zakresie pH jest niemożliwe, gdyż

$$pK_k^S \rightarrow \infty \text{ gdy } pH \rightarrow \infty \quad /159/$$

$$pK_k^S \rightarrow \infty \text{ gdy } pH = \infty \quad /160/$$

a zgodnie z definicją stałej /równanie 156/ winne dążyć one do  $pK_{ik}^S$ . Jednakże równania /157/, /168/ są również równaniami krzywych miareczkowania. Stosując dwie empiryczne stałe A i B można wyznaczyć zależność ładunku powierzchniowego od pH roztworu. W tabeli 7 podano wartości stałych A i B dla badanych tlenków.

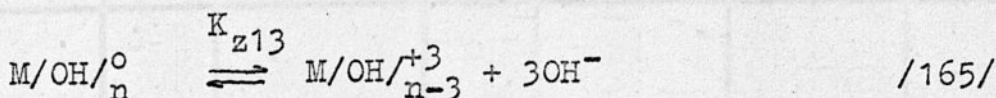
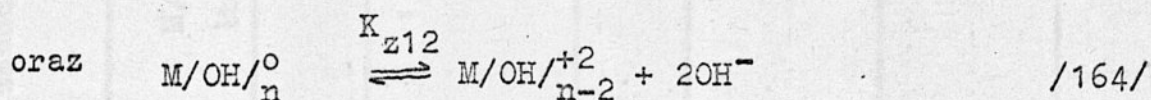
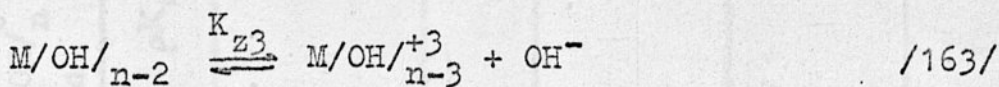
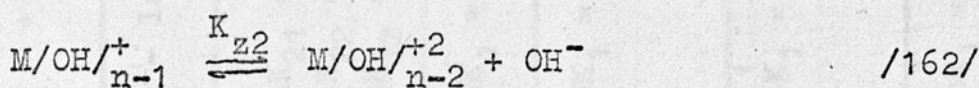
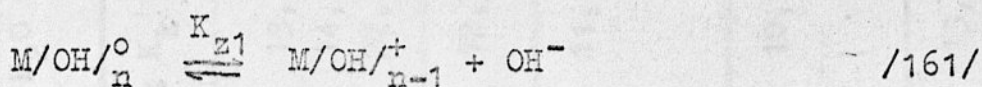
## 6. PORÓWNANIE POWIERZCHNIOWYCH STAŁYCH DYSOCJACJI ZE STAŁYMI DYSOCJACJI ELEKTROLITÓW W ROZTWORZE.

Dla scharakteryzowania właściwości nieorganicznych kwasów i zasad metali w tabeli 8 przedstawiono ich termodynamiczne stałe dysocjacji. Obliczone stałe określają dysocjację obojętnych cząsteczek nieorganicznych kwasów i zasad, które istnieją w roztworach znajdujących się w kontakcie z fazą stałą, obok innych hydrokompleksów metali. Dla rozróżnienia tych cząsteczek od fazy stałej stosuje się zapis:  $M/OH/_{neq}$  ( $n$  = wartościowość metalu) lub  $M/OH/_{n}^{\circ}$ .

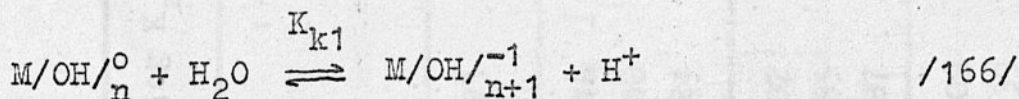
Staća empiryczna równania linii prostej opisanego krzywą miareczkowania powierzchniowych grup metalohydroksylowych tlenków /A<sub>3</sub> i B<sub>3</sub> - dysocjacja kwasowa, A<sub>4</sub> i B<sub>4</sub> - dysocjacja zasadowa.

Związek	Stała jonowa /KNO <sub>3</sub> /	$pK_k^S = A_3 pH + B_3$		$pK_z^S = A_4 pH + B_4$	
		A <sub>3</sub>	B <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	B <sub>4</sub>
ThO <sub>2</sub>	1	0,683	3,46	0,683	3,46
	10 <sup>-3</sup>	0,638	4,29	0,631	4,62
ZrO <sub>2</sub>	1	0,667	3,75	0,667	3,95
	10 <sup>-3</sup>	0,806	2,99	0,625	5,74
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0,652	3,50	0,697	3,82
	10 <sup>-3</sup>	0,781	3,15	0,517	5,75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0,475	5,70		
	10 <sup>-3</sup>	0,572	5,36		
SiO <sub>2</sub>	1	0,656	3,56		
	10 <sup>-3</sup>	0,538	5,55		
CuO	1	0,600	4,70		
	10 <sup>-3</sup>	0,630	4,64		
ZnO	1	0,430	5,84		
	10 <sup>-3</sup>	0,570	4,86		

Obliczenia wykonane zostały w oparciu o standardowe termodynamiczne potencjały tworzenia <sup>32</sup> [32] wg następujących reakcji:

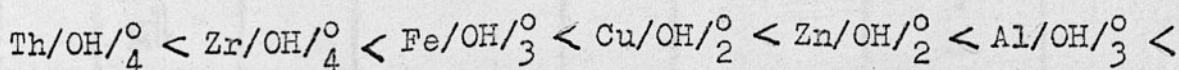


i analogicznie dla dysocjacji kwasowej



itd.

Stałe dysocjacji cząsteczek słabych kwasów i zasad nieorganicznych badanych w tej pracy można uszeregować według ich wzrastających własności kwasowych:



$K_{k1}$

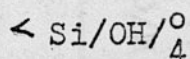
14,78

12,42

12,26

11,92

11,7



/167/

9,83



TABELA 8. Stałe dysocjacji nieorganicznych kwasów i zasad.

$\text{M/OH/}_n^0 \xrightleftharpoons{K_1} \text{M/OH/}_{n-1}^+ + \text{OH}^-$ Z A S A D Y i.t.d.		$\text{M/OH/}_n^0 + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_1} \text{M/OH/}_{n+1}^- + \text{H}^+$ K W A S Y i.t.d.	
Związek	$\text{pK}_Z = -\log K_Z$	$\text{pK}_k = -\log K_k$	
$\text{Fe/OH/}_2^0$	$\text{pK}_1 = 1,92$ $\text{pK}_2 = 7,28$ $\text{pK}_{12} = 9,20$	$\text{pK}_{21} = 13,20$ $\text{pK}_{22} = 14,45$ $\text{pK}_{12} = 27,65$	
$\text{Co/OH/}_2^0$	$\text{pK}_{12} = 9,21$	$\text{pK}_1 = 12,73$	
$\text{Ni/OH/}_2^0$	$\text{pK}_1 = 7,16$ $\text{pK}_2 = 3,08$ $\text{pK}_{12} = 10,24$	$\text{pK}_1 = 11,28$	
$\text{Pb/OH/}_2^0$	$\text{pK}_1 = 3,02$ $\text{pK}_2 = 7,85$ $\text{pK}_{12} = 10,87$	$\text{pK}_1 = 10,95$	
$\text{Ca/OH/}_2^0$	$\text{pK}_1 = 3,09$ $\text{pK}_2 = 6,39$ $\text{pK}_{12} = 9,48$	$\text{pK}_1 = 13,81$ $\text{pK}_2 = 14,48$ $\text{pK}_{12} = 28,29$	

TABELA 8. c.d.

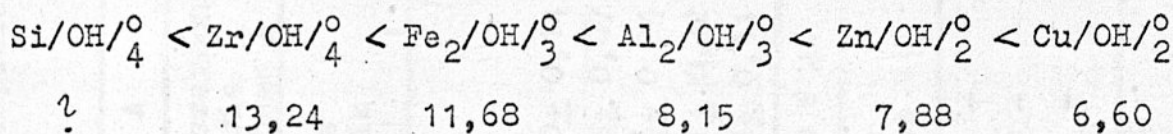
$\text{As/OH/}_3^0$	$\text{pK}_1 = 16,69$ $/\text{AsO}^+ /$	
$\text{Sb/OH/}_3^0$	$\text{pK}_1 = 12,87$	
$\text{MoO}_2/\text{OH/}_2$	$\text{pK}_1 = 13,00$ $/\text{MoO}_2/\text{OH//}$	
$\text{Ge/OH/}_4^0$	$\text{pK}_1 = 13,32$ $\text{pK}_2 = 13,52$ $\text{pK}_{12} = 26,84$ $\text{pK}_3 = 13,78$ $\text{pK}_{123} = 40,62$ $\text{pK}_4 = 13,92$ $\text{pK}_{1234} = 54,54$	
$\text{VO/OH/}_3$	$10,81$ $/\text{VO}_2^+ /$	
$\text{H}_4\text{SiO}_4^0$		$\text{pK}_1 = 9,83$ $\text{pK}_2 = 11,77$ $\text{pK}_{12} = 21,60$
$\text{Th/O H/}_4^0$	b r a k d a n y c h	
$\text{Cu/OH/}_2^0$	$\text{pK}_1 = 6,60$ $\text{pK}_2 = 6,66$ $\text{pK}_{12} = 13,26$	$\text{pK}_1 = 12,26$ $\text{pK}_2 = 13,15$ $\text{pK}_{12} = 25,41$

TABELA 8. c.d.

$Zn/OH/2^0$	$pK_1 = 7,88$ $pK_2 = 5,06$ $pK_{12} = 12,94$	$pK_1 = 11,92$ $pK_2 = 12,41$ $pK_{12} = 24,33$
$Al/OH/3^0$	$pK_1 = 8,15$ $pK_2 = 8,69$ $pK_{12} = 16,84$ $pK_3 = 9,03$ $pK_{123} = 25,87$	$pK_1 = 7,53$
$Fe/OH/3^0$	$pK_1 = 11,68$ $pK_2 = 9,43$ $pK_{12} = 21,11$ $pK_3 = 11,86$ $pK_{123} = 32,97$	$pK_1 = 12,42$
$Hg/OH/2^0$	$pK_1 = 11,47$ $pK_2 = 10,45$ $pK_{12} = 21,92$	$pK_1 = 0,8727$
$Sn/OH/2^0$	$pK_1 = 9,49$ $pK_2 = 11,93$ $21,42$	
$Zr/OH/4^0$	$pK_1 = 13,24$ $pK_2 = 13,61$ $pK_{12} = 26,85$ $pK_3 = 13,75$ $pK_{123} = 40,60$ $pK_4 = 14,08$ $pK_{1234} = 54,68$	$pK_1 = 14,78^{\#}$ $\#$ oznaczono na podstawie [15] i [32]
$AgOH^0$	$pK_1 = 2,01$	



Prawidłowe ustalenie kolejności w szeregu nie jest zadaniem łatwym, gdyż różnice między stałymi są niewielkie w stosunku do dokładności wyznaczania potencjału termodynamicznego tworzenia form aqua ( $\Delta G_{298,15}^{\circ}$ ). Można jednak stwierdzić, że  $\text{Si}/\text{OH}/_4^{\circ}$  posiada znacznie większe własności kwasowe niż  $\text{Zr}/\text{OH}/_4^{\circ}$ . Wzrost własności zasadowych można opisać szeregiem



?                    13,24                    11,68                    8,15                    7,88                    6,60

/168/

i można stwierdzić, że zdecydowane własności zasadowe mają cząsteczki  $\text{Al}/\text{OH}/_3^{\circ}$ ,  $\text{Zn}/\text{OH}/_2^{\circ}$  i  $\text{Cu}/\text{OH}/_2^{\circ}$  w stosunku do  $\text{Si}/\text{OH}/_4^{\circ}$ .

Dla porównania wartości stałych dysocjacji cząsteczek kwasów i zasad utworzonych z odpowiednich tlenków /pierwsze stopnie dysocjacji/ ze stałymi powierzchniowymi dla granicy faz tlenek - roztwór wodny zestawiono ich wartości liczbowe w tabeli 9. /stałe powierzchniowe w roztworze o sile jonowej  $1 \text{ kmol}/\text{m}^3 \text{ KNO}_3$ /.

Można stwierdzić, że wartości stałych dysocjacji kwasowej cząsteczek wodorotlenkowych leżą w granicach 9 - 15 zaś stałe powierzchniowe odpowiadających im tlenków są zawarte w zdecydowanie węższym przedziale bo 7,5 - 9,3. Różnice pomiędzy stałymi powierzchniowymi a stałymi cząsteczek elektrolitów wynoszą od 2 do 5 jednostek. Różnice te są znacznie większe, jeżeli dokona się porównań ze stałymi powierz-

pK<sub>z1</sub>

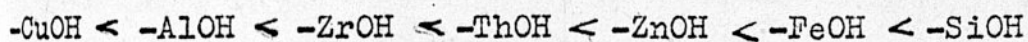
TABELA 9. Powierzchniowe stałe dysocjacji kwasowej i zasadowej tlenków w roztworze o sile jonowej 1 kmol/m<sup>3</sup> KNO<sub>3</sub> oraz stałe dysocjacji odpowiednich cząsteczek kwasów i zasad nieorganicznych.

D Y S O C J A C J A K W A S O W A						
		Teoria Gouy-Chapmana		Poszerzona teoria Grahama'a	Izoterma Langmuira	
Związek	Grupa powierzchniowa	$\bar{p}K_{ik}^s$	$pK_{ik}^s / \gamma=0/$	$\bar{p}K_{ik}^s$	$pK_k^s / \theta=0,5/$	$pK_k$
ZnO	- ZnOH	8,61 $\pm$ 0,27	8,9		10,4	11,92
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-AlOH	9,08 $\pm$ 0,55	9,5		10,9	7,53
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-FeOH	8,19 $\pm$ 0,42	7,5	7,90 $\pm$ 0,14	10,1	12,42
ZrO <sub>2</sub>	-ZrOH	8,70 $\pm$ 0,26	8,2	8,48 $\pm$ 0,07	11,3	14,78
SiO <sub>2</sub>	-SiOH	7,85 $\pm$ 0,61	7,6	7,86 $\pm$ 0,24	10,3	9,83
CuO	-CuOH	9,51 $\pm$ 0,23	9,3	9,34 $\pm$ 0,32	11,4	12,26
ThO <sub>2</sub>		8,61 $\pm$ 0,20	8,1	8,41 $\pm$ 0,11	10,95	-
D Y S O C J A C J A Z A S A D O W A						
Związek	Grupa powierzchni.	$\bar{p}K_{iz}^s$	$pK_{iz}^s / \gamma_0=0/$	$\bar{p}K_{iz}^s$	$pK_k^s / \theta=0,5/$	$pK_z$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-FeOH	9,9 $\pm$ 0,31	9,7	-	12,4	11,68
ZrO <sub>2</sub>	-ZrOH	9,40 $\pm$ 0,66	8,2	-	11,75	13,24
ThO <sub>2</sub>	-ThOH	8,74 $\pm$ 0,54	8,0	-	10,95	-



chniowymi wyznaczonymi przy sile jonowej  $10^{-3}$  kmol/m<sup>3</sup> KNO<sub>3</sub>. Dokładniejszego porównania dla siły jonowej  $10^{-3}$  kmol/m<sup>3</sup> nie dokonano, gdyż wyznaczone stałe powierzchniowe obarczone są dużym błędem.

Na podstawie stałych powierzchniowych dysocjacji kwasowej określonych za pomocą teorii Gouy-Chapmana można ułożyć tlenki w szereg według wzrastającej kwasowości grup metalohydroksylowych:

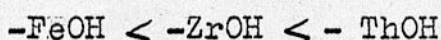


/169/

$pK_{ik}^s = 9,51 \quad 9,08 \quad 8,70 \quad 8,61 \quad 8,61 \quad 8,19 \quad 7,85$

Porównanie kolejności odpowiadających sobie wartości  $pK_k$  i  $pK_{ik}^s$  wskazuje, że kolejności te nie są zachowane.

Szereg według wzrastających stałych dysocjacji zasadowej ma postać:



/170/

$pK_{iz}^s \quad 9,9 \quad 9,4 \quad 8,74$

Szereg zasadowych powierzchniowych stałych dysocjacji jest zbyt mały aby móc wyciągać daleko idące wnioski. Można tylko stwierdzić, że różnice między szeregiem wartości  $pK_z$  i  $pK_{iz}^s$  są jeszcze większe (w przypadku stałych kwasowych).

Stałe powierzchniowe wyznaczone przez ekstraplacje do zera wartości  $\psi_0 / \psi_0$  określone równaniem Gouy-Chapmana/ niewiele różnią się od średnich wartości stałych z tym wy-



jątkiem, że  $-ZnOH$  przesuwa się w skali kwasowości na miejsce zaraz za glinem. Zastosowanie rozszerzonej teorii Grahame'a nie zmieniło uszeregowania tlenków w skali kwasowości.

Innym sposobem porównania między sobą właściwości powierzchniowych tlenków może być zestawienie ich pozornych stałych dysocjacji odczytanych przy  $\alpha = \theta = 0,5$  /wtedy  $pK_k^S / 2 = pH$  /. Na tej podstawie szereg o wzrastającej kwasowości ma postać:

	$-CuOH$	$<$	$-ZrOH$	$<$	$-ThOH$	$<$	$-AlOH$	$<$	$-ZnOH$	$<$	$-SiOH$	$<$	$-FeOH$	/171/
$pK_k^S =$	11,4		11,3		10,95		10,9		10,4		10,3		10,1	

W stosunku do szeregu dla stałych otrzymanych w oparciu o równanie Gouy-Chapmana nastąpiło przesunięcie  $-AlOH$  w stosunku do  $-ZrOH$  i  $-ThOH$ .

## 7. KONSTRUKCJA I ZASTOSOWANIE DIAGRAMÓW AKTYWNOŚCI JONÓW NA POWIERZCHNI I W ROZTWORZE W FUNKCJI pH

Dysocjację kwasowo-zasadową powierzchniowych grup metalohydroksylowych opisuje się dwoma rodzajami stałych dysocjacji. Pozorne stałe dysocjacji, zmienne od pH roztworu, wyznaczone są w oparciu o metody miareczkowania potencjometrycznego. Termodynamiczne stałe dysocjacji oblicza się w oparciu o pozorne stałe dysocjacji przez uwzględ-

dnienie potencjału elektrycznej warstwy podwójnej. Pozorne stałe dysocjacji mogą znaleźć zastosowanie w wielu rozważaniach opisujących procesy mineralurgiczne.

### 7.1. Konstrukcja diagramów dla jonów powierzchniowych.

W poprzednich rozdziałach pokazano, że w wyniku dysocjacji powierzchniowych grup metalohydroksylowych /lub adsorpcji jonów  $H^+$  lub  $OH^-$ / na powierzchni pojawiają się jony, których stężenie zależy od pH roztworu. W każdym punkcie pH, zgodnie z prawem działania mas, można wyznaczyć pozorną stałą dysocjacji. W przypadku roztworów, w oparciu o stałe dysocjacji i stałe rozpuszczalności dla ciał stałych, konstruuje się diagramy rozpuszczalności przedstawiające zależność aktywności różnych form jonowych pochodzących z rozpuszczania się ciała stałego. Dysponując odpowiednimi powierzchniowymi stałymi dysocjacji można również skonstruować diagramy przedstawiające zależność:  $pH$  - stężenie jonowych form na powierzchni ciała stałego pozostającego w kontakcie z roztworem. Wielkości wyrażające stężenie form powierzchniowych jak: stężenie początkowe przed dysocjacją, stężenie grup zdysocjowanych, niezdisocjowanych itd. posiadają wymiar  $kmol/m^2$ . W celu przedstawienia na wspólnym diagramie jonów na powierzchni międzyfazowej z jonami w roztworze pochodzącymi z rozpuszczania się ciała stałego wynika konieczność dostosowania jednych wielkości do drugich.



Najlepszą drogą wydaje się przedstawienie stężeń powierzchniowych w jednostkach  $\text{kmol/m}^3$ . W tym celu należy wprowadzić pojęcie stężenia jonów powierzchniowych w jednostce objętości. Jeżeli do roztworu o objętości  $V$  wprowadza się  $g$  gramów ciała stałego o powierzchni właściwej  $s$  na której znajduje się  $c_s^S$  grup metalohydroksylowych na  $\text{m}^2$  wtedy objętościowe stężenie  $c_v^S$  odpowiedniej formy powierzchniowej wyrazi się równaniem:

$$c_v^S = c_s^S \cdot s \cdot g \cdot V^{-1} \quad /172/$$

Zatem stężenie objętościowe będzie liczbowo równe stężeniu powierzchniowemu, gdy do roztworu o objętości  $1\text{m}^3$  wprowadzi się ciało stałe o całkowitej powierzchni  $1\text{m}^2$ .

Dla wykreślenia diagramów oparto się na liniowych zależnościach pomiędzy pozornymi stałymi a pH /równania 157 i 158/ przedstawionymi w tabeli 7 oraz na równaniach pozornych stałych dysocjacji /127/ i /128/.

