

# Mehanizmi reakcija čvrstog i kapljevitog reaktanta

KUI 6/2003  
Prispjelo 22. veljače 2002.  
Prihvaćeno 4. listopada 2002.

X. Idrizi, A. Janeković, Ž. Mrak, D. Pavišić-Strache i D. Vuina

Farmaceutsko-biokemijski fakultet Sveučilišta u Zagrebu  
A. Kovačića 1, 10000 Zagreb, Hrvatska

Pregledom su obuhvaćeni tipovi heterogenih reakcija. Razlikujemo procese kontrolirane zbivanjem na granici faza, reakcije kontrolirane nukleacijom, reakcije upravljane nukleacijom koju prati obujmni porast nukleusa, procesi kontrolirani nukleacijom s naknadnim linearnim rastom nukleusa i reakcije kontrolirane difuzijom. Dana je klasifikacija reakcijskih mehanizama i teorijski temelji interakcije kapljevitog i polidisperznog čvrstog reaktanta s detaljnim izvodima i slikama zornog prikaza. Predočene su uobičajene jednadžbe brzine u kinetičkoj analizi izotermnih heterogenih reakcija s obzirom na tipove tih reakcija. Na kraju slijedi kratak osvrt određivanja raspodjele veličina zrna.

Ključne riječi: *Heterogene reakcije, nukleacija, difuzija (Fickov zakon), kinetička analiza, koncentracijski gradijent, centrifugalne metode*

## Uvod

Studij heterogenih reakcija čvrsto-kapljevito ima veliko teorijsko i praktično značenje, pa je razumljivo što se posljednjih nekoliko godina naglo povećalo zanimanje istraživača za to područje. Istraživanje heterogenih reakcija vrlo je zamršeno i, za razliku od homogenih reakcijskih sustava, ne daje jednoznačne, o podrijetlu uzorka neovisne rezultate. No dok je u istraživanju reakcija čvrsto-čvrsto i čvrsto-plinovito postignut znatan napredak, rješavanje problema svojstvenih reakcijama čvrsto-kapljevito još uvijek nije bitno uznapredovalo.

U Zavodu za opću i anorgansku kemiju Odjela za kemiju Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu istraživana je mogućnost sveobuhvatnog iskorištavanja boksita (od 1964. do 1998.) razgradnjom njegovih mineralnih sastojaka pomoću helirajućih organskih sredstava. Pokazalo se da je 2,4-pentandion (acetilaceton) vrlo prikladan za tu svrhu.<sup>1–5</sup>

Uspješno su istraživane i hidrotermalne reakcije kvarca u sustavu CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O,<sup>6,7</sup> ekstrakcije kalcijeva ortosilikata metanolnom otopinom salicilne kiseline<sup>8</sup> te hidratacije PC-klinkera.<sup>9</sup> Ta su istraživanja bitno pridonijela razvoju teorije heterogenih reakcija, posebno za reakcije s polidisperznim čvrstim reaktantom.<sup>10,11</sup> Za uvid u suvremeni razvoj teorije treba spomenuti rad I. Jelenić-Bezjak<sup>12</sup> objavljen godine 1983.

Kao što je poznato, boksit je smjesa mnogih minerala (ovdje navodimo samo najvažnije): prije svega, aluminijev hidroksid. U prirodi susrećemo tri kristalne modifikacije, tj.  $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub> (gibsit),  $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub> (bajerit) i  $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub> (nordstrandit).

Od navedenih modifikacija u boksitima nalazimo samo gibsit. Međutim, vrlo su česti aluminijevi hidroksoksidi:<sup>6</sup>

$\gamma$ -AlOOH (bemit) i  $\alpha$ -AlOOH (dijaspor). Susrećemo i njima izostrukturalne željezove(III) hidroksoksode:  $\gamma$ -FeOOH (lepidokrocit) i  $\alpha$ -FeOOH (getit). Mnogi boksiti sadržavaju i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O, željezov(III) oksid-*n*-hidrat te, vrlo često,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematit). Osim toga, oni redovito sadržavaju i glinenu komponentu, najčešće Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> (kaolinit), i titanijev dioksid (anatas i rutil). Prema glavnom aluminijevu sastojku, boksiti su u literaturi označeni kao gibsit, bemit, odnosno dijaspor.<sup>6</sup>

Pri razgradnji boksita 2,4-pentandionom glinena komponenta, titanijev dioksid i dijaspor ostaju netaknuti. Svi ostali gore navedeni minerali podliježu razgradnji, dajući željezov(III) trisacetilacetonat i bisacetilacetonatodivaaluminijev(III) klorid. Za utvrđivanje optimalnih uvjeta raščinjavanja (temperatura, maseni omjer boksita i 2,4-pentandiona, dodatak solne ili sumporne kiseline), valja istražiti kinetiku i mehanizam interakcije 2,4-pentandiona i pojedinih mineralnih sastojaka boksita.