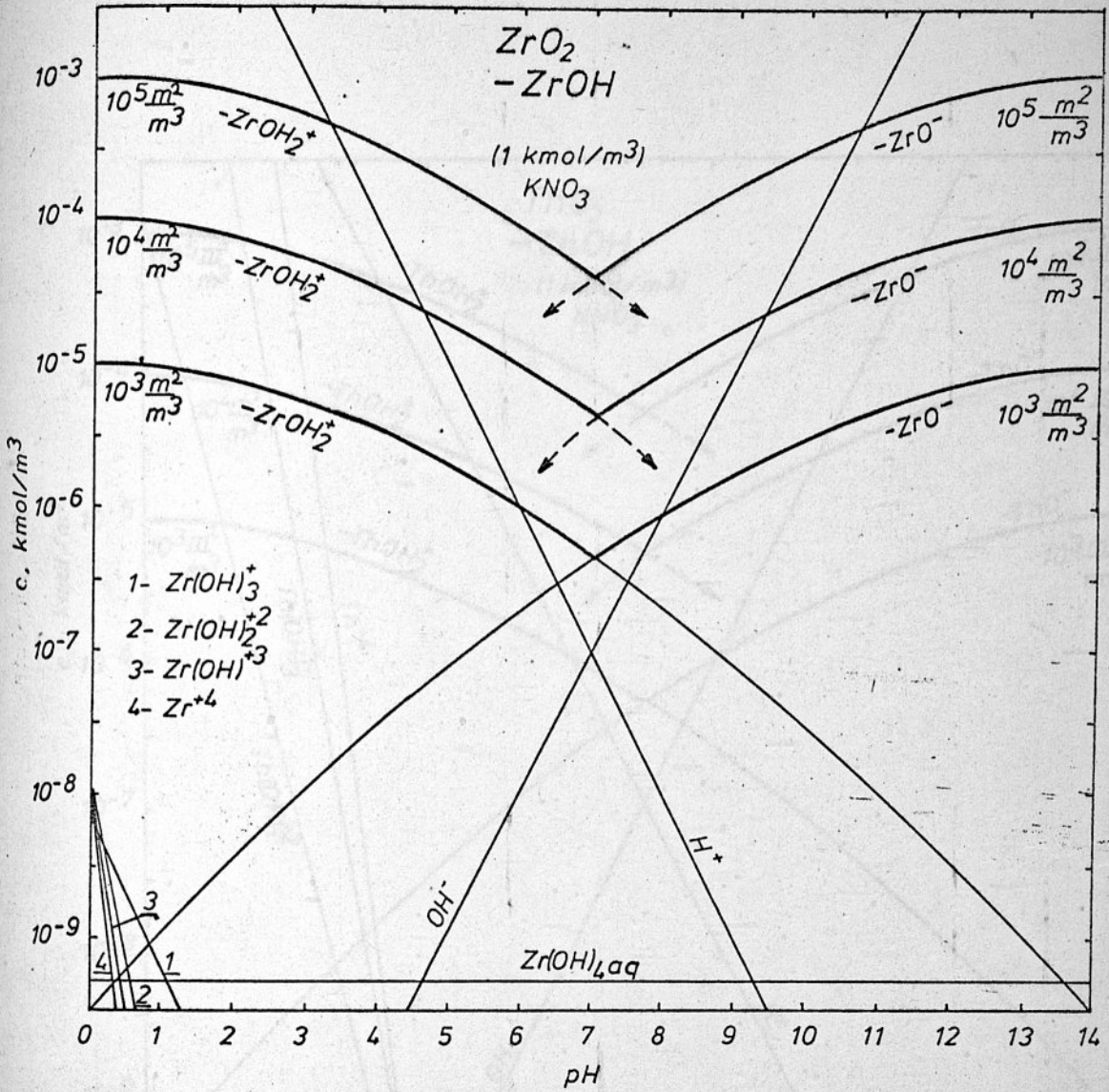
Po podstawieniu do tych równań za wielkości powierzchniowe danych liczbowych/w postaci stężeń powierzchniowych/ otrzymuje się wartości stężeń  $-\text{MO}^-$  i  $-\text{MOH}_2^+$  w  $\text{kmol/m}^3$  w zależności od pH. Dla naniesienia otrzymanych wartości na wykres należy znać wartości powierzchni /wprowadzonej do roztworu/ wyrażonej w  $\text{m}^2$  w jednostce objętości roztworu /w  $\text{m}^3$ /. W celu dostosowania diagramów dla różnych wariantów zmiennych  $s$ ,  $g$ ,  $V$ , wyznaczono logarytmy stężeń jonów  $-\text{MO}^-$  i  $-\text{MOH}_2^+$  przy kilku wartościach całkowitej powierzchni a



mianowicie przy  $s \cdot g \cdot V^{-1} = 10^3, 10^4$  i  $10^5 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Na rys. 42 - 48 przedstawiono diagramy powierzchniowe dla rozpatrywanych w pracy tlenków w roztworze o sile jonowej  $1 \text{ kmol}/\text{m}^3 \text{ KNO}_3$ . Linie przedstawiają zmianę stężenia dodatnich i ujemnych form powierzchniowych od pH przy różnych całkowitych powierzchniach w jednostce objętości roztworu z uwzględnieniem zmienności pozornej stałej dysocjacji od pH. Na diagramach tych zaznaczono również zależności stężenia jonów w roztworze pochodzących z rozpuszczania się ciała stałego od pH w warunkach równowagi termodynamicznej, tzn. w stanie nasycenia.

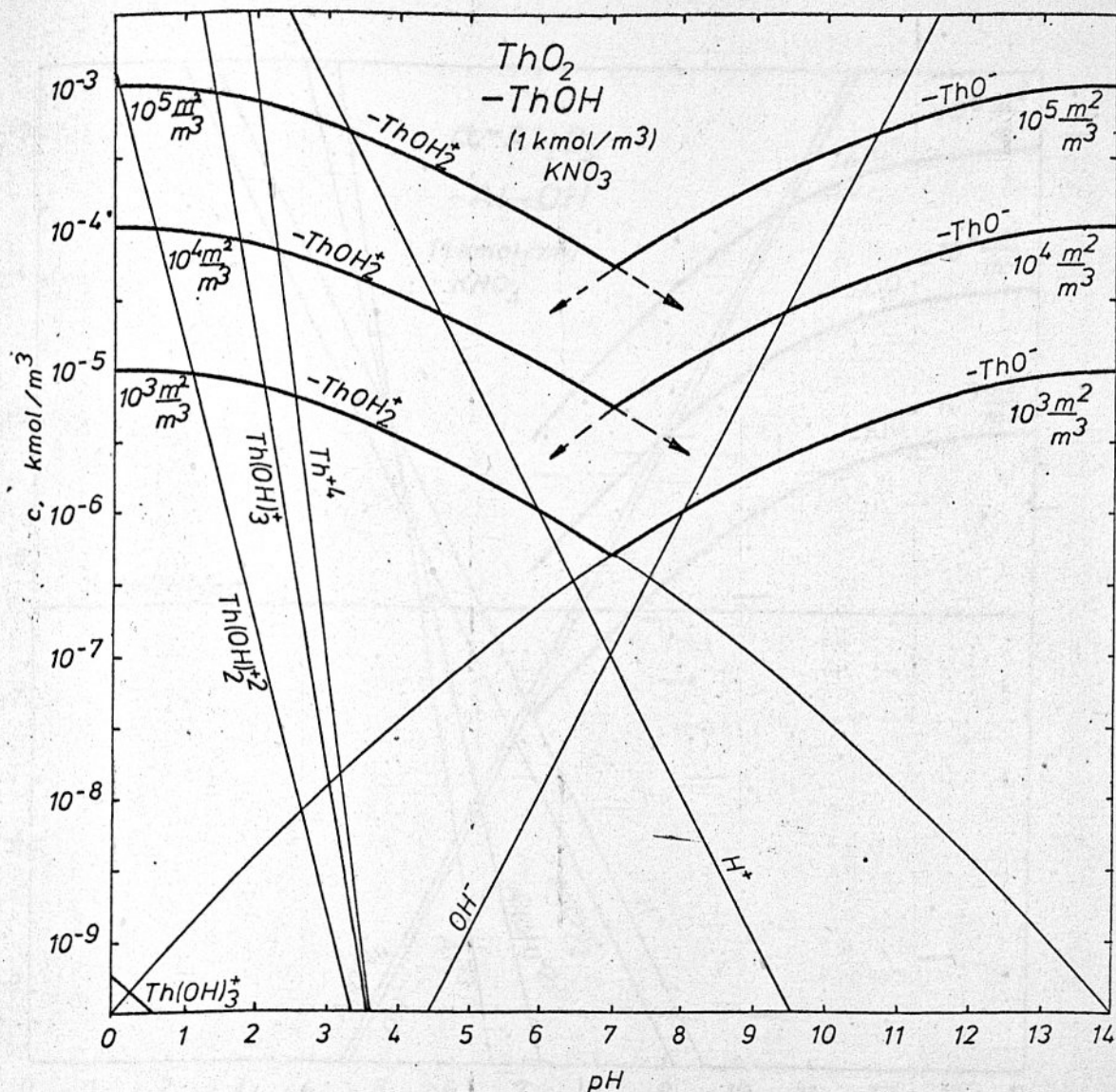
#### 7.2. Wyznaczanie stężenia jonów powierzchniowych na granicy faz tlenek metalu - roztwór.

Z diagramów powierzchniowych przedstawionych na rys. 42 - 48 można odczytać stężenia dodatnich i ujemnych jonów na powierzchni międzyfazowej przy żądanej wartości pH. W tym celu dla dowolnej krzywej przedstawiającej stężenie odpowiednich jonów powierzchniowych od pH odczytuje się ich stężenie /w  $\text{kmol}/\text{m}^3$ /. Znając dla jakiej całkowitej powierzchni /w  $\text{m}^2/\text{m}^3$ / była prowadzona krzywa, oblicza się powierzchniowe stężenie jonów przy odpowiednim pH /w  $\text{kmol}/\text{m}^2$ /.



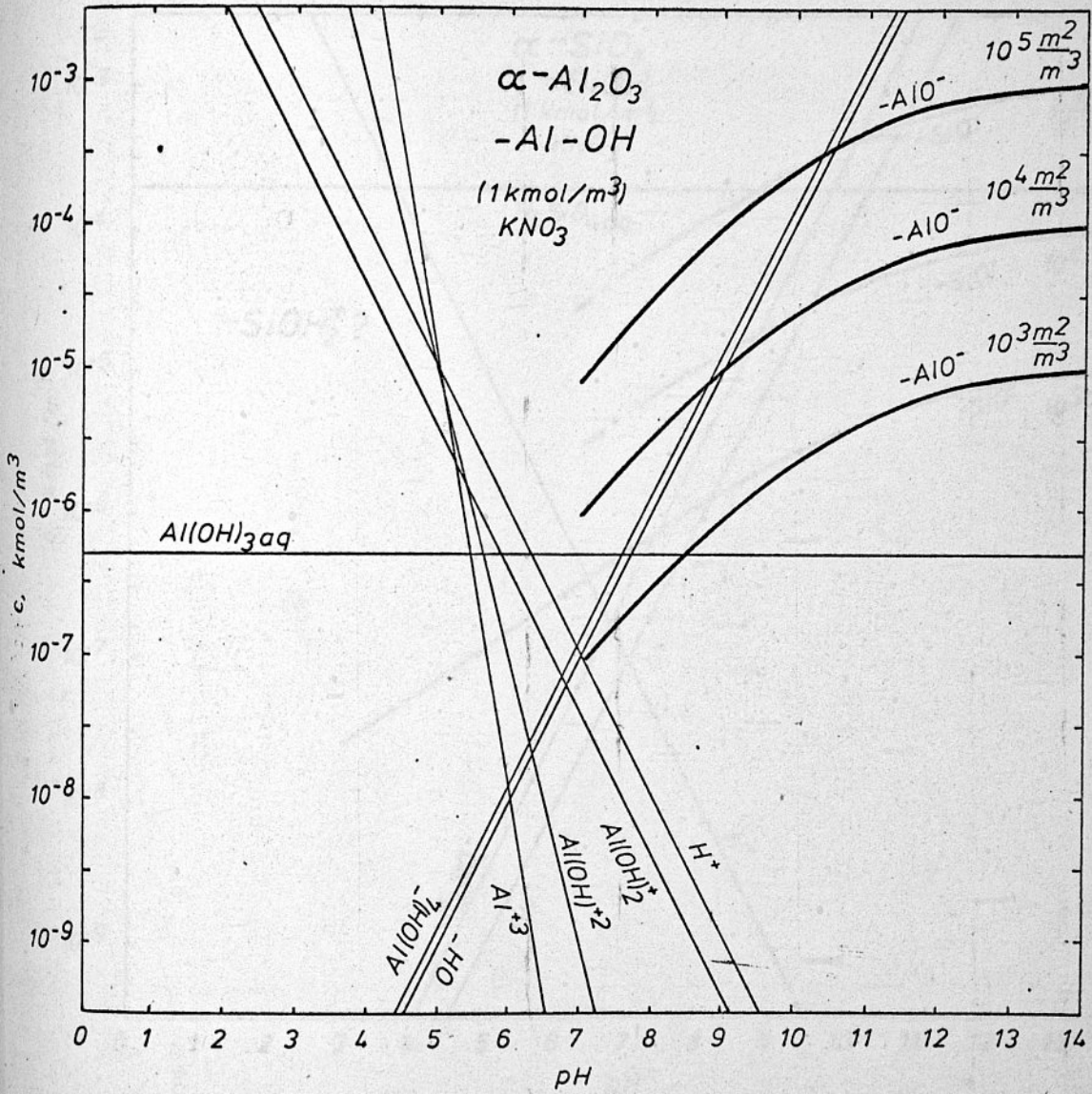
Rys.42. Zależność aktywności jonów w roztworze i stężenia jonów powierzchniowych w stanie równowagi termodynamicznej z  $ZrO_2$  od pH roztworu. /  $-MOH_p = 7,27 \cdot 10^{-18}$  grup/m<sup>2</sup>/.



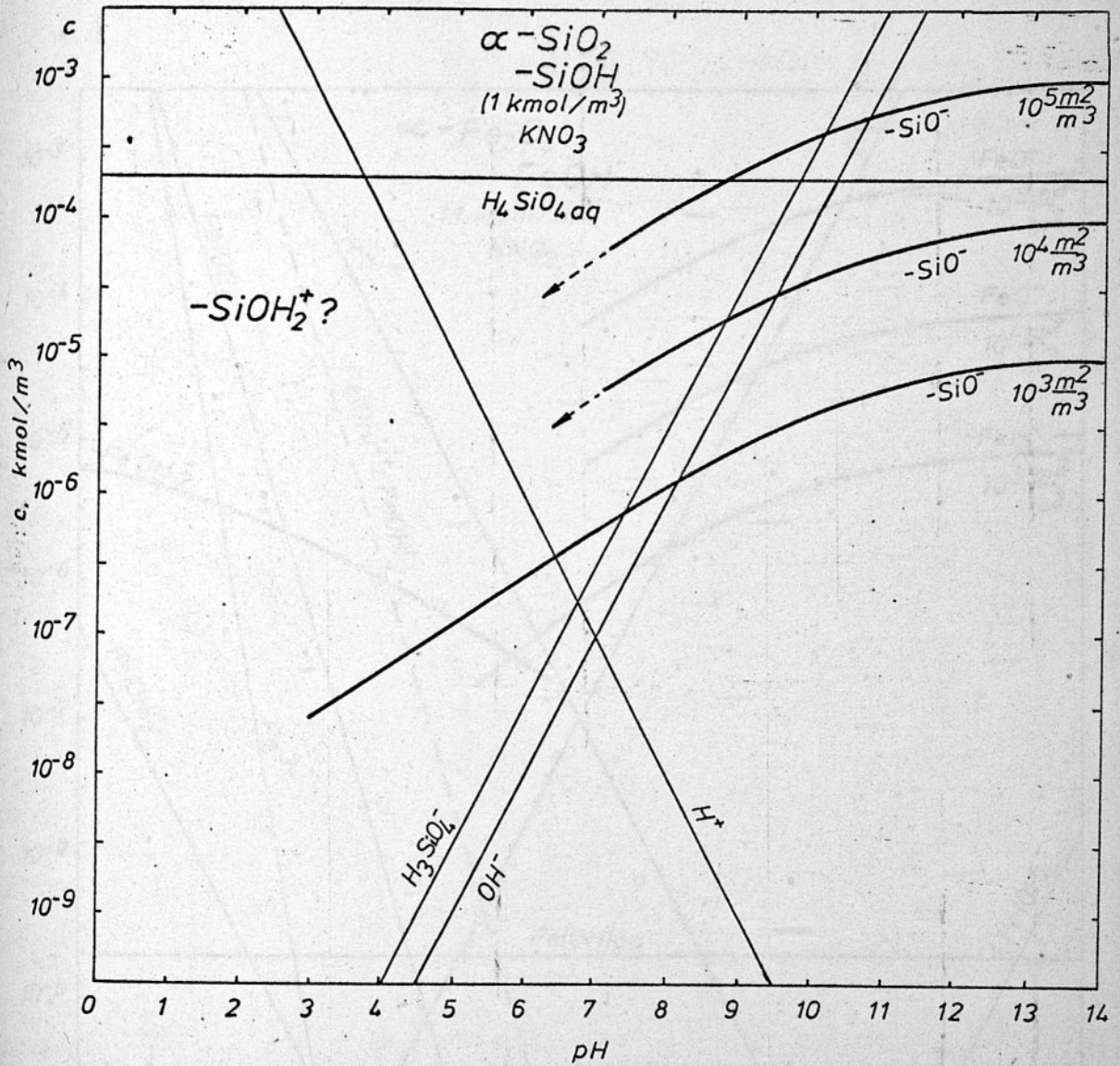


Rys.43. Zależność aktywności jonów w roztworze i stężenia jonów powierzchniowych w stanie równowagi termodynamicznej z  $\text{ThO}_2$  od pH roztworu. /  $6,44 \cdot 10^{-18} \text{ grup/m}^2 / = -\text{MOH}_p /$ .



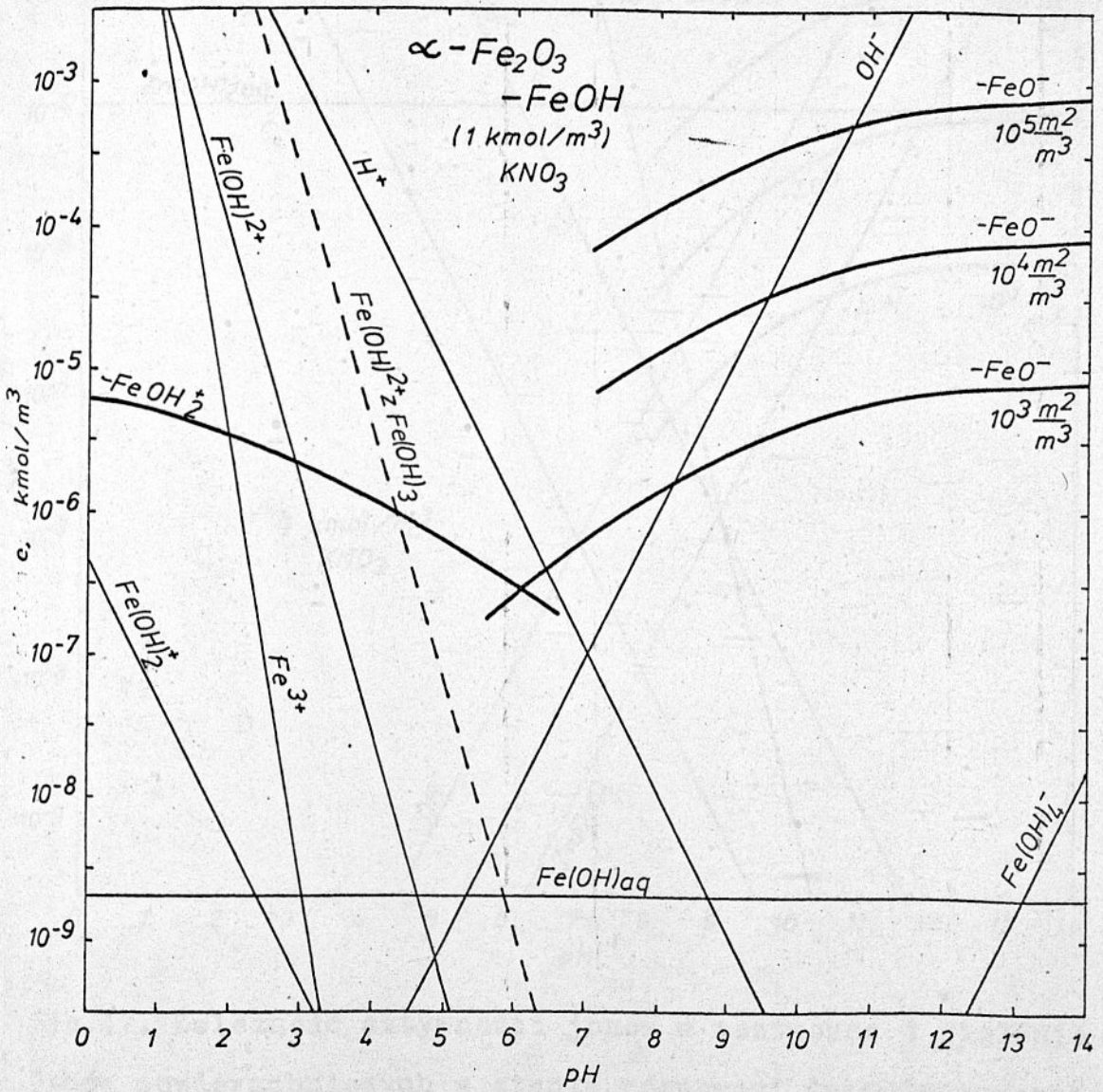


Rys.44. Zależność aktywności jonów w roztworze i stężenie jonów powierzchniowych w stanie równowagi termodynamicznej z  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  od pH roztworu. /  $-\text{MOH}_p = 5,54 \cdot 10^{-18} \text{ grup/m}^2$  /.



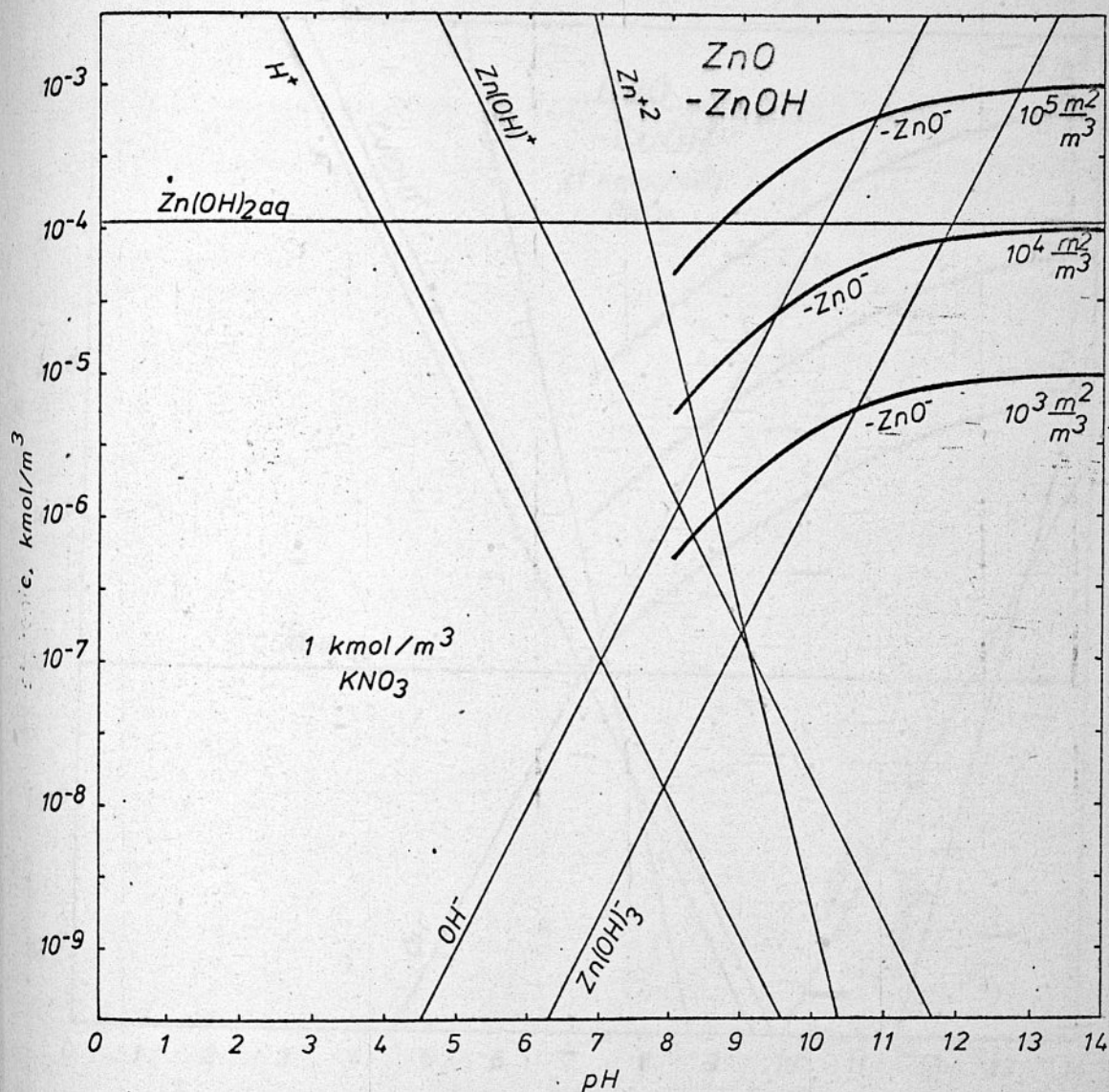
Rys.45. Zależność aktywności jonów w roztworze i stężenia jonów powierzchniowych w stanie równowagi termodynamicznej z  $\alpha\text{-SiO}_2$  od pH roztworu. /  $-\text{MOH}_p = 5,93 \cdot 10^{-18}$  grup/ $\text{m}^2$  /.



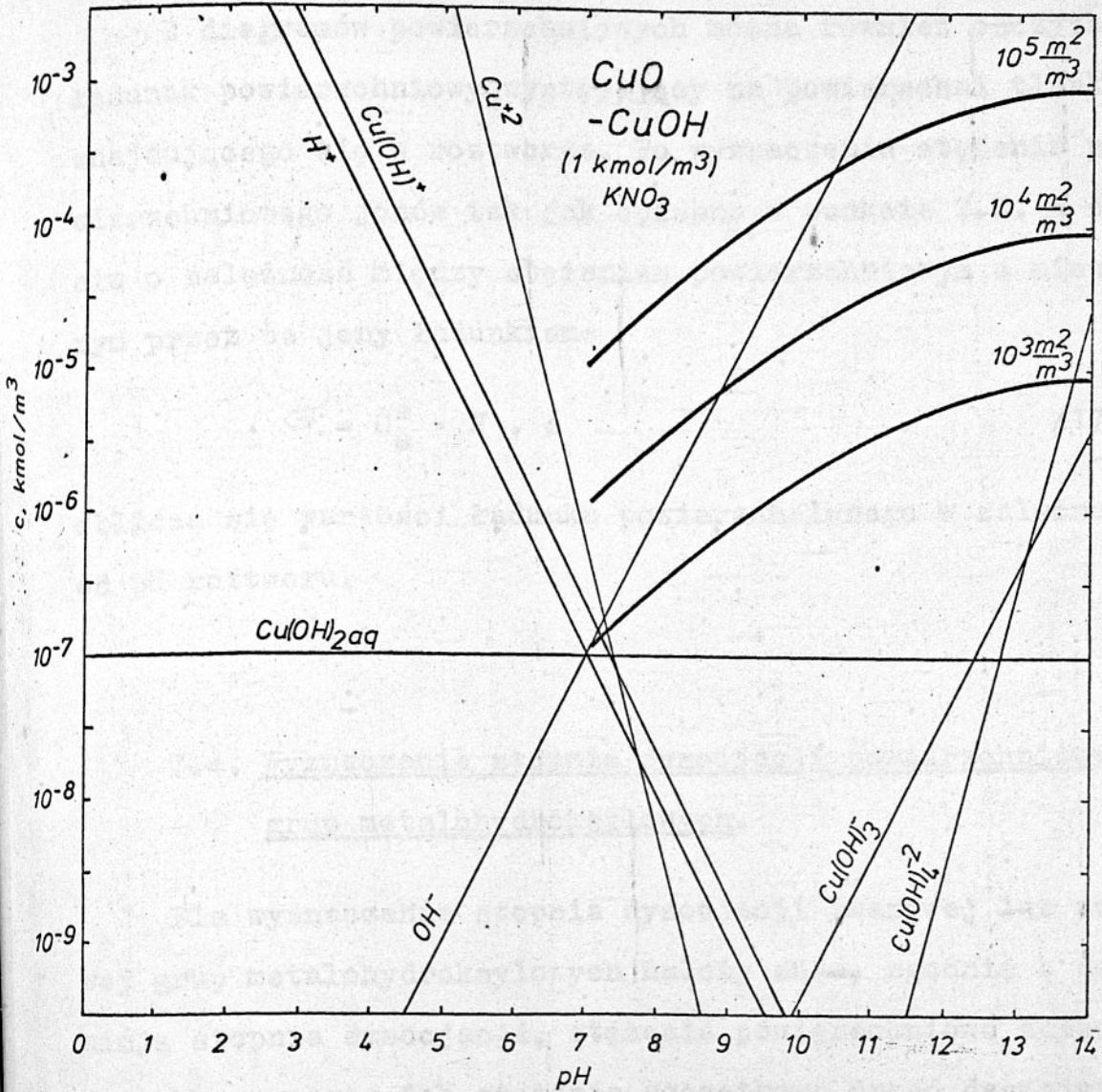


Rys.46. Zależność aktywności jonów w roztworze i stężenia jonów powierzchniowych w stanie równowagi termodynamicznej z  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  od pH roztworu. /  $\text{-MOH}_p = 4,96 \cdot 10^{-18} \text{ grup/m}^2$  /.





Rys.47. Zależność aktywności jonów w roztworze i stężenie jonów powierzchniowych w stanie równowagi termodynamicznej z ZnO od pH roztworu. /  $-\text{MOH}_p = 5,94 \cdot 10^{-18}$  grup/ $\text{m}^2$ /.



Rys.48. Zależność aktywności jonów w roztworze i stężenia jonów powierzchniowych w stanie równowagi termodynamicznej z  $\text{CuO}$  od pH roztworu. /  $-\text{MOH}_p = 5,98 \cdot 10^{-18} \text{ grup/m}^2$  /.



### 7.3. Elektryczny ładunek powierzchniowy na granicy faz tlenek - roztwór wodny.

Z diagramów powierzchniowych można również odczytać ładunek powierzchniowy występujący na powierzchni tlenku znajdującego się w roztworze. Po wyznaczeniu stężenia powierzchniowego jonów tak jak opisano w punkcie 7.2. w oparciu o zależność między stężeniem powierzchniowym a niesionym przez te jony ładunkiem:

$$\sigma = C_s^S \cdot N \cdot e \quad /173/$$

oblicza się wartości ładunku powierzchniowego w zależności od pH roztworu.

### 7.4. Wyznaczanie stopnia dysocjacji powierzchniowych grup metalohydroksylowych.

Dla wyznaczenia stopnia dysocjacji kwasowej lub zasadowej grup metalohydroksylowych należy znać, zgodnie z definicją stopnia dysocjacji, stężenie powierzchniowe zdysocjowanych grup oraz ich stężenie początkowe przed dysocjacją. Stężenie odpowiednich jonów przy określonym pH odczytuje się z diagramów powierzchniowych w sposób podany w p. 7.2. Początkową ilość grup metalohydroksylowych, których stężenie jest liczbowo równe stężeniu powierzchniowych grup całkowicie zdysocjowanych  $\alpha \rightarrow 1$  to  $-MO^- \rightarrow -MOH_p$  /



praktycznie można odczytać przy  $\text{pH} = 14$  lub  $0$ , dla którego  $\alpha$  zbliża się bardzo do  $1$ . Ponieważ diagramy stężeń jonów powierzchniowych konstruowane są przy odpowiednim całkowitym stężeniu grup metalohydroksylowych wartość tę można przyjąć z opisu diagramu.

#### 7.5. Wyznaczenie pozornej powierzchniowej stałej dysocjacji.

Jak wykazano wcześniej pozorne powierzchniowe stałe dysocjacji w przeciwieństwie do stałych dysocjacji cząsteczek elektrolitów zależą od  $\text{pH}$  roztworu. Wartości pozornej powierzchniowej stałej dysocjacji dla różnych wartości  $\text{pH}$  wylicza się w oparciu o diagram i równania /127/ i /128/. Wartości  $[-\text{MO}^-]$  i  $[-\text{MOH}_2^+]$  odczytuje się z diagramu w sposób podany w punktach 7.4 i 7.5. Oczywiście znacznie łatwiej wyznaczyć jest pozorną stałą dysocjacji dysponując równaniem liniowym opisującym zmienność pozornej stałej dysocjacji od  $\text{pH}$  roztworu / tabela 7 /.

#### 7.6. Wyznaczanie punktu zerowego ładunku elektrycznego /p.z.c./

Z diagramu powierzchniowego w prosty sposób można odczytać punkt zerowego elektrycznego ładunku powierzchni na skali jonów wodorowych / $\text{pH}$ / lub wodorotlenowych / $\text{pOH}$ /.

Wartość ta określona jest punktem przecięcia krzywych przedstawiających stężenie dodatnich jonów powierzchniowych z krzywą stężenia jonów ujemnych dla tego samego stężenia początkowego grup metalohydroksylowych. Należy zauważyć, że punkt zerowego ładunku powierzchniowego na skali pH odczytany z diagramu powierzchniowego może różnić się od wartości wyznaczonej eksperymentalnie. Wartość p.z.c. na diagramach wyznaczona jest w oparciu o liniową zależność pozornej stałej dysocjacji od pH, o której nachyleniu w głównej mierze decydują duże, dobrze mierzalne ładunki powierzchniowe. Natomiast w pobliżu p.z.c. małe ładunki powierzchniowe są eksperymentalnie wyznaczane mało dokładnie. Powodem przemieszczania się punktu p.z.c. może być adsorpcja jonów lub różnice w szybkości formowania się warstwy podwójnej przy ujemnie i dodatnio naładowanej powierzchni.

#### 7.7. Zmiany pH roztworu po wprowadzeniu stałego tlenku

Półościowe określenia zmian pH roztworu po wprowadzeniu do niego tlenku można dokonać w oparciu o diagram powierzchniowy. Wielkość tych zmian jest proporcjonalna do powierzchni całkowitej wprowadzanej do roztworu. Miara tych zmian jest odcinek zawarty między punktem na linii przedstawiającej stężenie jonów wodorotlenowych  $/OH^-/$ , a punktem na krzywej przedstawiającej stężenie jonów powierzchniowych  $(MO)$



dla określonego pH. Przykładowo jeżeli odcinek ten przedstawia różnicę dwóch rzędów wielkości to spodziewana zmiana pH wynosić będzie około 0,01 jednostki pH. Jeżeli całkowita powierzchnia tlenku wprowadzona do 1 m<sup>3</sup> roztworu jest inna niż ilustrują to linie na diagramie, należy to uwzględnić na diagramie. W tym celu wyznacza się iloczyn  $s \cdot g \cdot V^{-1}$  i dla otrzymanej wartości /w skali logarytmicznej/ przeprowadzić należy krzywą równoległą pomiędzy krzywymi o wyższej i niższej całkowitej powierzchni.

Omawiane zagadnienie można odwrócić tzn. na podstawie diagramu można określić ile należy wprowadzić ciała stałego / o znanych wartościach parametrów  $s$ ,  $g$ ,  $V$ , aby nastąpiła żądana zmiana pH roztworu.

Zmianę pH roztworu po wprowadzeniu do niego tlenku można określić także w sposób ilościowy w oparciu o pozorne stałe dysocjacji oraz początkowe stężenie powierzchniowych grup metalohydroksylowych.

Zgodnie z równaniem /97/ zależność końcowego /równowagowego/ stężenia powierzchniowych grup metalohydroksylowych  $[-MO^-]_k$  od stężenia jonów wodorotlenowych w roztworze wyraża się równaniem:

$$[-MO^-]_k = K_{OH}^S [OH^-]_k \cdot [-MOH]_k \quad /174/$$

Ponadto z reakcji /88/ wynika, że końcowe stężenie jonów wodorotlenowych  $[OH^-]_k$  w roztworze zależy od początkowego stężenia tych jonów  $[OH^-]_p$  i ilość ich maleje o tyle, ile powstaje powierzchniowych grup  $-MO^-$ .



$$[\text{OH}^-]_k = [\text{OH}^-]_p - [-\text{MO}^-]_k \quad /175/$$

Rozwiązując równania /174/ , /175/ i uwzględniając, że

$$[-\text{MOH}]_k = [-\text{MOH}]_p - [-\text{MO}^-]_k \quad /176/$$

otrzymamy:

$$[\text{OH}^-]_k = [\text{OH}^-]_p \frac{a + K_{\text{OH}}^{\text{S}} [\text{OH}^-]_k}{1 + K_{\text{OH}}^{\text{S}} [\text{OH}^-]_k + [-\text{MOH}]_p K_{\text{OH}}^{\text{S}}} \quad /177/$$

zatem:

$$\Delta \text{pOH} = \log \frac{1 + K_{\text{OH}}^{\text{S}} [\text{OH}^-]_k + K_{\text{OH}}^{\text{S}} [-\text{MOH}]_p}{1 + K_{\text{OH}}^{\text{S}} [\text{OH}^-]_k} \quad /178/$$

Jak wynika z równania /178/ zmiana pOH roztworu po umieszczeniu w nim tlenku lub wodorotlenku będzie tym większa im większa jest wartość powierzchniowej stałej równowagi  $K_{\text{OH}}^{\text{S}}$  oraz większe początkowe stężenie powierzchniowych grup metalohydroksylowych  $[-\text{MOH}]_p$ . Analogicznie dla obszaru dominacji dodatnich grup powierzchniowych  $-\text{MOH}_2^+$  otrzymamy równania:

$$[-\text{MOH}_2^+]_k = K_{\text{H}}^{\text{S}} [\text{H}^+]_k [-\text{MOH}]_k \quad /179/$$

$$[\text{H}^+]_k = [\text{H}^+]_p - [-\text{MOH}_2^+]_k \quad /180/$$

$$[-\text{MOH}]_k = [-\text{MOH}]_p - [-\text{MOH}_2^+]_k \quad /181/$$

na podstawie których otrzymuje się zależność:

$$\Delta \text{pH} = \log \frac{1 + K_H^S [\text{H}^+]_k + K_H^S [-\text{MOH}]_p}{1 + K_H^S [\text{H}^+]_k} \quad /182/$$

Równoległe z ustalaniem się szybkich równowag powierzchniowych następuje rozpuszczanie się stałego tlenku /wodorotlenku/ w wodzie. Szybkość rozpuszczania się i osiągnięcia równowagi termodynamicznej ciała stałe -  $\text{H}_2\text{O}$  jest różna dla poszczególnych tlenków. W wyniku rozpuszczania w roztworze pojawiają się hydroksokompleksy metalu. Proces rozpuszczania ciała stałego przy założeniu, że w całym zakresie pH wśród ujemnych hydroksokompleksów dominują jony pochodzące z pierwszego stopnia dysocjacji możemy opisać reakcją /123/ oraz równaniem:

$$[\text{M/OH/}_3^-] = K_k [\text{OH}^-]_k \quad /182/$$

Końcowe stężenie jonów wodorotlenowych w roztworze zależy od początkowego stężenia tych jonów oraz ilości powstałych jonów  $\text{M/OH/}_3^-$

$$[\text{OH}^-]_k = [\text{OH}^-]_p - [\text{M/OH/}_3^-]_k \quad /183/$$

Rozwiązując równania /182/ i /183/ otrzymamy równanie, które pozwoli wyliczać dla dowolnego tlenku lub wodorotlenku, znając jego stałą dysocjacji, zmiany pOH wynikające z ustalania się równowag termodynamicznych pomiędzy ciałem stałym a roztworem:

$$[\text{OH}^-]_k = \frac{[\text{OH}^-]_p}{K_k + 1} \quad /184/$$

$$\text{lub } \Delta \text{pOH} = \log (K_k + 1) \quad /185/$$

Analogicznie dla rozpuszczania z utworzeniem dodatnich form jonowych



$$[\text{MOH}^+]_k = K_z [\text{H}^+]_k \quad /187/$$

$$[\text{H}^+]_k = [\text{H}^+]_p - [\text{MOH}^+]_k \quad /188/$$

Rozwiązując równania /187/ i /188/ otrzymamy:

$$\Delta \text{pH} = \log (K_z + 1) \quad /189/$$

Analiza równań /185/ i /189/ wykazuje, że zmianę pH w wyniku ustalania się równowag roztworowych między tlenkiem a wodą obserwuje się jedynie wtedy, gdy badany tlenek lub wodorotlenek jest dobrze rozpuszczalny  $/K > 10^{-1}, \Delta \text{pH} > 0,04/$ . Podsumowując można stwierdzić, że zmianę pH roztworu przy ustalaniu się równowag powierzchniowych można uzyskać po wprowadzeniu odpowiednio dużej ilości ciała stałego, zaś zmianę pH w wyniku ustalania się równowag w roztworze obserwuje się wtedy, gdy jest ono stosunkowo dobrze rozpuszczalne  $/K_z \text{ i } K_k > 10^{-1}/$ . Przedstawienie na wspólnym wykresie stężeń jonów w roztworze i stężeń jonów powierzchniowych w zależności od pH roztworu, pozwala więc ocenić czy mierzone zmiany



pH roztworu po wprowadzeniu ciała stałego wynikają tylko z ustalania się równowag powierzchniowych, czy też wynikają one z rozpuszczalności oraz tworzenia się jonów powierzchniowych.

### 7.8. Wyznaczanie powierzchni właściwej tlenków.

Diagramy powierzchniowe mogą być również użyte do określania powierzchni właściwej tlenków. W tym celu należy dysponować eksperymentalną wartością stężenia odpowiedniego jonu powierzchniowego odniesioną do 1 grama substancji  $/c_g^s/$  przy ściśle określonym pH roztworu. Dla tej samej wartości pH odczytuje się z diagramu stężenie tych samych jonów odniesione do  $1m^2$  powierzchni  $/c_s^s/$ . Powierzchnia właściwa jest ilorazem tych wielkości tzn.

$$s = \frac{c_g^s}{c_s^s}$$

/190/

Jeżeli z eksperymentu otrzymuje się ładunek powierzchniowy to należy przeliczyć go na stężenie powierzchniowe odpowiednich jonów wg równania./173/.

### III. D Y S K U S J A

Tematem tej pracy jest termodynamika zjawisk powierzchniowych na granicy faz tlenek metalu - roztwór wodny elektrolitu, a celem pracy wyznaczenie powierzchniowych stałych dysocjacji grup metalohydroksylowych różnych tlenków. Poznanie zjawisk powierzchniowych występujących na granicy faz ciało stałe-roztwór może mieć istotny wpływ na rozwiązanie wielu zjawisk mineralurgicznych, szczególnie we flotacji, związanych z zagadnieniem stałych powierzchniowych w reakcjach kolektorów i modyfikatorów z powierzchnią mineralną. W badaniach ograniczono się do układu tlenek - roztwór wodny, gdyż wiele związków chemicznych w zwykłych warunkach pokrywa się na powierzchni warstwą tlenkową, a związki te stanowią podstawową bazę surowcową procesów przemysłowych.

Próba opisanie zjawisk powierzchniowych na granicy faz ciało stałe - roztwór związana jest z wieloma trudnościami wynikającymi z braku jednolitej nomenklatury, braku niektórych określeń, oraz występowania sprzecznych ze sobą równań. Dlatego też dopiero po opisanie i zdefiniowaniu układu przystąpiono do wyznaczania stałych powierzchniowych, które do- brzez zdefiniowane są niezależne od pH roztworu.

#### 1. WYZNACZANIE POWIERZCHNIOWYCH STAŁYCH DYSOCJACJI.

Do wyznaczenia powierzchniowych stałych dysocjacji tlenków należy znać cztery wielkości: stężenie jonów powierz-



chniowych, początkowe stężenie grup metalohydroksylowych na powierzchni, pH roztworu oraz potencjał powierzchniowy. Najtrudniejszym zagadnieniem jest wyznaczenie początkowej ilości grup -MOH na powierzchni tlenków. W pracy zagadnienie to rozwiązano wykorzystując zgodność wyliczonych, w oparciu o dane krystalograficzne, stężeń grup MOH ze stężeniami określonymi eksperymentalnie. Zgodność tę wykazano praktycznie dla wszystkich tlenków /załącznik 1/. Zależność między stężeniem zdysocjowanych grup metalohydroksylowych a pH roztworu otrzymuje się z miareczkowania potencjometrycznego. Potencjał powierzchniowy lub funkcje opisujące pracę naładowanych cząstek przechodzących przez elektryczną warstwę podwójną zaczerpnięto z różnych, omówionych w części literaturowej, teorii. Termodynamiczne powierzchniowe stałe dysocjacji kwasowej wyliczono w oparciu o równanie

$$K_{ik}^S = \frac{\{-MO^-\}}{\{[MOH_p] - [-MO^-]\}} \cdot \{H^+\} \cdot e^{+\frac{\psi_o F}{RT}}$$

zaś dla dysocjacji zasadowej

$$K_{iz}^S = \frac{\{-MOH_2^+\}}{\{[MOH_p] - [-MOH_2^+]\}} \cdot \{OH^-\} \cdot e^{-\frac{\psi_o F}{RT}}$$

### 1.1. Teoria Gouy-Chapmana.

Teoria ta została omówiona w rozdziale 24 i zastosowana do wyznaczania stałych powierzchniowych, co przedstawiono w rozdziale 31. Stosując równanie Gouy-Chapmana stwierdzono,



że stałe powierzchniowe wykazują pewną zmienność od pH roztworu. Traktując tę zmienność jako błąd wyznaczania stałej wynikający zarówno z niedokładności samej funkcji jak i błędów pomiarowych wyliczono średnie wartości stałych dysocjacji oraz określono ich przedziały ufności. Dla siły jonowej roztworu  $1 \text{ kmol/m}^3$  wartości przedziałów ufności wahały się od 0,20 do 0,61 jednostki stałej dysocjacji, zaś dla siły jonowej  $10^{-3} \text{ kmol/m}^3$  wahały się od 0,15 do 0,72. Średnie stałych wartości  $\text{pK}_{ik}^S$  wynosiły 7,85 - 9,51 /  $1 \text{ kmol/m}^3$  / oraz 6,56 - 7,58 / dla  $10^{-3} \text{ kmol/m}^3$  /. Powierzchniowe stałe dysocjacji wyznaczone przez ekstrapolację do zera wartości  $\psi_0$  niewiele się różnią od średnich wartości stałych. Miarą odchylenia zależności pozornej stałej dysocjacji  $\text{pK}^S$  jako funkcji potencjału powierzchniowego od teoretycznego nachylenia  $\frac{F}{2,303 RT}$  może być współczynnik  $n$ , który dla dysocjacji kwasowej w roztworze o sile jonowej  $1 \text{ kmol/m}^3$  wynosi od 1,41 do 0,9. Zależność pozornej stałej dysocjacji od  $\psi_0$  wyznaczoną w oparciu o równanie Gouy-Chapmana można opisać empirycznymi równaniami linii:

$$\text{pK}_k^S = \text{pK}_{ik}^S + n_1 \cdot 16,7 \psi_0$$

$$\text{pK}_z^S = \text{pK}_{iz}^S + n_1 \cdot 16,7 \psi_0$$

## 1.2. Teoria Freisego.

Próby obliczenia stałych powierzchniowych w oparciu o równania Freisego wykazały, że są one identyczne ze stałymi obliczanymi przy użyciu równań Gouy-Chapmana. Oznacza to, że w mierzonym zakresie ładunków wpływ objętości własnej jonów wyrażony funkcją rozkładu Freisego na potencjał powierzchniowy jest bardzo niewielki.

## 1.3. Teoria Brodowskiego-Strehlowa i poszerzona teoria Grahame'a.

Teoria Brodowskiego-Strehlowa uwzględniając zmianę stałej dielektrycznej roztworu i objętość własną jonów tworzących warstwę podwójną nie może być zastosowana do wyznaczania stałych, gdyż w zakresie ładunków powierzchniowych  $0,25 - 1 \text{ C/m}^2$  otrzymuje się bardzo duże potencjały powierzchniowe. To powoduje, że wyznaczane stałe wykazują dużą zależność od pH a przedziały ufności wynoszą kilka jednostek stałych. Z tego powodu zdecydowano się na połączenie kilku teorii warstwy podwójnej. W konsekwencji poszerzono teorię warstwy podwójnej Grahame o funkcję rozkładu Eigena - Wicka, którą rozwiązano metodą Brodowskiego-Strehlowa. Przyjmując parametr  $m = 1/6$  dla tlenków w roztworze o sile jonowej  $1 \text{ kmol/m}^3 \text{ KNO}_3$  wyznaczono stałe powierzchniowe dysocjacji. Otrzymane stałe nie wykazują już zmienności od pH roztworu. Z porównania wartości średnich



stałych i przedziałów ich ufnosci z wynikami uzyskanymi za pomocą równania Gouy-Chapmana wynika, że średnie wartości stałych nie uległy istotnym zmianom zaś przedziały ufnosci zmniejszyły się  $\sim 3$  razy i wynosiły od 0,24 do 0,07 jednostki stałej dysocjacji. Prowadzi to do wniosku, że teoria Gouy-Chapmana może być używana do szacowania powierzchniowych stałych dla tlenków.