Ovaj pregled obuhvaća kratak prikaz teorije heterogenih reakcija te opis metoda granulometrijske analize koje su se pokazale prikladnima. To su *Coulter-counter* metoda i postupak s tzv. disk-centrifugom. Teorijska obrada kinetičkih mjerenja za reakcije u kojima je čvrsti reaktant polidisperzan mnogo je zamršenija nego u slučaju kada raspoložemo monodisperznim praškom. Stoga, kad je posrijedi polidisperzan čvrsti reaktant, treba odabrati najprikladniju metodu egzaktnog određivanja granulometrijskog sastava i pronaći ispravan teorijski pristup.

Treba napomenuti da je napredak u izradi računalnih programa ne samo bitno olakšao analizu kinetičkih podataka za polidisperzne reaktante nego i znatno promijenio pristup određivanju mehanizma heterogenih reakcija.

## Tipovi heterogenih reakcija

Kad je riječ o reakcijama u čvrstome stanju i o reakcijskim sustavima čvrsto-kapljevito, postupak opisivanja reakcijskih fenomena pomoću elementarnih kemijskih procesa, opisanih reakcijskim parametrima, nije dostatan za njihovu egzaktnu karakterizaciju. U spomenutim slučajevima čestice ne raspolažu mogućnošću trodimenzionalnog translacijskog gibanja. Osim toga, istraživač mora razmotriti i reakcije u graničnom sloju. Stoga je čak i jednostavan bimolekulski proces, poput  $A + B \rightarrow AB$ , ovdje vrlo zamršen. Kad je reakcija začeta, procesi izmjene mogu teći po vrlo različitim transportnim mehanizmima, koji ovise o fizikalnim i kemijskim uvjetima.

Usprkos tome, još su uvijek česti pokušaji da se kinetika, opiše jednadžbom brzine reakcija  $n$ -tog reda. Takav je pristup dopustiv samo za neke slučajeve jednostavnih reakcija, što znači da za većinu realnih reakcija potrebne informacije možemo dobiti samo iscrpnim matematičkim, topokemijskim proučavanjem vjerodostojnog modela. *B.N.N. Achar et al.* tvrde:<sup>13–16</sup> "Jednadžba  $n$ -tog reda nema opću vrijednost za heterogenu reakcijsku kinetiku". *W. Gomes* kaže:<sup>17</sup> "Za reakcije u čvrstome stanju pojmovi koncentracije i reda reakcije, općenito uzevši, nemaju značenja".

Uostalom, čak i kad su posrijedi reakcije u kapljevitoj otolini, možemo reći da je pojam reda reakcije prikladan za algebarski opis sumarnog procesa, ali ne daje izravnu informaciju u pogledu njegova razdvajanja na elementarne procese, dok je pojam koncentracije posve opravdan samo za miješane otopine. Prema tome, kinetičar koji istražuje heterogene reakcije suočen je s temeljnim problemom: koncentracija, važno sredstvo za definiranje zakona brzine reakcije, nije odveć korisna ako nije osigurana jednostavna metoda za njeno mjerenje. Međutim, kinetičar raspolaže veličinom  $\alpha$  kao mjerom odmaklosti procesa. Veličina  $\alpha$  mora za vrijeme reakcije poprimiti brojčane vrijednosti od 0 do 1.

*J. Šesták i G. Berggren*<sup>18</sup> razlikuju ovih pet tipova heterogenih procesa:

- 1) procesi kontrolirani zbivanjem na granici faza, tj. interakcijom reaktanata;
- 2) reakcije kontrolirane nukleacijom;
- 3) reakcije upravljane nukleacijom koju prati porast obujma nukleusa;
- 4) procesi kontrolirani nukleacijom s naknadnim linearnim rastom nukleusa;
- 5) reakcije kontrolirane difuzijom.