#### 1.4. Izotermy adsorpcji.

Próby wyznaczenia powierzchniowych stałych w oparciu o izotermy adsorpcji wykazały, że graficzna zależność Tiomkina między pozorną stałą dysocjacji a stopniem pokrycia nie jest funkcją liniową w całym pomiarowym zakresie  $\theta$ . Przybliżenia liniowego można dokonać w pewnych zakresach  $\theta$ , najczęściej od  $0,02$  do  $0,6 \theta$ . Jednakże przybliżanie wyników wbrew ich naturze linią prostą prowadzi do dowolnych wartości stałych dysocjacji.

Należy zatem skorzystać z innych izoterm adsorpcji. Jednakże izotermy Frumkina, Parsonsa i Freudlicha również dają zależności krzywoliniowe. Interesujące wydaje się zatem izoterma adsorpcji Lagmuira uzupełniona współczynnikiem  $n$  powodującym, że zależność między  $\log \frac{1-\theta}{\theta}$  a pH roztworu staje się liniowa. Co prawda stosując taką izotermę nie można już wyznaczyć powierzchniowych stałych dysocjacji, jednak przy pomocy dwóch stałych empirycznych (współczynnika nachylenia prostej  $A$



- 150 -

oraz stałej B) w równaniu prostej można opisać zależność ładunku powierzchniowego lub stopnia dysocjacji grup powierzchniowych od pH roztworu. Otrzymuje się zatem empiryczne równanie krzywej miareczkowej. Te empiryczne równanie dotychczas nieznanne dla opisu kwasowo-zasadowych własności powierzchni tlenków, są szeroko używane w chemii polielektrolitów. Zatem interesujące jest porównanie wielkości współczynników n elektrolitów, polielektrolitów oraz grup funkcyjnych na powierzchni dla których wzrasta stężenie (dy-<sup>grup</sup> socjujących na jednostkę powierzchni.

$\text{pH} = B_2 - A_2 \log \frac{1-\alpha}{\alpha}$	$A_2$
elektrolity	1
polielektrolity	1,5 - 2
elektrolity powierzch- niowe /-MOH/	2 - 3

Z tabeli wynika, że im większe zagęszczenie dysocjujących grup tym dysocjacja zachodzi trudniej. Wielkość pola elektrycznego osłabiającego dysocjację charakteryzuje współczynnik  $A_2$ . Wielkości stałe  $A$  i  $B$  mogą być podstawą porównywania własności kwasowo-zasadowych tlenków między sobą.

Przedstawiając pozorne powierzchniowe stałe dysocjacji od

pH roztworu można stwierdzić, że są to zależności liniowe. Oznacza to, że podobnie jak w przypadku rozszerzonej izotermy Lagmuira otrzymuje się uwikłane równanie krzywej miareczkowej np:

$$pK_k^s = A_3 \text{ pH} + B_3 = \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} + \text{pH}$$

Liniowa zależność między pozorną stałą dysocjacji a pH prowadzi do interesującego wniosku, że również zależność między potencjałem powierzchniowym  $\psi_0$  a pH można przybliżyć równaniem linii prostej, gdyż wcześniej wykazano, że zależność między pozorną stałą dysocjacji a potencjałem powierzchniowym jest liniowa.

## 2. POWIERZCHNIOWE STAŁE DYSOCJACJI TLENKÓW A STAŁE DYSOCJACJI KWASÓW I ZASAD METALI W ROZTWORACH WODNYCH.

Porównania wartości tych stałych dokonano w rozdziale 6. Wykazało ono, że powierzchniowe stałe dysocjacji tlenków metali nie są równe stałym dysocjacji kwasów i zasad /  $M/OH/n$  eq / tych samych metali. Stałe te różnią się o kilka rzędów wielkości. Wartości powierzchniowych stałych dysocjacji badanych tlenków są od 2 do 5 rzędów większe niż stałe w roztworze dla siły jonowej  $1 \text{ kmol/m}^3$ . Różnice te są jeszcze większe przy sile jonowej roztworu  $10^{-3} \text{ kmol/m}^3$ . Otrzymane wyniki są zgodne wynikami badań właściwości polielektrolitów organicznych, w których stwierdzono, że im elektrolit posiada większy ciężar cząs-

teczkowy / a więc większe zagęszczenie grup dysocjujących / tym stałe dysocjacji bardziej różnią się od stałych cząsteczek monomeru. Zestawienia różnic między stałymi powierzchniowymi a stałymi dysocjacji ich „monomerów” w zależności od budowy słabego elektrolitu dokonano w poniższej tabeli.

Rodzaj elektrolitu	$pK_i^s - pK_i$
polielektrolity	0,2
żele polielektrolitów	1 - 2
elektrolity powierzchniowe /-MOH/	2 - 5

Porównując stałe powierzchniowe zawarte w tabeli 9 nie stwierdzono zależności między właściwościami powierzchniowych grup -MOH a kwasowo-zasadowymi właściwościami cząsteczek  $M/OH/n_{eq}$  tych samych metali. Wynikać to może z faktu, że średnie wartości stałych powierzchniowych różnią się nieznacznie między sobą a ich przedziały ufności zachodzą na siebie. Nie można jednak wykluczyć istnienia pewnych zależności między tymi stałymi .



### 3. ZASTOSOWANIE DIAGRAMÓW ROZTWOROWO-POWIERZCHNIOWYCH W PROCESACH MINERALURGICZNYCH

Sposób konstrukcji diagramów oraz ich zastosowanie w mineralurgii opisano w rozdziale 7. Wykazano, że w oparciu o diagramy roztworowo-powierzchniowe można określić: stężenia jonów na powierzchni, ładunek powierzchniowy, stopień dysocjacji grup -MOH, pozorne stałe dysocjacji, punkt zerowo ładunku powierzchni /p.z.c./, zmiany pH roztworu po wprowadzeniu do niego tlenku /wynikające zarówno z rozpuszczania się ciała stałego jak i tworzenia się ładunku powierzchniowego/ oraz powierzchnię właściwą. Z przedstawionych diagramów wynika, że zakresy występowania ujemnych jonów powierzchniowych pokrywają się z zakresami dominacji ujemnych jonów potencjałotwórczych w roztworze a zakresom występowania dodatnich jonów powierzchniowych odpowiadają zakresy dominacji potencjałotwórczych jonów dodatnich. Zatem dla nierozpuszczalnych tlenków, dla których dominującymi jonami potencjałotwórczymi są jony  $H^+$  i  $OH^-$  przy  $pH = 7$  / $\{H^+\} = \{OH^-\}$ / granica faz winna charakteryzować się zerowym ładunkiem powierzchniowym. Z przedstawionych diagramów wynika, że wartości p.z.c. nierozpuszczalnych tlenków wynoszą około 7. Przez analogię dla badanych w tej pracy rozpuszczalnych w środowisku kwaśnym tlenków CuO i ZnO wartości p.z.c. winny wynosić dla CuO 7,3 / $\{Cu^{+2}\} = \{OH^-\}$ / a dla ZnO 8,6 / $\{Zn^{+2}\} = 2\{OH^-\}$ /. Potwierdzają to prace Yoona-

Salmana dla  $\text{CuO}$  [42] i Parksa dla  $\text{ZnO}$  [33], w których badano p.z.c. tych tlenków.

Znajomość wartości p.z.c. jest o tyle istotna, że w warunkach zerowego elektrycznego ładunku powierzchniowego ciało stałe posiada szereg ekstremalnych właściwości ważnych w procesach mineralurgicznych.

#### IV. W N I O S K I

Wyniki przedstawione w pracy pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

1. Stężenie grup metalohydroksylowych na powierzchni tlenków wyliczone na podstawie parametrów siatki krystalicznej są zgodne ze stężeniem wyznaczanym na drodze eksperymentalnej.
2. Termodynamiczne powierzchniowe stałe dysocjacji mogą być wyznaczane w oparciu o zależność ładunku powierzchniowego jako funkcji pH i równanie Gouy-Chapmana. Dla siły jonowej  $1 \text{ kmol/m}^3$  średnie wartości tych stałych dla nierozpuszczalnych tlenków wynoszą od 7,85 do 9,51 z przedziałami ufności 0,20 - 0,61, zaś dla siły jonowej  $10^{-3} \text{ kmol/m}^3$  posiadają wartości w przedziale 6,56 - 7,58 z ufnością od 0,15 do 0,72.
3. Stosowanie rozszerzonej teorii Grahame'a do wyznaczania powierzchniowych termodynamicznych stałych dysocjacji daje wartości średnie stałych zbliżone do stałych wyznaczanych w oparciu o równanie Gouy-Chapmana. Przedział ufności dla tak wyznaczonych stałych jest jednakże węższy.
4. Termodynamiczne stałe powierzchniowe określane za pomocą teorii Freisego są identyczne do stałych wyznaczonych w oparciu o teorię Gouy-Chapmana, zaś przy pomocy teorii Brodowskiego-Strehlowa wyznaczone stałe obarczone są bar-



dzo dużym błędem.

5. Badane układy nie stosują się do znanych izoterm adsorpcji i z tego powodu izotermy te nie mogą być zastosowane do wyznaczania termodynamicznych powierzchniowych stałych dysocjacji. Jednakże odpowiednio zmodyfikowana izoterma Langmuira pozwala na otrzymanie równań krzywych miareczkowych.
6. Powierzchniowe stałe dysocjacji są liczbowo większe od stałych dysocjacji odpowiednich cząsteczek  $M/OH/O_n$  i różnią się od nich o kilka rzędów wielkości /od 2 do 5/.
7. Termodynamiczne powierzchniowe stałe dysocjacji tlenków są zbliżone do siebie a ich wartości dla siły jonowej  $1 \text{ kmol/m}^3$  wynoszą około  $pK_{ik/z}^S = 8,7 \pm 0,8$  oraz  $7,2 \pm 0,7$  dla  $10^{-3} \text{ kmol/m}^3$ .
8. Nie stwierdzono korelacji między właściwościami kwasowo-zasadowymi powierzchniowych grup metalohydroksylowych tlenków a odpowiadającymi im formami  $M/OH/O_n$ . Korelacja taka może istnieć, ale ze względu na małą dokładność metod wyznaczania stałych jest nie do uchwycenia.
9. Zaproponowano metodę konstrukcji diagramów powierzchniowo-roztworowych przedstawiających aktywność jonów w roztworze pochodzących z rozpuszczenia, oraz jonów powierzchniowych utworzonych w wyniku dysocjacji powierzchniowych grup metalohydroksylowych.

10. Diagramy powierzchniowo-rozтворowe mogą być pomocne przy określaniu stężenia jonów powierzchniowych, ich ładunku, stałych dysocjacji, p.z.c., zmian pH roztworu wynikających z rozpuszczalności i dysocjacji powierzchniowej oraz określaniu powierzchni właściwej tlenków.
11. Zakresy pH występowania jonów ujemnych na powierzchni odpowiadają zakresom dominacji potencjałotwórczej jonów ujemnych w roztworze. Tę samą zależność stwierdza się dla jonów dodatnich. Wyjątek od tej reguły stanowi  $\alpha$ -kwarc.
12. Punkt p.z.c. pokrywa się z wartością pH przy której stężenia ujemnych i dodatnich jonów potencjałotwórczych dominujących w roztworze są sobie równe. Dla tlenków nierozpuszczalnych wynosi  $\text{on} \sim 7 / \{H^+\} = \{OH^-\}$ . Dla tlenków  $\text{CuO}$  i  $\text{ZnO}$  rozpuszczalnych w środowisku kwaśnym odpowiada punktom:  
 $\{Cu^{+2}\} = 2 \{OH^-\}$  oraz  $\{Zn^{+2}\} = 2 \{OH^-\}$ .

V. L I T E R A T U R A

1. Adamson A.W., *Chemia fizyczna powierzchni*, PWN, Warszawa 1963.
2. Ahmed S.M., Studies of the dissociation of oxide surfaces at the liquid-solid interface, *Can. J.Chem.*, 44, 1966, s.1663 - 1670.
3. Ahmed S.M., Studies of the Double Layer at Oxide-Solution Interface, *J.Phys.Chem*, 73, 1969, nr 11, 3546-3555.
4. Ahmed S.M., Maksimov D., Studies of the surfaces at the liquid-solid interface. Part II. Fe oxides., *Can.J.Chem.*, 46, 1968, s.3841-3846.
5. Altug I., Hair M.L., Cation Exchange in Porous Glass, *J.Phys.,Chem.*, 71, nr 13, 1967, s.4260-4263.
6. Arnold R., Overbeek G., The Dissociation and Specific Viscosity of polymetacrylic acid, *Rec.trav,chim.*, 69, 1950, s.192 - 206.
7. Atkinson R.J., Quirk A.M., Posner I.P., Adsorption of Potential-Determining Ions at the Ferric Oxide-Aqueous Electrolyte Interface, *J.Phys.Chem.*, 71, nr 3, 1967. s.550-558.
8. Booth F., The Dielectric Constant of Water and the Saturation Effect *J.Chem.Phys.*, 19, 1951, 391 - 394.
9. Brodowsky H., Strehlov H., Zur Struktur der Elektrochemischen Doppelschicht, *Z.Elektrochem.*, 63, 1959, s.262-269.



10. de Bruyn P.L., Agar G.E., in "Froth Flotation - 50th Anniversary Volume, /D.W.Fuerstenau Ed./, AIME, New York 1962, Chapter 5.
11. Davidov V.Y., Kiselev A.K., Zhuravles L.T., Study of the Surface and Bulk Hydroxyl Groups of Silice by Infra-red Spectra and D<sub>2</sub>O-exchange, Trans-Faraday Soc., 60, 1964, s. 2254-2264.
12. Dobos D., Electrochemical Data, Akadémiai Kiado, Budapest, 1975, s.149.
13. Dugger D.L., Stanton J.H., Irby B.N., Mc Connell B.L., Cumminigs W.W., Maatman R.W., The Exchange of Metal Ions with the Weakly Acidic Silanol Group of Silica Gel, J.Phys. Chem., 68, nr 4, 1964, s.757-760.
14. Freise V., Zur Theorie der diffusen Doppelschicht, Z.Elektrochem., 56, 1954, s.822-827.
15. Garrels R.M., Christ Ch.I., Solutions Minerals and Equilibria, Haper Row., New York 1965,
16. Gifing - Manejlovic M., Milinkovic R.M., Uticaj pH Vrednosti sredine na hemijski sastav površina, Rudarski Glasnik, 3, 1974, s. 39-46.
17. Grahame D.C., Effects of Dielectric Saturation upon the Diffuse Double Layer and the Free Energy of Hydration of Ions, J.Chem.Phys., 18, 1590, s.903-909.
18. Hair L.M., Hertl W., Acidity of Surface Hydroxyl Groups, J.Phys.Chem., 74, nr 1, 1970, s.91-94.

19. Hohl H., Stumm W., Interaction of  $Pb^{+2}$  with Hydrous  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , J.Colloid. Interface Sci., 55, nr 2, 1976, s.281-288.
20. Jakuszewski B., Współczesne zagadnienie elektrochemii teoretycznej, PWN, Warszawa 1962,
21. Katchalsky A., Properties of Polyelectrolytes, Part II, Problems in the Physical Chemistry of Polyelectrolytes, J.Polym.Sci., 12, 1954, s.159-184.
22. Katchalsky A., Miller I.R., Polyampholytes, J.Polym.Sci. 13, 1954, s.57-68.
23. Katchalsky A., Shavit N., Eisenberg H., Dissociation of Weak Polymeric Acids and Bases, J.Polym.Sci., 13, 1954, s.69-85.
24. Katchalsky A., Spitnik P., Potentiometric Titrations of Polymethacrylic Acid., J.Polym.Sci., 2, 1947, s.432-446.
25. Kern W., Uber Heteropolare Molekülkolloide. I. Die Polya-crylosäure, ein Modell des Eiweisses, Z.Phys.Chem., 181, 1938, s. 249 - 282.
26. Laskowski J., Chemia fizyczna w procesach mechanicznej przeróbki kopalni, Wyd.Śląsk, Katowice 1969.
27. Lekki J., Laskowski J., Szczypa J., Drzymała J., Physical Chemical Models in the Research of Flotatability of Minerals, XII th International Mineral Processing Congress, Sao Paulo 1977,



28. Lifson S., Katchalsky A., The Electrostatic Free Energy of Polyelectrolyte Solutions II. Fully Stretched Macromolecules, *J.Polym.Sci.*, 13, 1954, s.43 - 55.
29. Lipiec T., Szmaj Z.S., *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*, PZWL, Warszawa 1972,
30. Michaeli I., Katchalsky A., Potentiometric Titration of Polyelectrolyte Gels, *J.Polym.Sci.*, 23, 1957, s.683-696.
31. Morimoto T., Nagao M., Tokuda F., The Relation between the Amounts of Chemisorbed and Physisorbed Water on Metal Oxides., *J.Phys.Chem.*, 23, nr 1, 1969, s.243-248.
32. Naumov G.B., Ryżenko B.N., Chodakowski I.L., *Spravočnik termodynamičeskich wieličyn*, Atomizdat, Moskwa 1971.
33. Parks A.G., The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems, *Chem.Rev.*, 65, nr 2, 1965, s.177-198.
34. Parks G.A., de Bruyn P.L., The Zero Point of Charge of Oxides, *J.Phys.Chem.*, 66, 1962, s.967-973.
35. Rabek T.T., *Teoretyczne podstawy syntezy polielektrolitów i wymienniczy jonowych*, PWN, Warszawa 1960.
36. Schindler P.W., Gamsjäger H., Acid-base reactions of the  $TiO_2$  /anatase/ - water interface and the point of zero charge of  $TiO_2$  suspensions, *Kolloid Z.u. Z.Polym.*, 250, 1972, s.759-763, oraz *Discuss Faraday Soc.*, 52, 1971, s. 286-288.
37. Schindler P., Kamber H.R., Die Acidität von Silanolgruppen, *Helv. Chim.Acta.*, 51, 1968, s.1781-1786.



38. Sidorova M.P., Lyklema J., Fridrichberg D.A., O potencjalach dvojnogo električeskovo sloja w rostvorach potencialoprediajuščich jonov, Kolloidnyj Žurnal, 38, nr 4, 1976, s. 716 - 721.
39. Sobczyk L., Kiszka A., Chemia fizyczna dla przyrodników, PWN, Warszawa 1975,
40. Stumm W., Morgan J.J., Aquatic Chemistry, An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters, J.Wiley, New York 1970.
41. Wicke E., Eigen M., Z.Electrochem 56, Über den Einfluss des Raumbedarfs von Ionen in wässriger Lösung auf ihre Verteilung im elektrischen Feld und ihre Aktivitätskoeffizienten, Z.Electrochem., 56, 1952, s.551-561.
42. Yoon R.H., Salman T., Zero Point of Charge of Cupric Hydroxide and Surface Area Determination by Dye Adsorption Can.Met.Quarterly, 10, nr 3, 1971, s.171 - 177.

Z A Ł Ą C Z N I K I.

1. WYZNACZANIE STĘŻEŃ GRUP METALOHYDROKSYLOWYCH NA POWIERZ-  
CHNI TLENKÓW METALI NA PODSTAWIE KRYSTALOGRAFICZNYCH  
STAŁYCH SIECIOWYCH.

WSTĘP .....  
1.1. Wzrost i rozpadowanie tlenków .....  
1.2. Struktura tlenków .....  
1.2.1. Struktura typu fluoritu .....  
1.2.2. Struktura typu rutylu .....  
1.2.3. Struktura typu anatazy .....  
1.3. Układ tetragonalny .....  
1.3.1. Struktura typu rutylu .....  
1.3.2. Struktura typu anatazy .....  
1.4. Układ ortorombiczny .....  
1.4.1. Struktura typu rutylu .....  
1.4.2. Struktura typu anatazy .....  
1.5. Układ jednosłupkowy .....  
1.5.1. Struktura rutylu .....  
1.5.2. Struktura anatazy .....  
2. WYZNACZANIE STĘŻEŃ .....  
3. WYKORZYSTANIE METOD .....  
4. WYKORZYSTANIE METOD .....  
5. WYKORZYSTANIE METOD .....

163/10  
163/11

## S P I S T R E Ś C I

	str.
1. METODYKA OBLICZEŃ .....	4
2. STRUKTURA KRYSZTAŁOHYDRATU ORAZ STĘŻENIE POWIERZCHNIOWYCH GRUP HYDROKSYLOWYCH NA POWIERZCHNI WYBRANYCH PŁASZCZYZN TLENKÓW METALI .....	5
2.1. Układ heksagonalny .....	5
2.1.1. Struktura typu wurcytu .....	5
2.1.2. Struktura typu $\alpha$ -kwarcu .....	9
2.2. Układ tetragonalny .....	13
2.2.1. Struktura typu rutylu .....	13
2.3. Układ romboedryczny .....	16
2.3.1. Struktura typu korundu .....	16
2.4. Układ regularny .....	21
2.4.1. Struktura typu fluorytu .....	21
2.5. Układ jednoskośny .....	23
2.5.1. Struktura baddeleyitu .....	23
2.5.2. Struktura tenorytu .....	24
3. DYSKUSJA .....	26
4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI .....	30
5. CYTOWANA LITERATURA .....	35



W wyniku kruszenia lub mielenia krystalicznych ciał stałych otrzymuje się ziarna, których powierzchnia jest kompozycją różnych płaszczyzn. Dla płaszczyzn tych można dokładnie określić współrzędne położenia jonów lub atomów na podstawie danych krystalograficznych. W wyniku kontaktu świeżych powierzchni mineralnych z atmosferą zachodzą na nich pewne, nie zawsze znane, procesy. W przypadku tlenków w normalnych warunkach, tj. w temperaturze pokojowej i przy dostępie wody lub pary wodnej, powierzchnia tlenków pokrywa się cząsteczkami wody, które przegrupowują się w powierzchniowe grupy hydroksylowe [9].

Celem rozważań i obliczeń zawartych w tym rozdziale jest teoretyczne wyznaczenie stężenia grup  $-OH$ , które mogą wystąpić na wybranych płaszczyznach, ze szczególnym uwzględnieniem płaszczyzn łupliwości rozpatrywanych tlenków. Porównując obliczone stężenie grup hydroksylowych oraz stężenie grup metalohydroksylowych z wyznaczonymi na drodze eksperymentalnej, można będzie stwierdzić przydatność teoretycznych obliczeń do określania rzeczywistych stężeń grup  $-OH$  na powierzchniach tlenkowych. Przez stężenie grup hydroksylowych rozumie się ilość tych grup związanych z jednym jonem metalu przypadających na jednostkę powierzchni, zaś przez stężenie grup metalohydroksylowych ilość jonów metalu wraz z związanymi z nim jonami  $-OH$  przypadających na jednostkę powierzchni. Ilość

grup hydroksylowych związanych z jednym jonem metalu na powierzchni może wahać się od 1 /stężenie grup hydroksylowych równe stężeniu grup metalohydroksylowych/ do LK-1 /L.K-Liczba koordynacji/.

Do obliczeń powierzchniowych stałych dysocjacji będą używane stężenia grup metalohydroksylowych. Dla wielu płaszczyzn ich stężenie jest równe stężeniu grup hydroksylowych. W przypadku, gdy z jednym jonem metalu związane są dwie lub więcej grupy wodorotlenowe, przyjęto przez analogię do amfoterycznych metalohydroksokompleksów w roztworze, że drugi i następne stopnie dysocjacji grup metalohydroksylowych wyrażone są stałymi dysocjacji o kilkanaście rzędów niższymi od stałych dysocjacji pierwszego stopnia.



## 1. METODYKA OBLICZEŃ.

Przy określaniu stężenia jonów metalu oraz stężenia jonów hydroksylowych na jednostce powierzchni tlenku korzystano ze schematów struktur krystalohydratu publikowanych przez różnych autorów. Znając rozmieszczenie poszczególnych jonów na różnych płaszczyznach w oparciu o stałe sieciowe zaczerpnięte z podręcznika krystalochemii Penkali [17] wyliczono stężenie jonów metalu oraz stężenie grup hydroksylowych dla poszczególnych płaszczyzn. Dla tlenków posiadających identyczną strukturę, płaszczyzny łupliwości oraz zbliżone stałe sieciowe, przyjęto takie samo rozmieszczenie jonów metalu i grup hydroksylowych a stężenie ich wyliczono w oparciu o charakterystyczne dla tych tlenków stałe sieciowe. W przypadku tlenków, dla których brak schematów budowy krystalohydratu /np. sieć typu rutylu/ posłużono się schematami budowy siatki krystalicznej i komórki elementarnej. Dla tlenków tych korzystając z ich stałych sieciowych wyliczono stężenie jonów metalu tworzących rozpatrywane płaszczyzny. Przyjęto, że wartości te są równe stężeniu grup metalohydroksylowych, które mogą powstać na powierzchni po jej uwodnieniu. Przyjmując stałość liczby koordynacji jonów metalu znajdujących się w głębi i na powierzchni określono położenie i stężenie grup hydroksylowych.



## 2. STRUKTURA KRYSZTAŁOHYDRATU ORAZ STĘŻENIE POWIERZCHNIOWYCH GRUP HYDROKSYLOWYCH NA POWIERZCHNI WYBRANYCH PŁASZCZYZN TLENKÓW METALI.

### 2.1. Układ heksagonalny.

#### 2.1.1. Struktura typu wurcytu / $\beta$ -ZnS/, [B4], $P6_3mc$ /.

Do grupy tlenków o strukturze wurcytu należą tlenki BeO /bromellit/ o stałych sieciowych  $a = 0,269$  nm,  $c = 0,439$  nm oraz ZnO /cynkit/,  $a = 0,324$  nm,  $c = 0,519$  nm [17]. Strukturę wurcytu przedstawiono na rys. 1 [20]. Rozpatrując płaszczyzny  $(0001)$ ,  $(000\bar{1})$  komórki elementarnej ZnO przy zachowaniu liczby koordynacji 4 otrzymamy strukturę powierzchni tlenku, w której każdy jon cynku otoczony jest trzema jonami tlenu i jedną grupą hydroksylową. Widok z góry na płaszczyzny  $(0001)$  i  $(000\bar{1})$  przedstawiono na rys. 2, a widok z boku na rys. 3. Z rysunków 1 i 2 wynika, że trzy jony  $OH^-$  przypadają na powierzchnię ograniczoną sześciokątem równobocznym o boku  $a = 0,324$  nm. Po prostych obliczeniach otrzymano, że na jeden metr kwadratowy powierzchni przypada  $11,00 \cdot 10^{18}$  grup hydroksylowych.

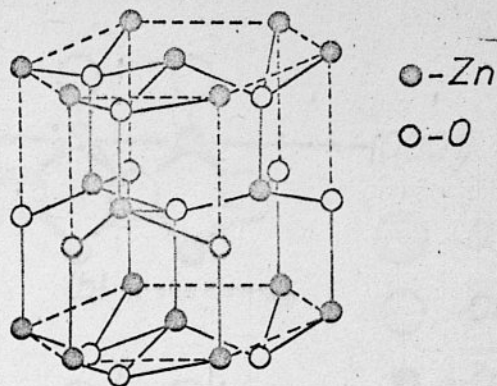
Wyznaczona przez jony cynku płaszczyzna  $\{10\bar{1}0\}$  po uwodnieniu może posiadać dwie grupy  $OH^-$  na każdy jon cynku.

Tylko połowa z nich leży w płaszczyźnie jonów cynku. Widok z góry na płaszczyznę  $(10\bar{1}0)$  przedstawia rys. 4. Z rys.1 i rys.4 wynika, że na prostokąt o powierzchni  $axc$  przypada jedna grupa hydroksylowa leżąca w płaszczyźnie  $(10\bar{1}0)$  oraz jedna grupa leżąca ponad tą płaszczyzną. Daje to  $5,94 \cdot 10^{18}$  grup każdego rodzaju na  $m^2$  a sumarycznie  $11,86 \cdot 10^{18}$  grup/ $m^2$ . Płaszczyzna  $(10\bar{1}0)$  jest płaszczyzną dokładnej łupliwości  $ZnO$ . [6]. Identyczne stężenie grup hydroksylowych na podstawie danych krystalograficznych wyznaczył Jegorov dla płaszczyzn  $(0001)$  oraz  $(10\bar{1}0)$  [13].

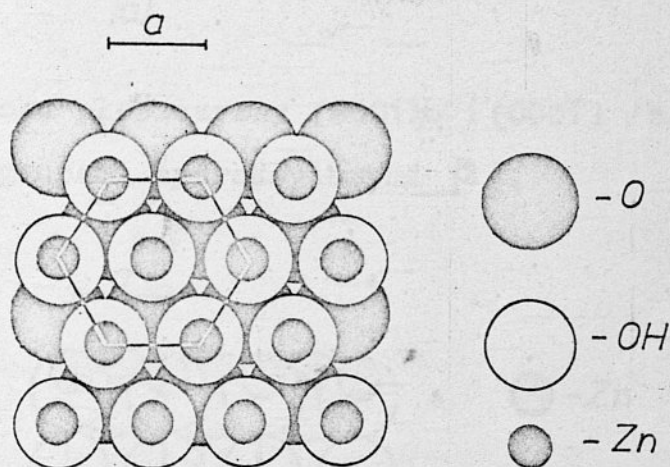
W przypadku płaszczyzny  $(10\bar{1}1)$  oraz  $(10\bar{1}\bar{1})$  część jonów cynku koordynowana jest przez dwa jony tlenu a część przez trzy jony tlenu, Ilość jonów cynku koordynowana przez dwa i trzy jony tlenu jest równa. Do każdego jonu cynku przylega jedna grupa hydroksylowa. Na podstawie rys.1 oraz rys.5 można obliczyć, że stężenie grup  $-OH^-$  wynosi  $10,46 \cdot 10^{18}$  na każdy metr kwadratowy.

Wszystkie inne płaszczyzny będą posiadały mniejsze ilości jonów cynku oraz grup hydroksylowych na jednostkę powierzchni.

Ilość grup hydroksylowych na wybranych płaszczyznach  $ZnO$  i  $BeO$  obliczone na podstawie danych krystalograficznych podano w tabeli 1.

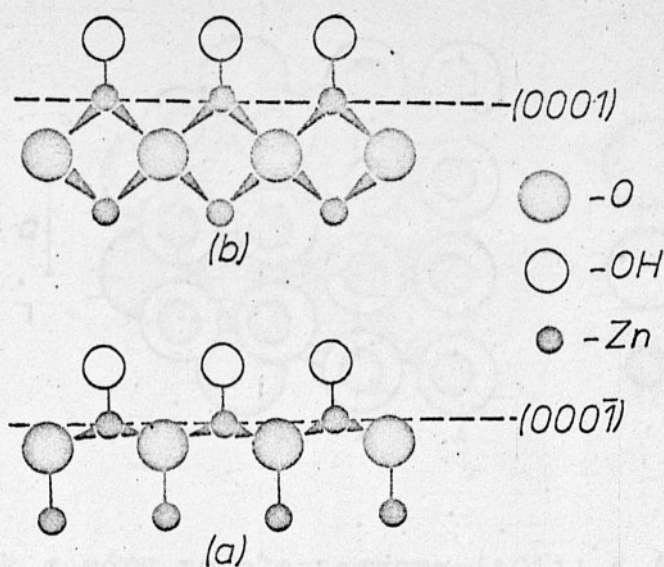


Rys.1. Struktura ZnO i BeO [20].

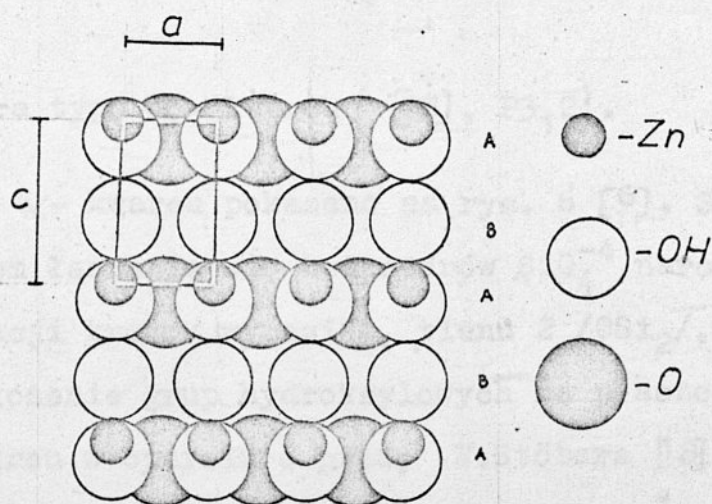


Rys.2. Widok z góry płaszczyzny (0001) i (000 $\bar{1}$ ) ZnO pokrytej grupami hydroksylowymi [2].

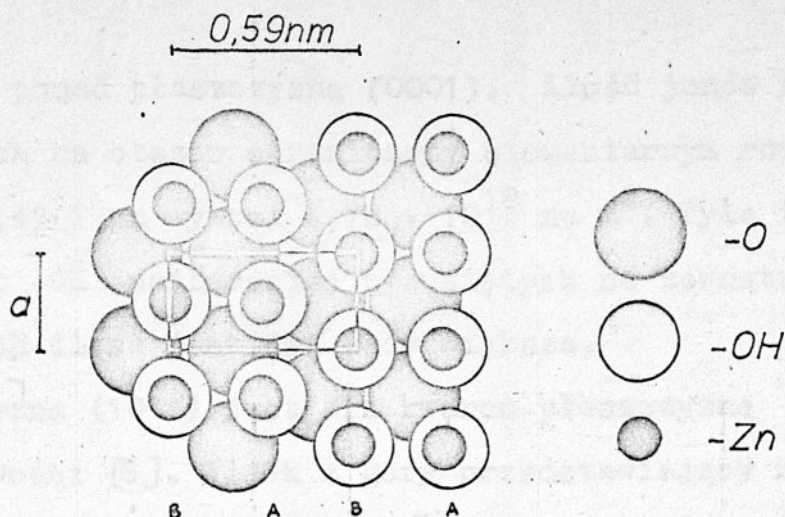




Rys.3. Widok z boku płaszczyzny (0001)/a/ i (000 $\bar{1}$ ) /b/ ZnO pokrytej grupami hydroksylowymi [2].



Rys.4. Widok z góry płaszczyzny (10 $\bar{1}$ 0) ZnO pokrytej grupami hydroksylowymi [2].



Rys.5. Widok z góry na płaszczyznę  $(1011)$  i  $(10\bar{1}1)$   $\text{ZnO}$  pokrytej grupami hydroksylowymi [2].

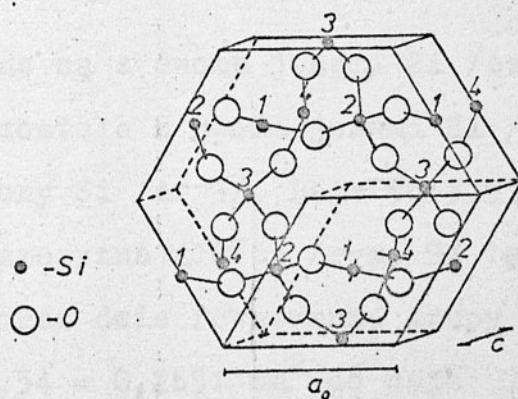
### 2.1.2. Struktura typu $\alpha$ - kwarcu ( $[C8]$ , $P3_12$ ).

Strukturę  $\alpha$ - kwarcu pokazano na rys. 6 [6]. Struktura ta jest wynikiem łączenia się tetraedrów  $\text{SiO}_4^{-4}$  narożami. Liczba koordynacji krzemu wynosi 4, tlenu 2 / $\text{OSi}_2$ /,  $Z = 3$ . [17].

Możliwe ułożenie grup hydroksylowych na płaszczyźnie  $(0001)$   $\alpha$ - kwarcu w oparciu o pracę W.Stübera [8] pokazano na rys. 7. Na rysunku tym zróżnicowane poziomy położenia jonów Si oznaczono liczbami 1,2,3 jak na rys. 6. Położenia jonów tlenu zróżnicowano zmieniając grubość linii oznaczających jony tlenowe. Z rysunku wynika, że do każdego jonu Si leżącego na płaszczyźnie  $(0001)$  przy maksymalnym uwodnieniu przylegają dwie grupy wodorotlenowe. Grupy te znajdują się na różnych

wysokościach ponad płaszczyzną (0001). Ilość jonów krzemu przypadających na obszar ograniczony elementarnym rombem o boku  $a = 0,491 \text{ nm}$  wynosi  $4,78 \cdot 10^{18}$  na  $\text{m}^2$ . Tyle też może wystąpić grup  $-\text{OH}$  najbardziej wysuniętych na zewnątrz, choć sumaryczna ich ilość jest dwa razy większa.

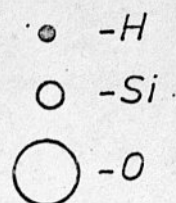
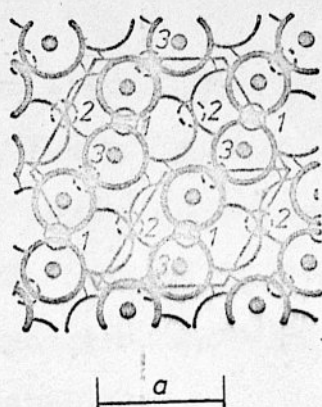
Płaszczyzna  $(10\bar{1}1)$  jest dla kwarcu płaszczyzną niewyraźnej łupliwości [6]. Widok z góry przedstawiający rozmieszczenie grup  $-\text{OH}$  według Seiferta [19] przedstawiano na rys. 8. Na zakreślony prostokąt o polu wynoszącym  $0,491 \times 1,372 = 0,6736 \text{ nm}^2$  przypadają cztery równocenne grupy hydroksylowe.



Rys.6. Struktura  $\alpha$  - kwarcu,  $a = 0,491 \text{ nm}$ ,  $c = 0,54 \text{ nm}$ ,  $Z = 3$ .

1 - jon krzemu w płaszczyźnie rysunku, 2 - dalej na  $1/3 c$ , 3 - dalej na  $2/3 c$ , 4 - dalej na  $c$  [6].





Rys.7. Widok z góry rozmieszczenia grup hydroksylowych na płaszczyźnie (0001)  $\alpha$  - kwarcu /na podstawie [18]/, 1 - w płaszczyźnie (0001), 2 - niżej na  $1/3 c$ , 3 - niżej na  $2/3 c$ , 4 - pokrywa się z 1, niżej na  $c$ .

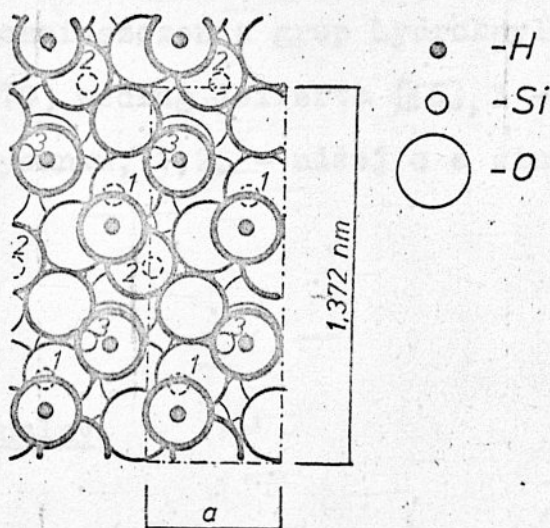
Dwie grupy związane są z dwoma jonami Si /oznaczonymi numerami 3/ a dwie pozostałe z dwoma jonami Si /nr 1/ położonymi nieco niżej niż jony Si /nr 3/. Daje to  $5,93 \cdot 10^{18}$  grup -OH /m<sup>2</sup>.

Wreszcie płaszczyzna (10 $\bar{1}$ 0) /rys. 9/ będzie zawierała jeden jon krzemu oraz dwie równocenne grupy -OH na każde  $a \cdot c = 0,49, 1 \times 0,54 = 0,2651 \text{ nm}^2$  co daje  $7,54 \cdot 10^{18}$  grup/m<sup>2</sup>. Pozostałe płaszczyzny będą dawały mniejsze ilości grup -OH, np. na płaszczyźnie (11 $\bar{2}$ 0) o polu  $c \cdot a \cdot \sqrt{3} = 0,54 \cdot 0,491 \times \sqrt{3} \text{ nm}^2$ , na którą przypadają 2 równocenne grupy -OH otrzymamy  $4,35 \cdot 10^{18}$  grup/m<sup>2</sup> oraz położonych niżej  $2,17 \cdot 10^{18}$  grup/m<sup>2</sup>.

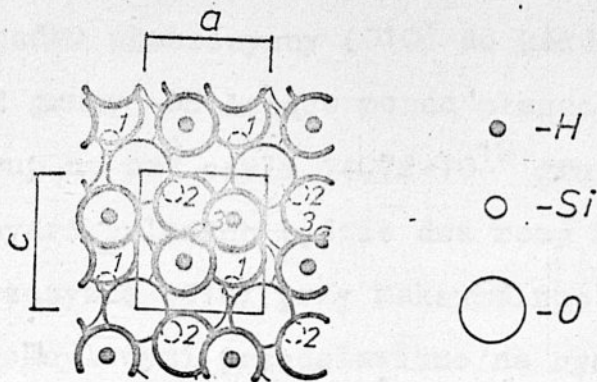
Obliczone stężenie grup hydroksylowych na wybranych płaszczyznach (0001), (10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 0) są identyczne z wartościami podanymi przez Żdanova i Kisielewa wyznaczonymi również na podstawie danych krystalograficznych [22]. Żdanov i Kisielev wy-

liczyli, że komórka elementarna  $\text{SiO}_2$  posiadająca dwie płaszczyzny  $(10\bar{1}0)$  ma ogólną powierzchnię wszystkich ścian  $2,148 \text{ nm}^2$ . Na tej powierzchni przy maksymalnym uwodnieniu może znajdować się 16 grup  $-\text{OH}$ . Daje to  $7,45 \cdot 10^{18}$  grup/ $\text{m}^2$  [22].

Obliczone i wyznaczone eksperymentalnie stężenie grup  $-\text{OH}$  dla  $\text{SiO}_2$  przedstawiono w tabeli 1.



Rys.8. Widok z góry rozmieszczenia grup hydroksylowych na płaszczyźnie  $(10\bar{1}1)$  według Seiferta [19]. 3 - jony Si w płaszczyźnie rysunku, 1,2 - poniżej.



Rys.9. Widok z góry rozmieszczenia grup hydroksylowych na płaszczyźnie  $(10\bar{1}0)$  według Seiferta [49], 3 - jony Si w płaszczyźnie rysunku, 1,2, - niżej o a  $\sin 60^\circ$ .

## 2.2. Układ tetragonalny.

### 2.2.1. Struktura typu rutyłu ( $[C_4]$ , $P4/mmm$ ).

W strukturze rutyłu /rys.10/ liczba koordynacji dla tytanu wynosi  $6/TiO_6$  - zdeformowany ośmiościan/ a dla tlenu 3  $/OTi_3$ -trójkąt równoramienny/. Oś śrubowa  $z = 2$  [17].

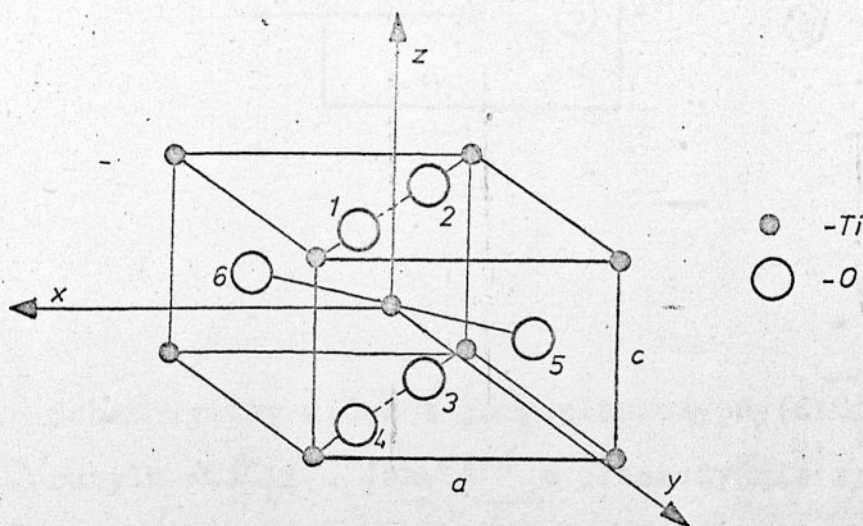
Maksymalnie możliwe pokrycie grupami -OH płaszczyzny (001) przedstawiono na rys. 11. Do każdego jonu tytanu leżącego na płaszczyźnie (001) przyłączone mogą być 2 grupy hydroksylowe leżące ponad tą płaszczyzną. Daje to zagęszczenie  $9,49 \cdot 10^{18}$  grup/ $m^2$ . Stężenie grup metalohydroksylowych składających się z jonu metalu i dwóch grup -OH będzie równa  $4,74 \cdot 10^{18}$  / $m^2$ .



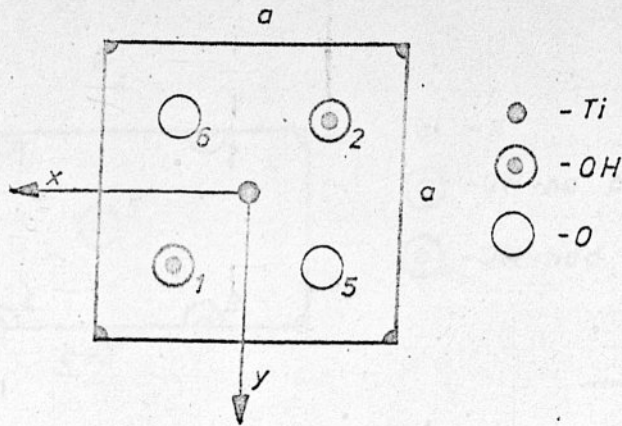
W przypadku płaszczyzny (010) do każdego jonu tytanu przylegają 2 grupy -OH leżące ponad płaszczyzną (010) co daje  $\frac{2}{a \cdot c}$  grup na  $\text{nm}^2$  czyli  $14,72 \cdot 10^{18}$  grup/ $\text{m}^2$ . Stężenie grup metalohydroksylowych będzie dwa razy mniejsza. Widok z góry na płaszczyznę (010) przy maksymalnie możliwym pokryciu grupami hydroksylowymi przedstawiono na rys. 12. Takie same stężenie grup otrzymamy dla płaszczyzny (100).

Identyczne stężenia grup -OH na płaszczyznach (001) i (100) obliczył na podstawie danych krystalograficznych Kisielew [14].