U prvom, trećem i petom slučaju treba razmotriti jedno-, dvo- i trodimenzijsko nastajanje produkata. Što se tiče drugog i četvrtog slučaja valja napomenuti da oni ne slijede jedan jedinstveni vremenski zakon preko čitavog reakcijskog područja: induksijski stupanj, grananje nukleusa i kasnija zbivanja mogu se događati susljedno, tj. jedno za drugim.

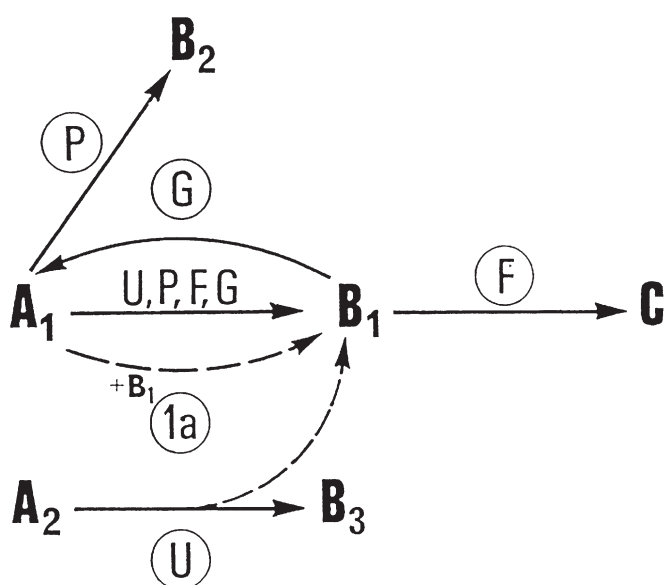
## Klasifikacija reakcijskih mehanizama

Iskustvo je pokazalo da je reakcijska kinetika tako zamršeno područje da je mnogi kemičari ne mogu potpu-

no iskoristiti u svojim istraživanjima. Stoga se moramo upitati: *Koliko je opravdana poznata tvrdnja da se pomoću kinetike može dokazati sve ili ništa?* Ipak, očito je da je značenje kinetike i njezin nesumnjiv doprinos kemijskoj znanosti u tome što pomoću eksperimenata možemo isključiti neke od puteva sumarne reakcije.

Mehanicistički pribor pokušat ćemo srediti na jedan neobičajan način.<sup>19</sup> Da bismo izvršili "inventuru" svih reakcija koje u istraživanom sustavu valja razmotriti, mehanizam događanja moramo graditi od elementarnih procesa. Budući da se teškoće uvećavaju s brojem reakcija, najprije treba razmotriti dvoreakcijsko događanje.

Radi optimalnog načina povezivanja elementarnih procesa valja razlikovati pet dvoreakcijskih mehanizama, slika 1, kako slijedi.



Slika 1 – Shematski prikaz povezivanja elementarnih procesa u dvoreakcijskim mehanizmima

Fig. 1 – Schematic representation of linkage of elementary processes in "bi-reactions" mechanisms

**Nezavisne reakcije (U):** oba procesa počinju od dviju različitih polaznih tvari –  $A_1$  i  $A_2$ . Budući da brzine reakcija ovise isključivo o koncentraciji polazne tvari, procesi su međusobno nezavisni čak i kada nastaje isti konačni produkt.

**Konkurentne reakcije (P):** obje krenu od jedne polazne tvari, pa svaka smanjuje brzinu druge.

**Konsektivne reakcije (F):** reakcije teku jedna za drugom. Primarno nastali intermedijar prelazi u produkt reakcije. To će reći: događanje prve reakcije preduvjet je za događanje druge.

**Suprotne reakcije (G):** reakcije teku jedna za drugom, ali prvotno nastali produkt ponovno prelazi u polaznu tvar.

**Autokatalitičke reakcije (1a):** nazočnost konačnog produkta preduvjet je za njihovo događanje. Pri egzaktnoj obradi kinetičkih mjerenja autokatalitički korak valja rastaviti barem u dva procesa:



Za mehanizme **U**, **P**, **F** i **1a** treba reći da su ireverzibilni premda **1a** možemo pisati u cikličkoj formi. Tip **G** je ravnoteža pri izotermnom izvođenju eksperimenta. U neizotermnim uvjetima ponašanje reakcijskog sustava odgovara ili individualnoj reakciji ili konsektivnim reakcijama sa suprotnim predznakom.

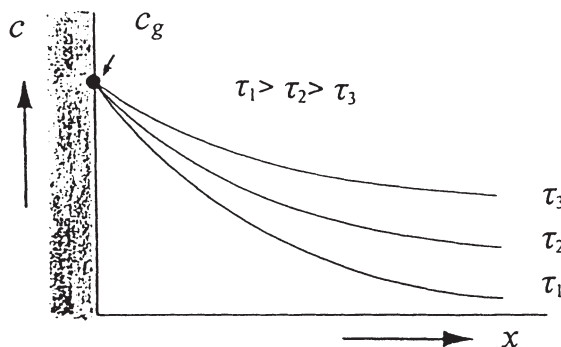
Daljnje razlike unutar ovih skupina povezane su s redom pojedinih stupnjeva reakcije. Oni se mogu događati unimolekulski, bimolekulski ili katalitički. Bimolekulske reakcije valja podijeliti na reakcije polazne molekule s jednom molekulom iste vrste, s jednom od polaznih molekula druge vrste ili s molekulom nastalog produkta. Za dva reakcijska stupnja od kojih je jedan autokatalitičkog tipa teorija predviđa više od 40 različitih mehanizama, ali je nađeno da su samo neki od njih ostvarivi.

### Teorijski temelji interakcije kapljevitoeg i polidisperznog čvrstog reaktanta<sup>8,9,20</sup>

Promatrat ćemo reakciju nekog kapljevitoeg reaktanta i čvrste tvari kojoj su čestice pravilne kuglice jednakog promjera (monodisperzan prašak). Pretpostavit ćemo da su moguća tri procesa: 1a) interakcija otapala i čvrste faze, b) interakcija čvrste faze i tvari otopljene u nekom otapalu (prenositelju); 2) difuzija iona ili molekula: a) od čvrste faze u otopinu, odnosno, b) iz otopine prema čvrstoj fazi; 3) difuzija kroz eventualno nastali čvrsti sloj (omotač čestice), koji je obično gelast, pa dopušta difuziju.

Premda uvijek moramo početi od činjenice da se u promatranom interakciji nalaze svi procesi, usredotočit ćemo se na proces koji je presudan za brzinu reakcije, tj. na najsporiji proces. Međutim, kad u promatranom reakcijskom sustavu ima mnogo kapljevitoeg reaktanta, a relativno malo čvrste faze, nije uvijek lako reći koji je proces presudan. Ako u slučaju **1a** obje faze miruju, na samoj granici čvrsto-kapljevito uspostavlja se granična koncentracija, tj. koncentracija zasićenja, koja opada s udaljenošću od granice faza, slika 2.

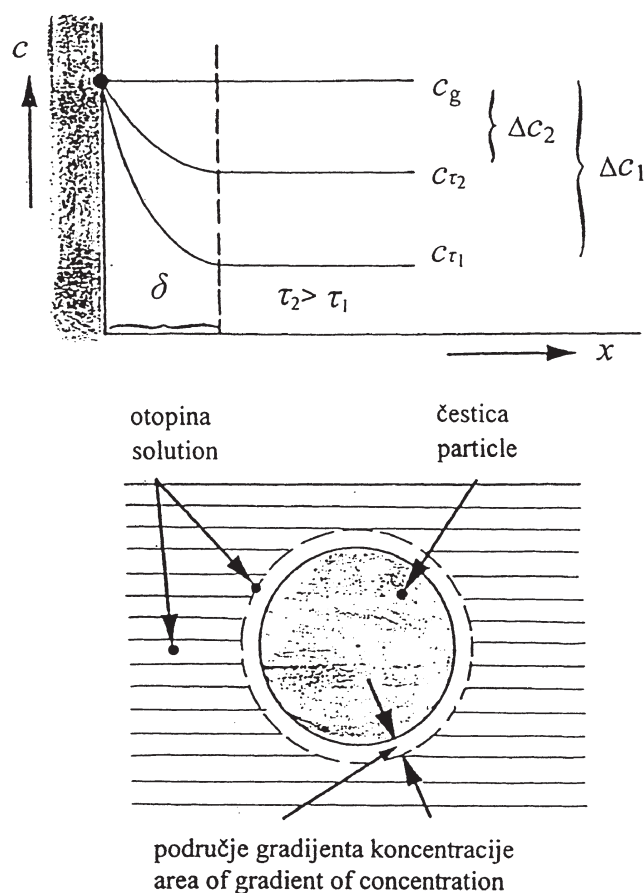
U otopini se, bez obzira na udaljenost od graničnog sloja, ne ustaljuje konstantna koncentracija. U tom slučaju vrijedi **II. Fickov zakon difuzije**. Dakako, gradijent koncentracije neprekidno se mijenja. Na slici 2 prikazana je ovisnost koncentracije o udaljenosti od granice faza nakon vremen-