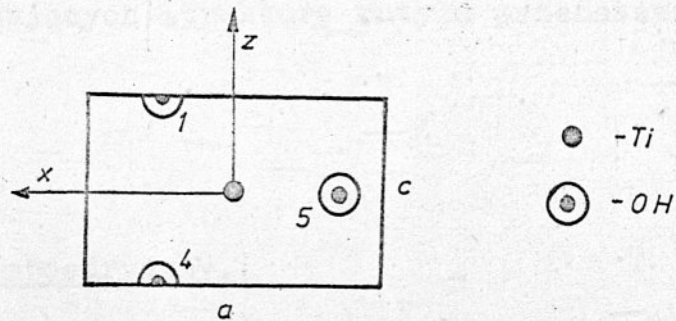
Rozpatrując płaszczyznę (110) oraz ( $\bar{1}01$ ), które są płaszczyznami doskonałej łupliwości rutylu [6] otrzymamy rozkład grup hydroksylowych, który schematycznie pokazano na rys. 13. Do każdego jonu tytanu przylega jedna grupa -OH leżąca ponad tą płaszczyzną, których jest  $5,24 \cdot 10^{18}$  / $\text{m}^2$ .



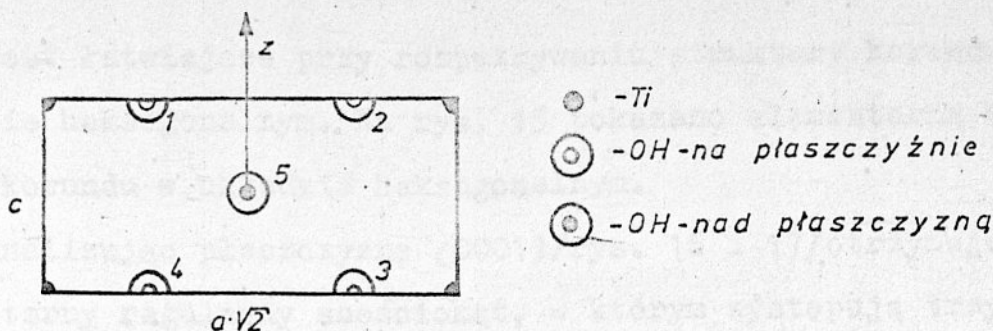
Rys.10. Komórka sieciowa rutylu  $\text{TiO}_2$  [20].



Rys.11. Schematyczny widok z góry płaszczyzny (001) rutylu  $\text{TiO}_2$ . Jony  $\text{Ti}^{+4}$  w płaszczyźnie rysunku, 1, 2, 5, 6 - jony tlenu.



Rys.12. Schematyczny widok z góry płaszczyzny (010)  $\text{TiO}_2$  - rutylu  $\text{TiO}_2$ . Jony  $\text{Ti}^{+4}$  w płaszczyźnie rysunku jony tlenu 1, 4, 5 nad płaszczyzną (010).



Rys.13. Schematyczny widok z góry płaszczyzny ( $\bar{1}10$ ) rutyłu  $/\text{TiO}_2/$ . Jony  $\text{Ti}^{+4}$  oraz jony tlenu 1,2,3,4 w płaszczyźnie rysunku, 5 - ponad płaszczyzną rysunku.

Stężenie grup hydroksylowych na wybranych płaszczyznach dla tlenków posiadających strukturę rutyłu przedstawiono w tabeli 1.

### 2.3. Układ romboedryczny.

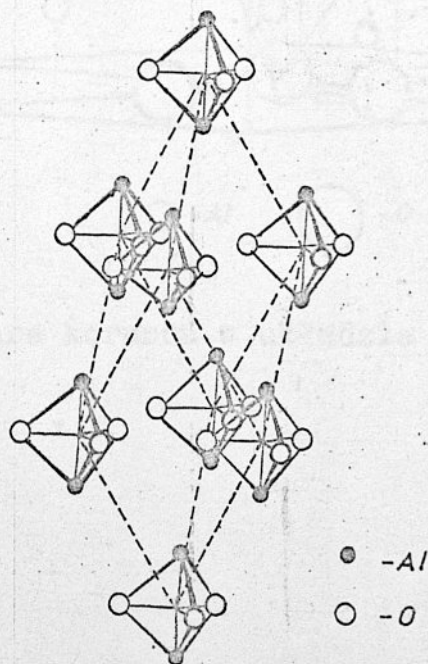
#### 2.3.1. Struktura typu korundu ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $[\text{D}_{5h}^2]$ , $R3c$ ).

Korund tworzy sieć romboedryczną, w której jony tlenu tworzą układ o symetrii heksagonalnej /nieco zdeformowanej/ /rys. 14/. Liczba koordynacji glinu wynosi 6  $[\text{AlO}_6$  - oktaedr/ a tlenu 4  $[\text{OAl}_4/$ , oś śrubowa  $z = 2$ . [17]. W tabeli 1 podano stałe sieciowe tlenków krystalizujących w typie korundu zarówno w układzie romboedrycznym jak i w układzie heksagonalnym. Obliczanie stężenia powierzchniowych grup hydroksylo-

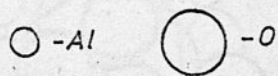
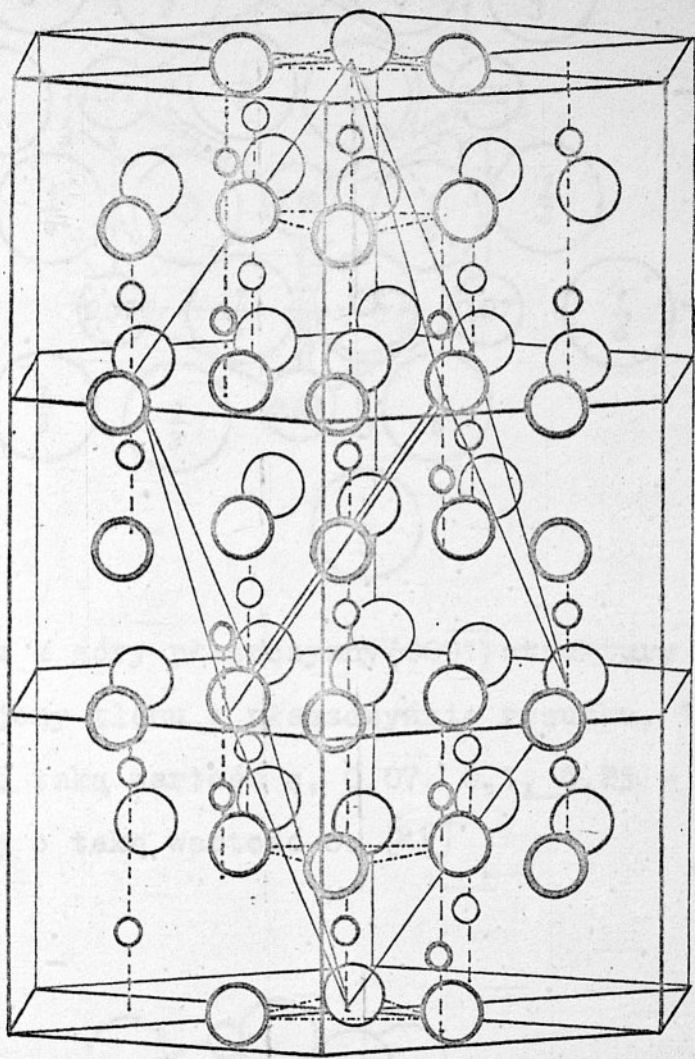


wych jest łatwiejsze przy rozpatrywaniu struktury korundu w układzie heksagonalnym. Na rys. 15 pokazano elementarną komórkę korundu w układzie heksagonalnym.

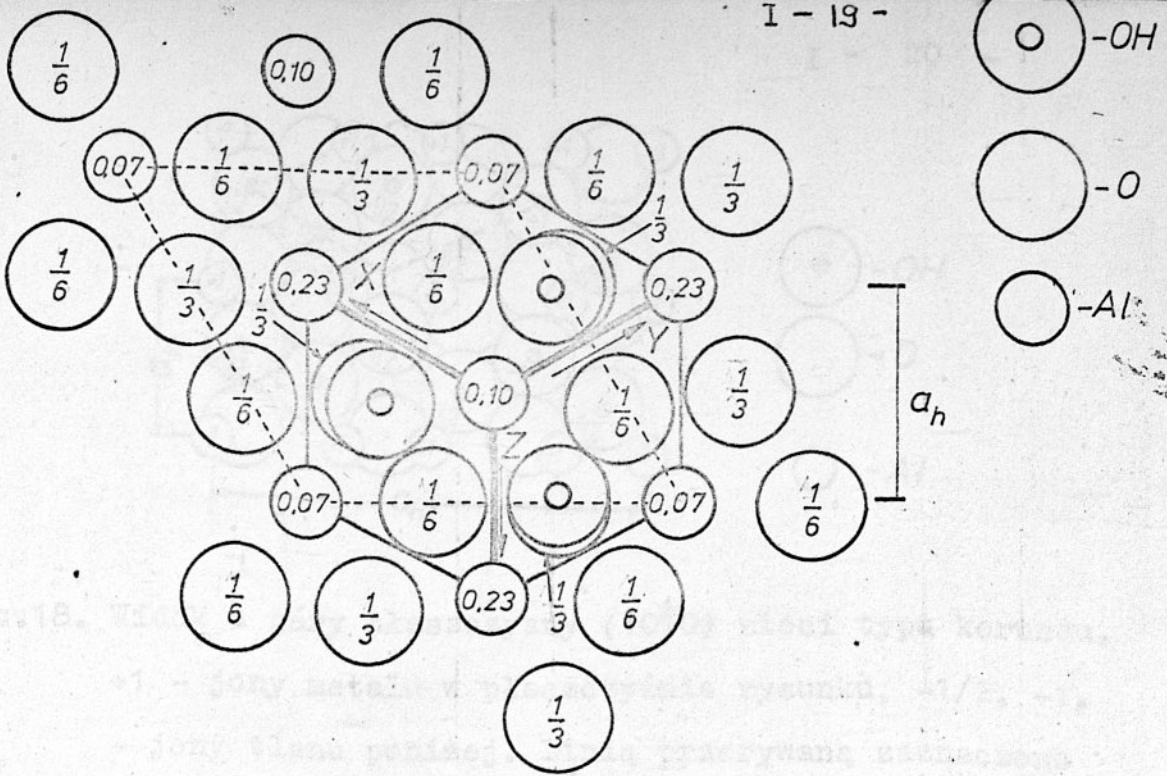
Analizując płaszczyznę (0001)/rys. 16 i-17/otrzymuje się elementarny regularny sześciokąt, w którym występują trzy jony tlenu na trzy jony glinu, a więc po uwodnieniu powstaną w jego obszarze trzy grupy hydroksylowe. Grupy te przypadają na pole  $3a_h \sin 60^\circ$  czyli  $0,5886 \text{ nm}^2$ . Daje to  $5,09 \cdot 10^{18}$  grup/ $\text{m}^2$ . Jest to wartość zgodna z obliczoną przez Jegorova. Jednakże według tego autora uwodnienie powierzchni korundu jest większe i wynosi  $12,7 \mu\text{molH}_2\text{O}/\text{m}^2$ . Wynika to z adsorpcji na powierzchni korundu dodatkowych ilości cząstek wody z utworzeniem odpowiedniej struktury krystalohydratu. [12].



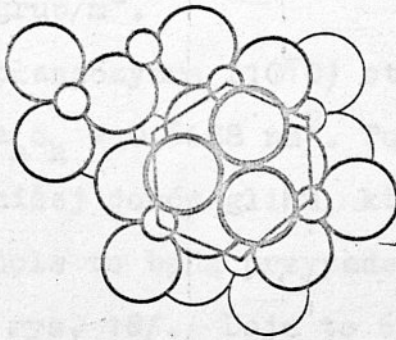
Rys.14. Struktura korundu / $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ [20].



Rys.15. Struktura korundu w układzie heksagonalnym [17].

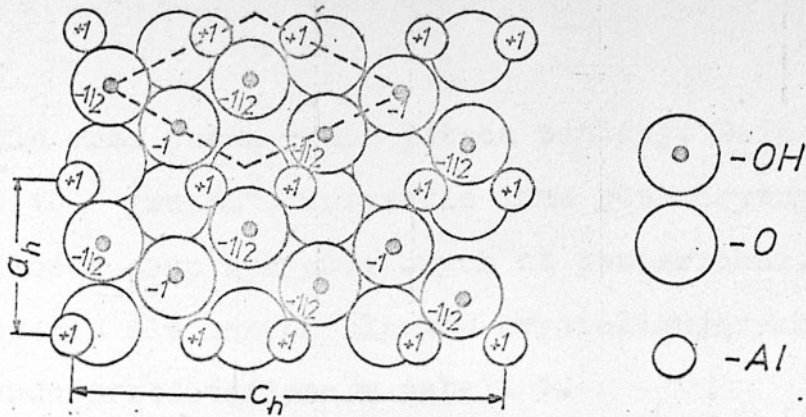


Rys.16. Widok z góry płaszczyzny (0001) struktury korundu  
 o - jony tlenu w płaszczyźnie rysunku,  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{6}$  - ni-  
 żej o taką wartość c,  $0,07$ ,  $0,1$ ,  $0,23$  - jony glinu  
 niżej o taką wartość c. [21]



Rys.17. Ułożenie atomów tlenu i chromu w strukturze typu  
 korundu według schematu pokazanego na rys. 16 po  
 uwzględnieniu wielkości promieni jonowych [21].





Rys.18. Widok z góry płaszczyzny  $(10\bar{1}0)$  sieci typu korundu. +1 - jony metalu w płaszczyźnie rysunku, -1/2, -1, - jony tlenu poniżej. Linia przerywaną zaznaczono rzut elementarnego romboedru na płaszczyznę  $(10\bar{1}0)$  [8]

Pod zewnętrznymi grupami -OH mogą znajdować się jeszcze trzy grupy -OH związane z trzema jonami metalu. Sumarycznie daje to  $10,18 \cdot 10^{18}$  grup/m<sup>2</sup>.

Rozważając płaszczyznę  $(10\bar{1}0)$  otrzymujemy prostokąt o polu wynoszącym  $a_h c_h = 0,6188 \text{ nm}^2$ . Po przeprowadzeniu płaszczyzny  $(10\bar{1}0)$  poniżej jonów glinu, których jest cztery w tym prostokącie, na pole to będą przypadają cztery jony tlenu /oznaczone  $\frac{1}{2}$  na rys. 18/. Daje to  $6,46 \cdot 10^{18}$  grup -OH/m<sup>2</sup>. Poniżej mogą wystąpić jeszcze 2 grupy -OH /oznaczone -1/. Całkowite stężenie grup -OH wyniesie zatem  $9,69 \cdot 10^{18} /\text{m}^2$ .

Przy rozkupaniu kryształu wzdłuż płaszczyzny  $(100)$ ,  $(010)$  lub  $(001)$  [w układzie heksagonalnym  $(10\bar{1}1)$ ] zgodnie z rysunkami 14, 15 i 18 otrzymamy romb o polu wynoszącym  $a_{rh}^2 \sin \alpha_{rh}$  czyli  $0,2158 \text{ nm}^2$  do którego należy jedna grupa -OH leżąca na

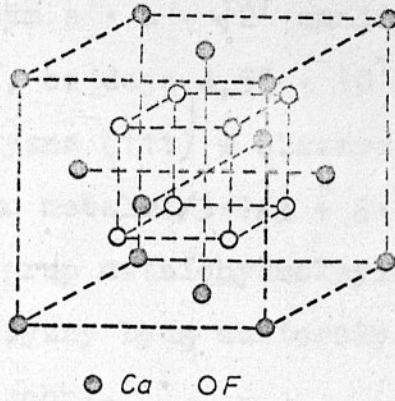
płaszczyźnie oraz jedna grupa leżąca poniżej. Daje to  $2 \times 4,63 \cdot 10^{18}$  grup/m<sup>2</sup>. Wszystkie inne płaszczyzny dają mniejsze ilości grup hydroksylowych na powierzchni.

Obliczenia dla innych tlenków krystalizujących w strukturze korundu przedstawiono w tabeli 1.

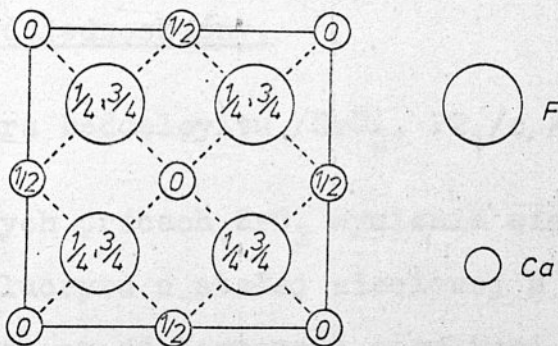
## 2.4. Układ regularny.

### 2.4.1. Struktura typu fluorytu / CaF<sub>2</sub>, [C1], Fm3m /.

Jest to charakterystyczna struktura, w której jony fluoru znajdują się w węzłach analogicznych dwóch sieci przesuniętych w stosunku do sieci utworzonej przez jony wapnia w kierunku przekątnej. Liczba koordynacji jonu wapnia wynosi 8 /CaF<sub>8</sub>/, a jonów fluoru 4 /FCa<sub>4</sub>/. Oś śrubowa wynosi  $z = 4$ . [17] Struktury typu fluorytu posiadają rozpuszczalne tlenki jak Li<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Na<sub>3</sub>O /tzw. struktura antyfluorytowa/ oraz torianit /ThO<sub>2</sub>/, uraninit /UO<sub>2-3</sub>/ i cerianit /Ce, Th O<sub>2</sub>/ [17]. Struktury typu fluorytu przedstawiono na rys. 19. Obliczenie stężenia jonów metalu wyznaczających różne płaszczyzny pokazano na przykładzie ThO<sub>2</sub>. Rozpatrując płaszczyznę (100) /lub (010), (001) / przechodzącą przez jony toru otrzymuje się elementarny kwadrat o boku a. W kwadracie tym znajdują się dwa jony toru /  $1 + 4 \cdot \frac{1}{4}$  /, co pokazano na rys. 20. Daje to  $2/5,57^2 = 6,44$  jonów toru a po uwodnieniu  $6,44 \cdot 10^{18}$  grup metalohydroksylowych na m<sup>2</sup>.



Rys.19. Struktura typu fluorytu / $\text{CaF}_2$ / [20].



Rys.20. Widok z góry płaszczyzny (001) w strukturze fluorytu. o - jony Ca w płaszczyźnie rysunku,  $1/2$ -jony Ca niżej o  $1/2$  a [17].



Dla płaszczyzny (101) otrzymuje się prostokąt na którego polu wynoszącym  $a \cdot a \cdot \sqrt{2}$  znajdują się dwa jony toru,  $/4 \cdot \frac{1}{4} + 2 \cdot \frac{1}{2} /$ , co daje  $4,55 \cdot 10^{18}$  jonów toru na  $m^2$ . Wreszcie płaszczyzna (111) w obszarze  $a \sqrt{3/2} \cdot a \sqrt{2}$  będzie posiadać 2,5 jonu metalu  $/3 \cdot 1/3 + 3 \cdot 1/2 /$  co daje po uwodnieniu  $4,65 \cdot 10^{18}$  grup metalohydroksylowych toru na  $m^2$ . Wszystkie inne płaszczyzny będą zawierały mniejszą ilość toru na jednostkę powierzchni.

$CeO_2$  posiada niewyraźną żupliwość wg płaszczyzny (111) [6].  $UO_{2-3}$  nie wykazuje żupliwości [10]. W przypadku  $ThO_2$  nie ma pewnych danych co do płaszczyzny żupliwości i wymienia się bardzo słabą żupliwość według płaszczyzny (311) lub (111) [10]. Ilość obliczonych grup metalohydroksylowych dla tlenków o strukturze fluorytu przedstawiono w tabeli 1.

## 2.5. Układ jednoskośny.

### 2.5.1. Struktura baddeleyitu $/ZrO_2, P2_1/c /$

W niektórych pracach  $ZrO_2$  wymienia się w grupie związków o strukturze fluorytu o stałej sieciowej  $a = 0,507$  nm [17]. W innych posiada on zdeformowaną strukturę fluorytową tworząc sieć jednoskośną o stałych sieciowych  $a = 0,522$ ,  $b = 0,527$ ,  $c = 0,538$  nm oraz  $\beta = 99^\circ 28'$  [6]. Baddeleyit posiada doskonałą żupliwość wg płaszczyzny (001). Na płaszczyźnie tej wyznaczonej przez jony cyrkonu występują dwa jony Zr  $/4 \cdot 1/4 + 1 /$

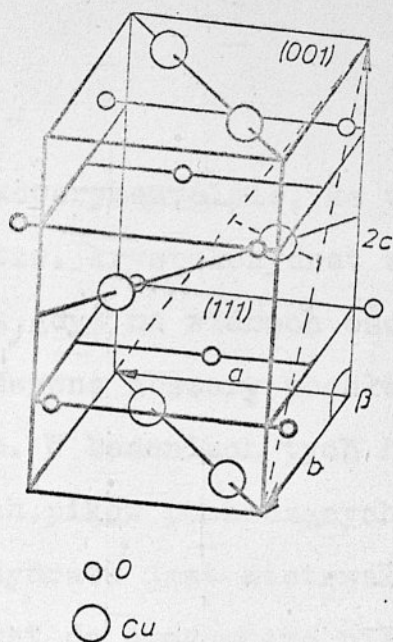
na każde  $axb = 0,2751 \text{ nm}^2$ , co daje  $7,27 \cdot 10^{18}$  grup metalohydroksylowych na  $\text{m}^2$ .

### 2.5.2. Struktura tenorytu /CuO, C2/c /.

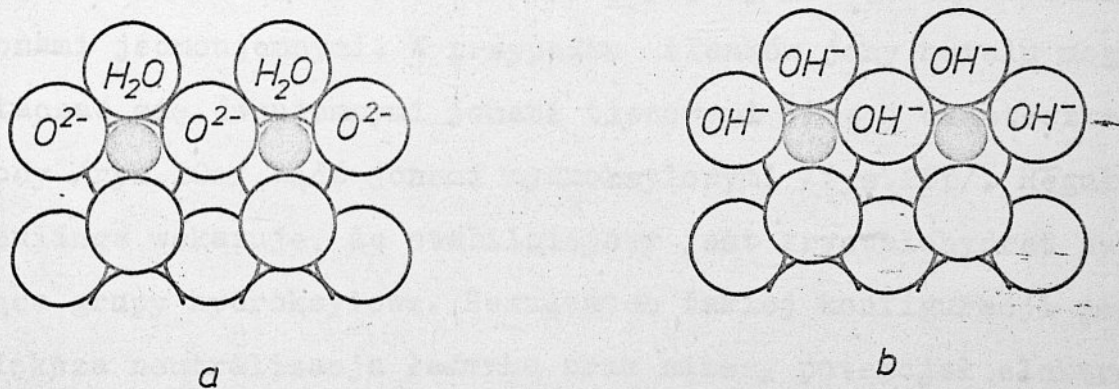
W strukturze krystalicznej CuO występują cztery jony tlenu rozmieszczone w wierzchołkach kwadratu, którego środek stanowi jon miedzi, zaś jony miedzi ułożone są tetraedrycznie dookoła każdego jonu tlenu. Tetraedry te nie są jednak regularne [21]. W jednoskośnej komórce tenorytu w wymiarach  $a = 0,466$ ,  $b = 0,342$ ,  $c = 0,512 \text{ nm}$ ,  $\beta = 99^\circ 29'$  występują cztery cząsteczki CuO [6], [21]. Strukturę CuO pokazano na rys. 21 /dwie komórki elementarne/. Tenoryt oznacza się kłupliwością wg płaszczyzn (111) i (001). Płaszczyzny (111) i ( $\bar{1}\bar{1}1$ ) są płaszczyznami doskonałej /choć niejednakowej/ kłupliwości, zaś (001) słabej kłupliwości, na której obserwuje się ślady dwóch płaszczyzn związanych z osiami  $[110]$  i  $[\bar{1}\bar{1}0]$  [11].

Na płaszczyźnie (001) o polu  $a^2$  znajdują się dwa jony miedzi, czyli  $12,55 \cdot 10^{18} /\text{m}^2$ . W przypadku płaszczyzny (111) (zaznaczonej na rys. 21 linią przerywaną) na zakreślony trójkąt przypadają dwa jony miedzi  $/2 \times 1/2 + 1/$  co daje  $5,98 \cdot 10^{18}$  grup metalohydroksylowych na  $\text{m}^2$  /po uwodnieniu powierzchni/. Wyniki obliczeń dla płaszczyzn (010) i (110), które łatwo otrzymać w oparciu o rys. 21 przedstawiono w tabeli 1.





Rys. 21. Struktura tenorytu /CuO/ [11].



Rys.22. Struktura krystalohydratu na płaszczyźnie (001) rutyłu. a - adsorpcja cząsteczek wody, b - przeniesienie protonu z utworzeniem grup hydroksylowych.

[4] , [5] .



### 3. DYSKUSJA.

Stwierdzono eksperymentalnie, że woda tworząca na powierzchni tlenków tzw. krystalohydrat występuje w postaci grup hydroksylowych, gdyż na widmach oscylacyjno-rotacyjnych obserwuje się intensywne obszary pochłaniania pochodzące od grup hydroksylowych. W badaniach tych nie stwierdza się nawet zdeformowanych, pików pochodzących od cząsteczek wody. Struktura krystalohydratu jest nietrwała i ulega zniszczeniu przy ogrzewaniu nawet do stosunkowo niewysokich temperatur [9]. Przyczyną tworzenia się grup hydroksylowych z cząsteczek wody na powierzchni tlenku są siły elektrostatyczne występujące między jonami metalu a ligandami. Zgodnie z regułą o elektrostatycznych wartościowościach Paulinga [16] struktura powierzchniowa jest bardziej stabilna, gdy jony metalu są otoczone jonami jednowalencyjnymi. W przypadku tlenków jony metalu mogą otaczać się dwuwalencyjnymi jonami tlenowymi oraz cząsteczkami wody /rys.20a/ bądź jonami hydroksylowymi /rys.20b/. Reguła Paulinga wskazuje, że stabilniejszy jest krystalohydrat zawierający grupy hydroksylowe. Rezultatem takiej konfiguracji jest większa neutralizacja ładunku oraz niższy potencjał elektrostatyczny wzdłuż wiązania metal - jon. Schemat budowy krystalohydratu utworzonego na płaszczyźnie (001)  $TiO_2$  pokazano na rys. 20 [4] i [5].

Przyjmując, zgodnie z regułą Paulinga, że krystalohydrat zawiera tylko grupy hydroksylowe a jon metalu na powierz-

chni zachowuje swą liczbę koordynacji obliczono stężenie grup hydroksylowych oraz metalohydroksylowych dla różnych płaszczyzn tlenków metali, a wyniki przedstawiono w tabeli 1. Ilość rozpatrywanych płaszczyzn ograniczono przeważnie do trzech, na których występuje największa ilość jonów metalu. Wśród uwzględnionych płaszczyzn znajdują się płaszczyzny żupliwości.

α- kwarc posiada niewyraźną żupliwość wg płaszczyzny (10 $\bar{1}$ 1). Obliczone stężenie grup metalohydroksylowych na tej płaszczyźnie wynosi  $5,93 \cdot 10^{18} \text{ m}^2$ . Wartość ta odpowiada również ilości grup hydroksylowych, gdyż do każdego jonu krzemu na płaszczyźnie (10 $\bar{1}$ 1) przylega jedna grupa -OH. Jednakże brak możliwości bezpośredniego porównania tak obliczonej wartości z wartościami pomiarowymi z powodu braku danych literaturowych dla α- kwarcu /oprócz pracy Stübera [18]/. Natomiast istnieje bardzo dużo danych o stężeniu grup -OH na powierzchni silikażeli. Wyznaczone różnymi metodami stężenia dla silikażeli leżą w przedziale od 3,4 do  $6,1 \cdot 10^{18} / \text{m}^2$ . Wartość  $5,94 \cdot 10^{18} / \text{m}^2$  grup - OH na płaszczyźnie żupliwości niewyraźnej α- kwarcu leży w tym przedziale. Wynika to zapewne z faktu, że wszystkie odmiany polimorficzne krzemionki tzn. np. α- kwarc, α- krystobalit i α- trydymit oraz amorficzna krzemionka składają się z tetraedrów  $\text{SiO}_4^{-4}$ , połączonych ze sobą pod nieznacznie różniącymi się kątami [6]. Dlatego stężenie grup metalohydroksylowych występująca na poszczególnych płaszczyznach różnych odmian krzemionki są zbliżone do siebie. Przykładem mogą być płaszczyzny (0001) α- kwarcu i α- krystobalitu /tabela 1/.



Wartość  $5,94 \cdot 10^{18}$  grup  $-OH$   $m^2$  będzie używana do wyznaczenia powierzchniowych stałych dysocjacji  $\alpha$ -kwarcu.

Występowanie doskonałej żupliwości rutyłu  $/TiO_2/$  wg płaszczyzny (110) powoduje, że udział tych ścian w budowie powierzchni rozdrobionego tlenku jest znaczny. Pozostałe ściany, tworzące powierzchnię  $TiO_2$ , będą płaszczyznami, na których wystąpią mniejsze i większe stężenia grup hydroksylowych. Powoduje to, że stężenie grup hydroksylowych na powierzchni  $TiO_2$  będzie zbliżać się do wartości  $5,24 \cdot 10^{18}/m^2$ . Wartość ta jest bardzo bliska stężeniu grup hydroksylowych określonego eksperymentalnie. Obliczone średnie stężenie grup  $-OH$  z pomiarów Boehma [ 5] oraz badaczy japońskich [15] wynosi  $5,85 \cdot 10^{18}$  grup  $-OH/m^2$ . Ponieważ na tej płaszczyźnie stężenie grup hydroksylowych jest równe stężeniu grup metalohydroksylowych wartość stężenia  $5,24 \cdot 10^{18}$  grup/ $m^2$  może być użyta do wyznaczenia powierzchniowych stałych dysocjacji  $TiO_2$ .

Tlenki typu wurcytu,  $\alpha$ -kwarcu oraz korundu posiadają strukturę heksagonalną /w strukturze korundu symetria heksagonalna jest nieco zdeformowana/. Tlenki te różnią się jednak z powodu różnej wartościowości jonów metalu liczbami koordynacji. Tlenki typu wurcytu o L.K. = 4 i z = 2/ z-wartościowość/ posiadają żupliwość dokładną wg płaszczyzny (10 $\bar{1}$ 0). Tlenki typu  $\alpha$ -kwarcu o L.K. = 4, z = 4 zmieniają płaszczyznę żupliwości na żupliwość niewyraźną wg (10 $\bar{1}$ 1). Tlenki typu korundu posiadające wyższą liczbę koordynacji /L.K. = 6/ oraz pośrednią wartościowość /z=3/ nie posiadają płaszczyzny żupliwości. Wydaje się, że tlenki te, ze względu na pośrednią struk-



ture między strukturą typu wurcytu a typu  $\alpha$ -kwarcu będą częściowo łąpały się według płaszczyzny  $(10\bar{1}1)$  a częściowo według  $(10\bar{1}0)$ . Dlatego wydaje się możliwe do przyjęcia, że stężenie grup metalohydroksylowych oraz stężenie grup hydroksylowych na powierzchni mielonych tlenków typu korundu zbliżają się do wartości średniej obliczonej dla tych płaszczyzn. Potwierdzają to dane eksperymentalne dla  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Badacze japońscy [15] metodą adsorpcji par wody i jej desorpcji określił średnie stężenie grup  $-\text{OH}$  jako  $8,23 \cdot 10^{18}$  na  $\text{m}^2$ , a średnie ich stężenie wyliczone dla płaszczyzn  $(10\bar{1}0)$  i  $(10\bar{1}1)$  wynosi  $8,48 \cdot 10^{18}$  grup na  $\text{m}^2$ . Natomiast stężenie grup metalohydroksylowych wynoszące  $4,96 \cdot 10^{18}/\text{m}^2$  /średnia dla płaszczyzn  $(10\bar{1}0)$  i  $(10\bar{1}1)$  / zgadza się z wartością  $4,5 \cdot 10^{18}$  grup/ $\text{m}^2$ . Wartość tę wyznaczył Boehm [5] stosując chemisorpcję różnych substancji. Średnie z wartości stężeń grup metylohydroksylowych na płaszczyznach  $(10\bar{1}0)$  i  $(10\bar{1}1)$  będą używane do obliczeń powierzchniowych stałych dysocjacji dla tlenków typu korundu.

W przypadku pozostałych tlenków  $(\text{CuO}, \text{ZrO}_2, \text{ThO}_2, \text{ZnO})$ , dla których w literaturze brak danych dotyczących stężenie grup hydroksylowych na powierzchni do obliczeń powierzchniowych stałych dysocjacji wzięto stężenie grup metalohydroksylowych odpowiadające ich płaszczyznom łąpliwości.

#### 4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI.

Celem przeprowadzonych obliczeń było określenie stężeń grup metalohydroksylowych /-MOH/ występujących na powierzchni tlenków. Po wyliczeniu stężeń grup -MOH w oparciu o krystalograficzne stałe sieciowe i płaszczyzny łupliwości porównano je z dostępnymi danymi eksperymentalnymi. Przeprowadzone porównanie i dyskusje pozwalają stwierdzić, że teoretycznie wyznaczone stężenia grup metalohydroksylowych na powierzchni tlenków są zgodne z wartościami eksperymentalnymi i mogą być używane do wyznaczania powierzchniowych stałych dysocjacji.



TABELA 1. Porównanie stężeń grup hydroksylowych i metalohydroksylowych wyznaczonych na podstawie krystalograficznych stałych sieciowych i określonych eksperymentalnie.

Układ krystalograficzny				Wartości obliczone			Wartości pomiarowe			Uwagi
Typ sieci	Związek	Grupa przestrzen- na, stałe sieciowe /nm/ [17]	Płaszczyzna kupiwości [6]	Płasz- czyzna	Maksymalna ilość grup hydroksylo- wych, $\times 10^{-18}/m^2$	Ilość grup metalohydro- ksylowych $\times 10^{-18}/m^2$	Ilość grup hy- droksylo- wych $\times 10^{-18}/m^2$	Metoda pomiaru	Źródło	
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
heksago- nalny, typ wurcytu	ZnO /cynkit/	[B4], P6mc a=0,324 c=0,519	10 $\bar{1}$ 0 kupiwoś dokładna	0001 10 $\bar{1}$ 0 10 $\bar{1}$ 1	11,00 11,86 10,46	11,00 5,94 <sup>±</sup> 10,46				
	BeO	a=0,269 c=0,439	10 $\bar{1}$ 0 kupiwoś dokładna	0001 10 $\bar{1}$ 0 10 $\bar{1}$ 1	15,94 16,92 14,94	15,94 8,46 14,94				
heksago- nalny typ - α-kwarcu	SiO <sub>2</sub> α-kwarc	[C8], P3 <sub>1</sub> 2 a=0,491/10/ c=0-540/10/	1011 niewyraźna kupiwoś	0001 10 $\bar{1}$ 1 10 $\bar{1}$ 0 11 $\bar{2}$ 0	9,56 5,93 7,54 6,52	4,78 <sup>±</sup> 5,93 <sup>±</sup> 3,77 2,77	3,73	adsor- pcja wo- dy	[18]	
	α-krysto- balit	P4 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 a=0,497/10/ c=0,693/10/		0001		4,60 14	4,8-5,4	adsorp. D <sub>2</sub> O, LiCH <sub>3</sub>	[7]	żel -
	α-trydy- mit			111		4,60 14	5,3 5,7-6,1 4,6 4,1-5,7 4,7 3,4	D <sub>2</sub> O D <sub>2</sub> O D <sub>2</sub> O D <sub>2</sub> O D <sub>2</sub> O dehydra- tacja	[1] [1] [1] [3] [4] [4]	żel szkło aerożel żel żel

I-31



2

tetrago-  
nalny,  
typ ru-  
tylu

	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
tetrago- nalny, typ ru- tylu	CrO <sub>2</sub>	[C4], P4/mm		001	9,01	4,50				
		a=0,471		010	14,79	7,39				
		c=0,287		110	5,23	5,23				
	IrO <sub>2</sub>	a=0,449		001	9,92	4,96				
		c=0,314		010	14,18	7,09				
				110	5,01	5,01				
	MnO <sub>2</sub>	a=0,444		001	10,14	5,07				
		c=0,288		010	15,63	7,81				
				110	5,53	5,53				
	MoO <sub>2</sub>	a=0,486		001	8,46	4,23				
		c=0,277		010	14,85	7,42				
				110	5,25	5,25				
	OsO <sub>2</sub>	a=0,451		001	9,83	4,92				
		c=0,316		010	14,03	7,01				
				110	4,96	4,96				
PbO <sub>2</sub>	a=0,493		001	8,22	4,11					
	c=0,335		010	12,10	6,05					
			110	4,28	4,28					
RuO <sub>2</sub>	a=0,451		001	9,83	4,91					
	c=0,311		010	14,25	7,12					
			110	5,04	5,04					
SnO <sub>2</sub>	a=0,472	100	001	8,97	4,48		2,3	adsorpcja	[5]	
	c=0,316	kupliwość wyraźna	010	13,40	6,70			CH <sub>3</sub> OH,		
			110	4,74	4,74			CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> i inne		
TeO <sub>2</sub>	a=0,479		001	8,71	4,36					
	c=0,378		010	11,04	5,52					
			110	3,90	3,90					
TiO <sub>2</sub> /rutyl/	a=0,459	110	001	9,49	4,74		4,2-5,1	adsorpcja	[5]	
	c=0,294	kupliwość doskonała	010	14,72	7,36			CH <sub>3</sub> COOH		
			110	5,24	5,24 <sup>33</sup>			CH <sub>3</sub> OH		
								D <sub>2</sub> O i in.		
							6,45-7,56	adsorpcja	[15]	
								H <sub>2</sub> O		



TABELA 1. c.d.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
4	regu- larny, typ flu- orytu	CeO <sub>2</sub>	Fm3m a= 5,42	111 niewyraż- na [10]	100 110 111		6,80 4,81 4,91	3,4	adsorp. NaOH CH <sub>3</sub> OH H <sub>3</sub> POH	[5]		
		ThO <sub>2</sub> /tęcia- nit/	a=5,54	111 ? 311 ? [10]	100 110 111		6,44* 4,55 4,65					
		VO <sub>2-3</sub> /urani- nit/	a=5,55	brak kupiłow. [10]	100 110 111		6,49 4,60 4,68					
		ZrO <sub>2</sub> /bad- deley- it/	P2 1/c a=5,22 b=5,27 c <sub>0</sub> =5,38 =99°28'	001 kupiliwość doskonała	001		7,27*					
5	jedno- skośny	CuO /teno- ryt/	G2/c a=4,66 b=3,42 c <sub>0</sub> =5,12 =99°29'	111 kupiliwość doskonała [11]	001 111 010 110	12,55 5,98 4,19 3,38	12,55 5,98 <sup>z</sup> 4,19 3,38					

\* Wartości wzięte do obliczeń powierzchniowych stałych dysocjacji.



## 5 . L I T E R A T U R A

1. Agzamchodžaev A.A., Žuravlev L.T., Šengelia K.J., Regi-droksilirovanie povierchnosti amorfnych kremnieziemov, Koll. Žurn., 36, nr 6, 1974, s. 1145 - 1148.
2. Atherton K., Newbold G., Hockey J.A., Infra-red Spectroscopic Studies of Zinc Oxide Surfaces, Discussions of the Faraday Soc., 52, Surface Chemistry of Oxides, 1971, s.33 - 43.
3. Belacerkovskij G.M., Žuravlev L.T., Kolosencev S.D., Šengelia K.Ya., Koncentracje gidroksilnych grupp na povierchnosti silikaželi polucennych jonoozmiennym sposobom, Koll.Žurn. 36, nr 6, 1974, s. 1148-1150.
4. Berube Y.G., De Bruyn P.L., Adsorption at the Rutile-Solution Interface, II Model of the Electrochemical Double Layer, J.Colloid and Interface Sci., 28, nr 1, 1968, s. 92 - 104,
5. Boehm H.P., Acidic and Basic Properties of Hydroksylated Metal Oxide Surfaces, Discuss. Faraday Soc., 52, 1971, s.264 - 275,
6. Bolewski A., Mineralogia Szczegółowa, Wyd. Geol., Warszawa 1965.
7. Davidiv V.Ya., Kiselev A.V., Zhuravlev L.T., Study of the Surface and Bulk Hydroxyl Grups of Silica by Infra-red Spectra and D<sub>2</sub>O-exchange, Trans. Faraday Soc., 60, 1964, s.2254 - 2264.

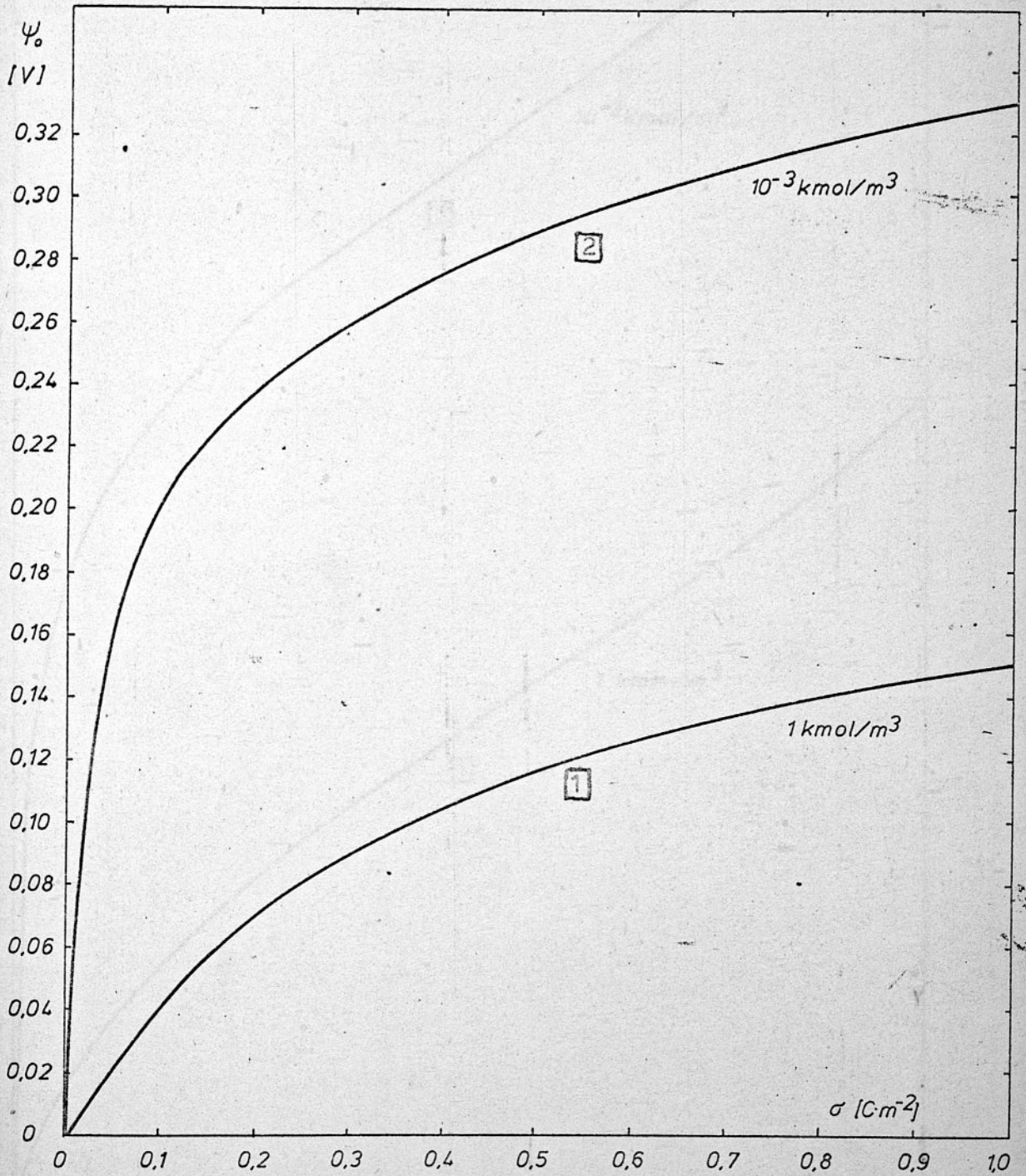
8. Glembotsky V.A., Reagents for iron ore flotation, VIth International Congress Mineral Processing, Pergamon Press, Oxford, 1965, s. 385 - 384,
9. Glemser O., Schwarzman E., Naturwiss, 49, nr 103, 1962,
10. Gmelin Handbuch, Teil 44, Thorium und isotope, Verlag Chemie, GMBH, Weinheim/Bergstrasse, 1955, s.205
11. Gmelin Handbuch, Teil 60, Kupfer B1, Verlag Chemie, GMBH, Weinheim/Bergstrasse, 1958, s.72-73.
12. Jegorov M.M., O prirodie povierchnosti katalitičeski aktyvnoj okisi alumina, Dokł. Akad.Nauk SSSR, 140, nr 2, 1961, s. 401 - 404,
13. Jegorov M.M., Dobrovolskij N.N., Kiselev V.F., Furman G., Chrustaleva S.V., Issledovania adsorpcionnych svojst povierchnosti okisi cynka. Žurn.Fiz.Chem., 39, nr 12, 1965, s.3070 - 3073.
14. Kiselev V.F., Powierchnostnyje javlenia w poluprovodnikach i dielektrikach, Izd. Nauka, Moskwa 1970,
15. Morimoto T., Nagao M., Tukuda F., The Relation Between the Amounts of Chemisorbed and Physisorbed Water on Metal Oxides, J.Phys.Chem., 23, nr 1, 1969, s.243-248.
16. Pauling L., General Chemistry, W.H.Freeman and Company, San Francisco 1970,
17. Penkala T., Zarys krystalochemii, T-1 Krystalochemia ogólna, PWN, Warszawa 1972,
18. Stöber W., Adsorptioseigenschaften und Oberflächenstruktur von Quarzpulvern, Koll. Zs., 145, 1956, s.17-46.

19. Seifert H., Buhl R., Seifert K.F., Feinstrukturelle Überlegungen zu Adsorptionvorgängen an Quarzgrenzflächen, Koll. Zs., 141, 1955, s.146 - 159.
20. Trzebiatowski W., Chemia nieorganiczna, PWN, Warszawa 1961,
21. Wyckoff R.W., Crystal Structure, T-2, Interscien Publishers Inc., New York 1960,
22. Źdanov S.P., Kisselev A.V., O chemiczeskom stroienii povierchnosti kvarca i silikagela i ee gidratacji, Žurn., Fiz.Chem., 31, nr 10, 1957, s.2213 - 2223.



Z A Ł A C Z N I K    I I

ZALEŻNOŚĆ MIĘDZY POTENCJAŁEM POWIERZCHNIOWYM A ŁADUNKIEM  
POWIERZCHNIOWYM W ŚWIETLE RÓŻNYCH TEORII ELEKTRYCZNEJ WARSTWY  
PODWÓJNEJ DLA ELEKTROLITÓW TYPU 1-1.

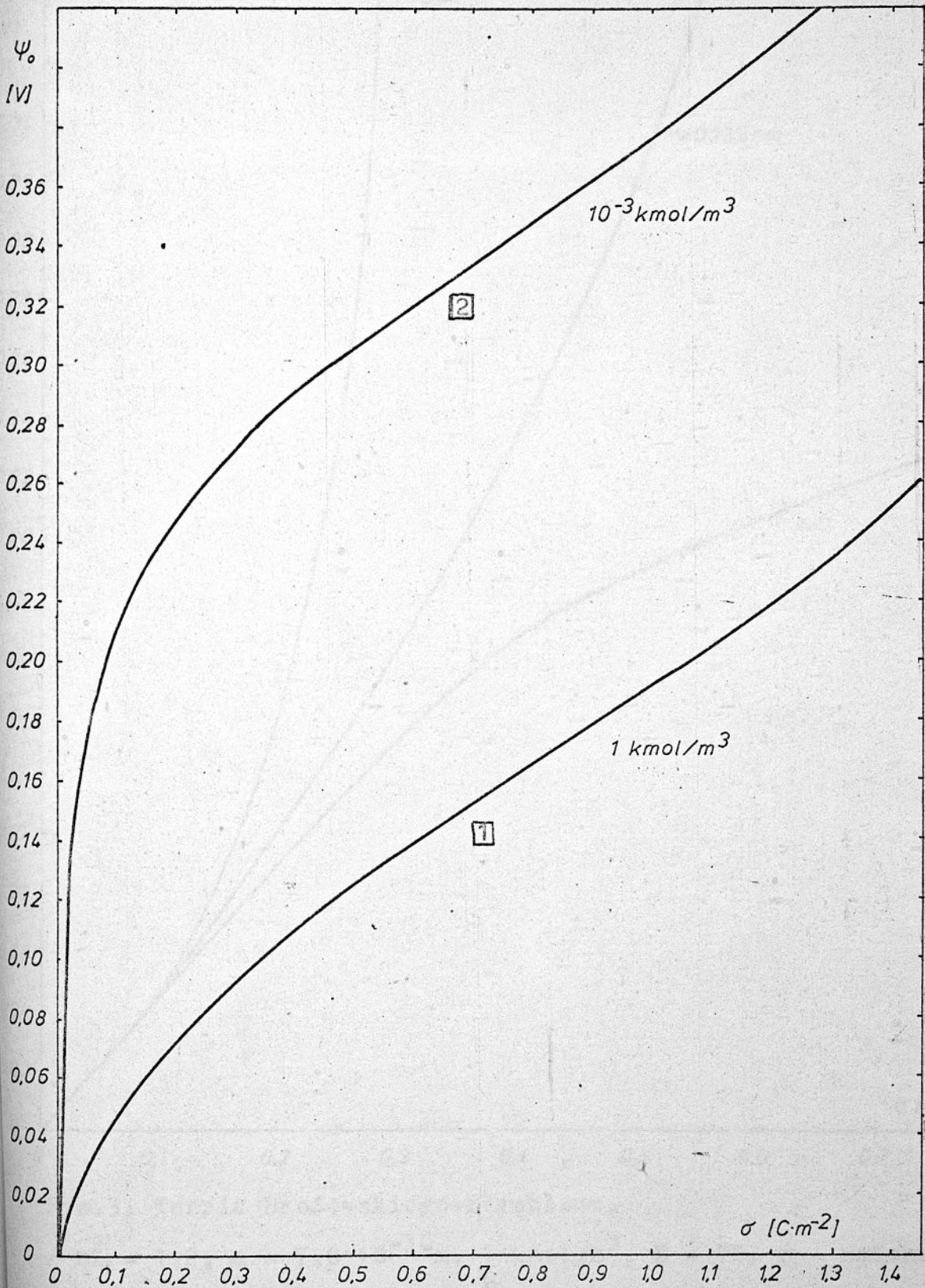


Rys.1. Teoria Gouy-Chapmana.

1 -  $1 \text{ kmol/m}^3$ ,  $\vartheta = 70$ ,

2 -  $10^{-3} \text{ kmol/m}^3$ ,  $\vartheta = 78$ .

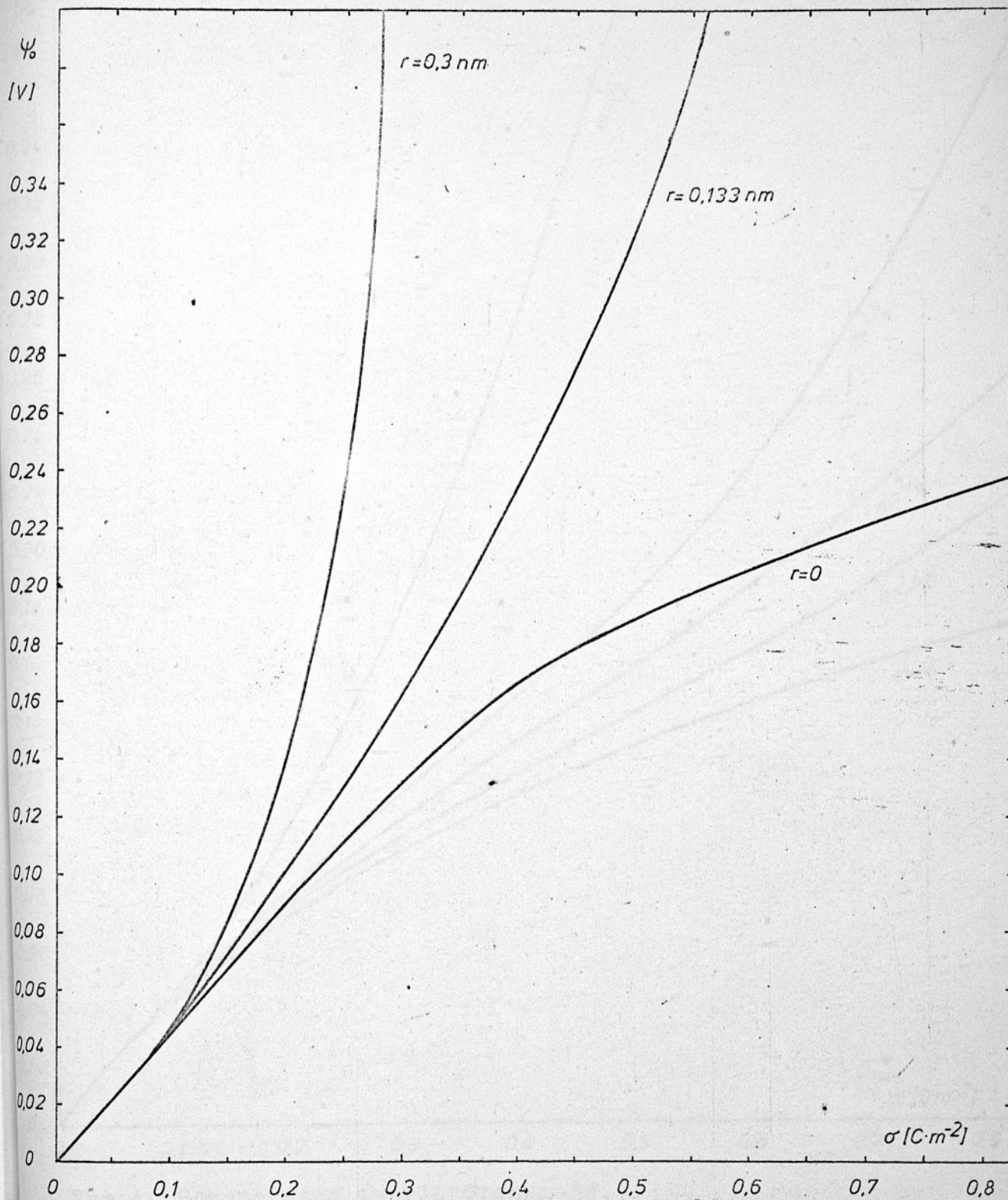




Rys. 2. Teoria Freisego.

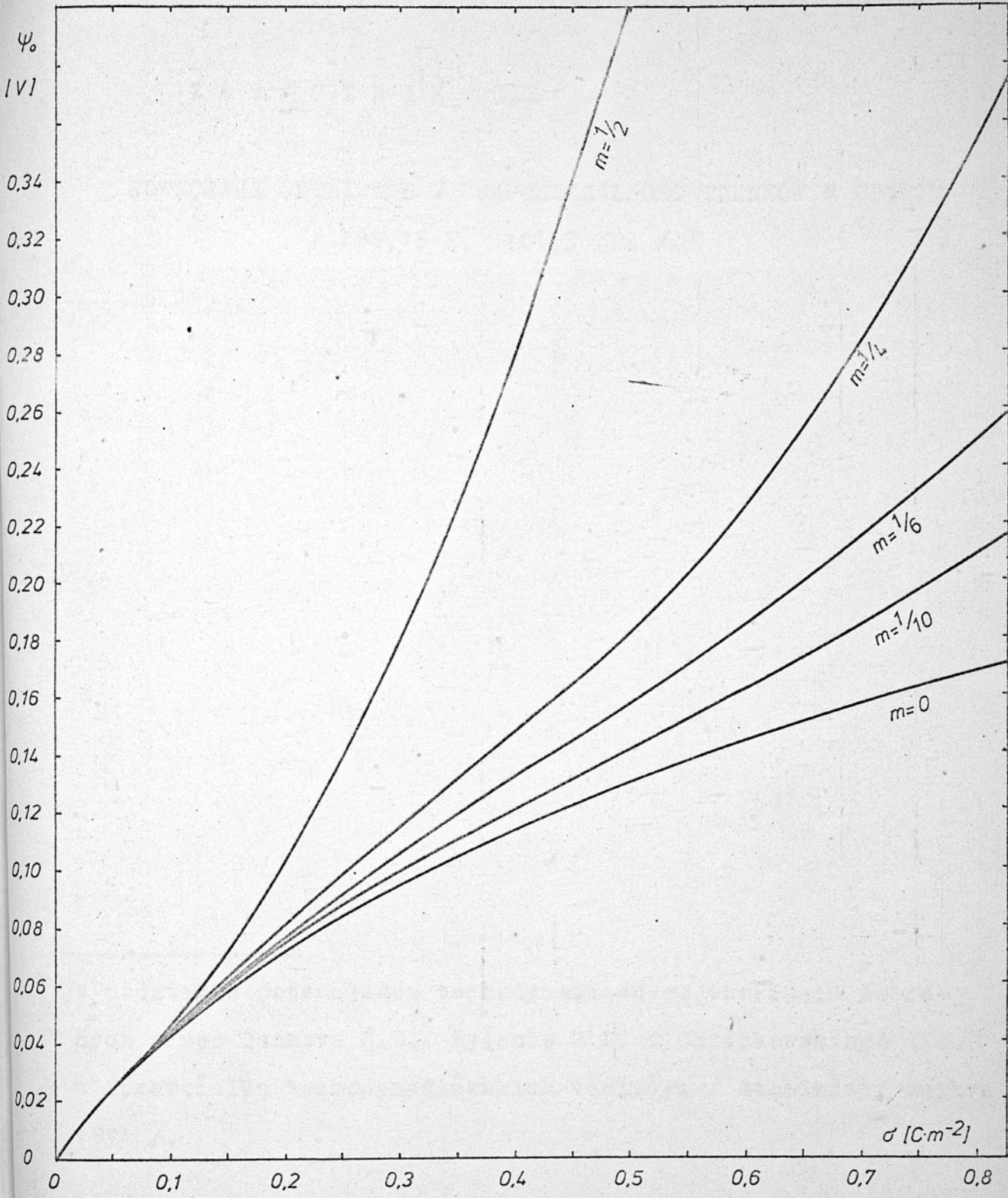
$v_i \equiv v_0 = 1,27 \cdot 10^{-29} \text{ m}$      $\square 1 - 1 \text{ kmol/m}^3, D=70, \square 2 - 10^{-3} \text{ kmol/m}^3, \epsilon=78$





Rys.3. Teoria Brodowskiego-Strehlowa.

/  $n_{\infty}^2 = 1,2$ ,  $\mu = 7,0 \cdot 10^{-30} \text{ m}$ ,  $1 \text{ kmol/m}^3$ ,  $\theta = 70$ ,  $r$  - zmienne!



Rys.4. Rozszerzona teoria Grahame'a.

$b = 1,20 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ V}^{-2}$ ,  $C = 3$ ,  $r = 1,61 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ,  $c = 1 \text{ kmol/m}^3$ ,

$\theta = 70$ ,  $m$  - zmienna/.

Z A Ł A C Z N I K    I I I

RÓWNOWAGI CHEMICZNE I ROZPUSZCZALNOŚĆ TLENKÓW W WODZIE  
/ 298,15 K, 101,3 KPa / \*

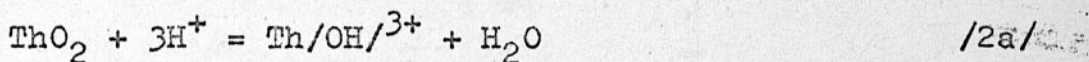
---

\* Na podstawie potencjałów termodynamicznych tworzenia zebranych przez Naumova G.B., Ryżenkę B.N. i Chodakowskiego I.J. w Spravočniku termodynamičeskich wieličyn / Atomizdat, Moskva 1971 /.



I. ThO<sub>2</sub> - /torianit/

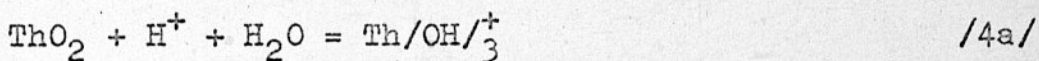
$$\log \{ \text{Th}^{+4} \} = 5,17 - 4 \text{ pH} \quad /1b/$$



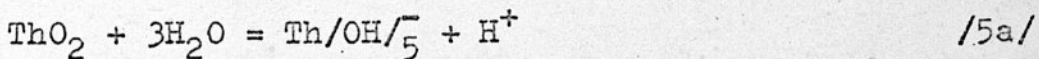
$$\log \{ \text{Th/OH/}^{+3} \} = 1,26 - 3 \text{ pH} \quad /2b/$$



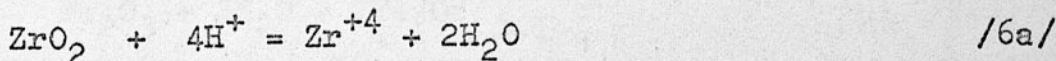
$$\log \{ \text{Th/OH/}^{+2} \} = 3,01 - 2 \text{ pH} \quad /3b/$$



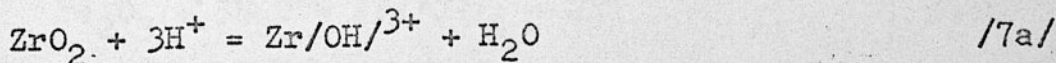
$$\log \{ \text{Th/OH/}^{+} \} = -9,28 - \text{pH} \quad /4b/$$



$$\log \{ \text{Th/OH/}^{5-} \} = -27,69 + \text{pH} \quad /5b/$$

II. ZrO<sub>2</sub> - /baddeleit/

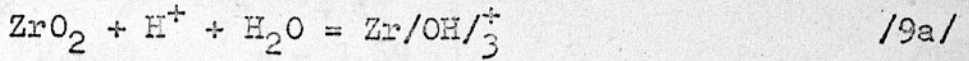
$$\log \{ \text{Zr}^{+4} \} = -7,7 - 4 \text{ pH} \quad /6b/$$



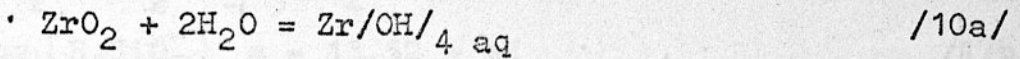
$$\log \{ \text{Zr/OH/}^{3+} \} = -7,7 - 3 \text{ pH} \quad /7b/$$



$$\log \{ \text{Zr/OH/}_2^{+2} \} = -7,99 - 2\text{pH} \quad /8b/$$

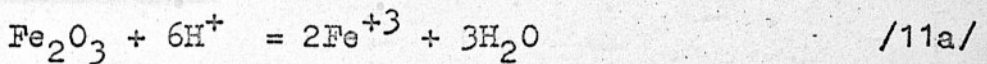


$$\log \{ \text{Zr/OH/}_3^+ \} = -8,45 - \text{pH} \quad /9b/$$

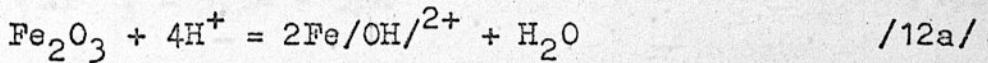


$$\log \{ \text{Zr/OH/}_4 \text{ aq} \} = -9,27 \quad /10b/$$

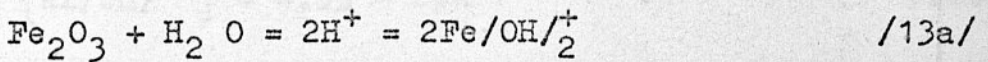
### III. $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /hematyt/



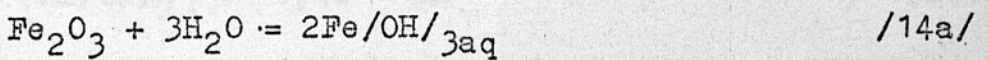
$$\log \{ \text{Fe}^{+3} \} = 0,44 - 3\text{pH} \quad /11b/$$



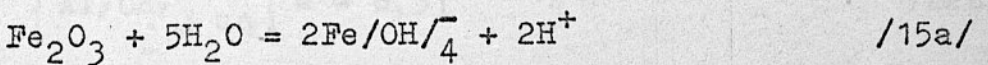
$$\log \{ \text{Fe/OH/}_2^{+2} \} = -0,64 - 2\text{pH} \quad /12b/$$



$$\log \{ \text{Fe/OH/}_2^+ \} = -6,36 - \text{pH} \quad /13b/$$



$$\log \{ \text{Fe/OH/}_3\text{aq} \} = -8,71 \quad /14b/$$

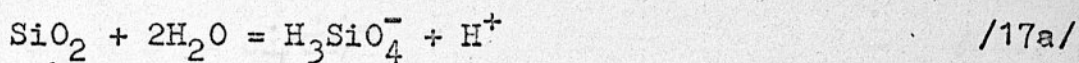


$$\log \{ \text{Fe/OH/}_4^- \} = -21,8 + \text{pH} \quad /15b/$$

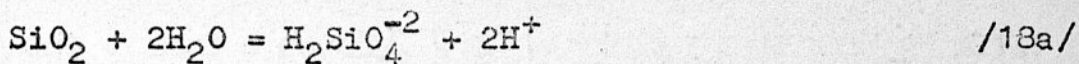


IV. SiO<sub>2</sub> /α - kwarc/

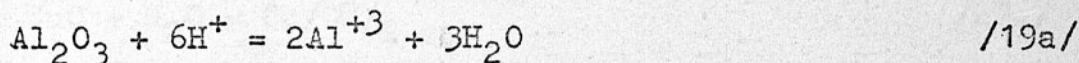
$$\log \{ \text{H}_2\text{SiO}_4 \text{ aq} \} = - 3,69 \quad /16b/$$



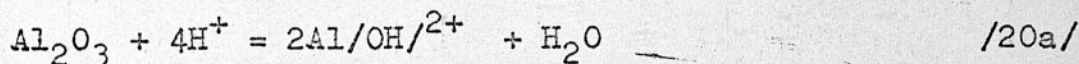
$$\log \{ \text{H}_3\text{SiO}_4^- \} = - 13,52 + \text{pH} \quad /17b/$$



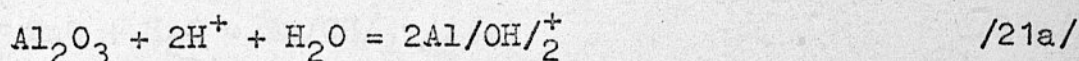
$$\log \{ \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} \} = - 25,28 + 2\text{pH} \quad /18b/$$

V. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /korund/

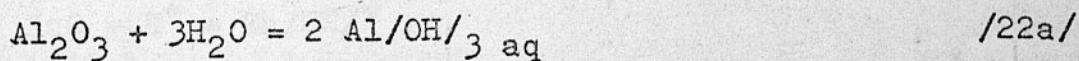
$$\log \{ \text{Al}^{3+} \} = 9,94 - 3\text{pH} \quad /19b/$$



$$\log \{ \text{Al/OH/}^{2+} \} = 4,93 - 2\text{pH} \quad /20b/$$



$$\log \{ \text{Al/OH/}^+ \} = -0,42 - \text{pH} \quad /21b/$$



$$\log \{ \text{Al/OH/}_3 \text{ aq} \} = - 6,31 \quad /22b/$$

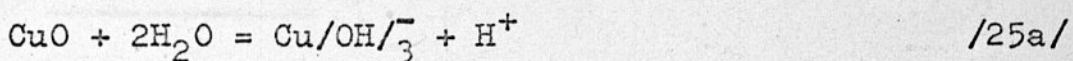


VI. CuO /tenoryt/

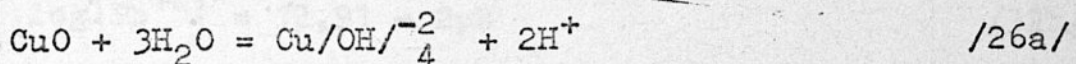
$$\log \{ \text{Cu}^{+2} \} = 7,74 - 2\text{pH} \quad /23b/$$



$$\log \{ \text{Cu/OH}/^+ \} = 0,35 - \text{pH} \quad /24b/$$



$$\log \{ \text{Cu/OH}/_3^- \} = -19,4 + \text{pH} \quad /25b/$$



$$\log \{ \text{Cu/OH}/_4^{-2} \} = -32,56 + 2\text{pH} \quad /26b/$$



$$\ast \log \{ \text{Cu/OH}/_2 \text{ aq} \} = -7,09 \quad /27b/$$

VII. ZnO /cynkit/

$$\log \{ \text{Zn/OH}/_2 \} \text{ aq} = -3,98 \quad /28b/$$



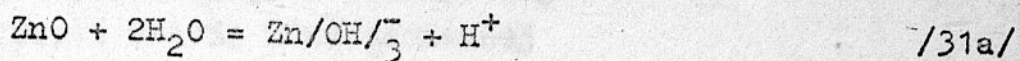
$$\log \{ \text{Zn/OH}/^+ \} = +2,2 - \text{pH} \quad /29b/$$

---

<sup>†</sup> V.B. Spivakovskij, G.V. Makovskeja, Žur.Nieorg.Chim.,  
69, 1970, s. 1557.



$$\log \{ \text{Zn}^{+2} \} = 11,2 - 2\text{pH} \quad /30b/$$



$$\log \{ \text{Zn}/\text{OH}/\bar{3} \} = -15,8 + \text{pH} \quad /31b/$$

VII. PbO - /żółty/



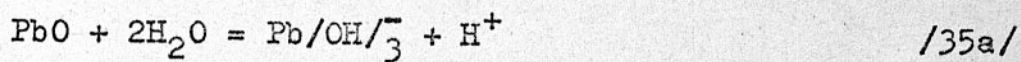
$$\log \{ \text{Pb}^{+2} \} = 12,91 - 2\text{pH} \quad /32b/$$



$$\log \{ \text{Pb}/\text{OH}/^+ \} = 6,70 - \text{pH} \quad /33b/$$



$$\log \{ \text{Pb}/\text{OH}/_2 \text{ aq} \} = -4,34 \quad /34b/$$



$$\log \{ \text{Pb}/\text{OH}/\bar{3} \} = -15,2 + \text{pH} \quad /35b/$$