Slika 2 – Interakcija otapala i čvrste faze: kad obje faze miruju, na samoj granici faza uspostavlja se granična koncentracija  
Fig. 2 – Interaction of solvent and solid phase: when both of phases are static, boundary concentration is restored at the phase boundary

na  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  i  $\tau_3$ . Valja napomenuti da je taj slučaj vrlo zamršen i do danas nije sasvim protumačen.

Pri miješanju reakcijske smjese situacija je bitno drugačija: u uskom području oko zrna formira se gradijent koncentracije, dok je u samoj otopini (matriksu, matičnici) koncentracija svuda ista, premda se mijenja s vremenom, slika 3. Označuje se sa  $c_\tau$ , a određujemo je kinetičkim pokusi-ma. Kad je postignuta granična koncentracija  $c_g$ , koja ovisi o temperaturi, reakcija se zaustavlja.



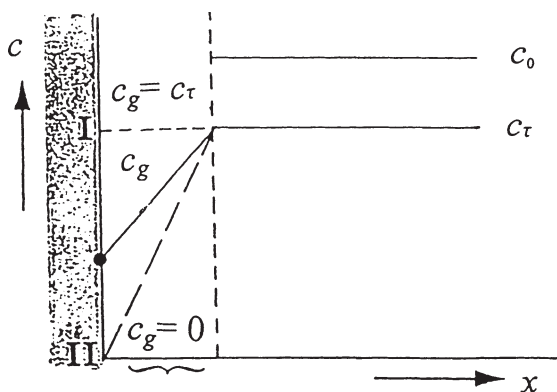
Slika 3 – Reakcijska je smjesa intenzivno miješana: oko zrna uspostavlja se koncentracijski gradijent, a u otopini se koncentracija mijenja s vremenom, ali je svuda ista

Fig. 3 – Reaction mixture was intensively mixed: around the particle concentration gradient is restored and concentration is changing with time, but it is same anywhere in solution

Razmotrit ćemo slučaj **1b**, tj. reakciju čvrste faze s reaktantom otopljenim u nekom otapalu. Početna koncentracija  $c_0$  opada s vremenom, pa nakon vremena  $\tau$  poprimi vrijednost  $c_\tau$ . U uskom sloju oko zrna koncentracija se, idući prema njegovoj površini, smanjuje. Na samoj granici faza uspostavlja se granična koncentracija  $c_g$ . Moguća su dva granična slučaja, slika 4. Ako je difuzija vrlo brza, tj. ako je interakcija na granici faza vrlo spora, tada je  $c_g = c_\tau$  (I). Ako je reakcija vrlo brza, pa se otopljeni reaktant brzo troši, difuzija molekula reaktanta kroz otopinu spora je u usporedbi s brzinom reakcije, pa je  $c_g = 0$  (II).

Za slučajeve **1a** i **b** vrijedi:

$$-\frac{dn}{d\tau} = K \cdot A \cdot \frac{dc}{dx} \quad (1)$$



Slika 4 – Gradijent koncentracije u uskom sloju oko čestice kad čvrsta faza reagira s tvari otopljenom u nekom otapalu

Fig. 4 – Concentration gradient in thin layer around the particle when solid phase reacts with substance soluble in solvent

On kaže da je u sloju na površini čvrste faze promjena množine u jedinici vremena razmjerna promjeni koncentracije s udaljenošću od granice faza  $dc/dx$ , površini čestice  $A$  i konstanti  $K$ , koja ovisi o procesu presudnom za brzinu reakcije. Kad je riječ o samoj difuziji, konstanta se zove difuzijski koeficijent i označuje s  $D$  (**Prvi Fickov zakon**).

Smijemo pretpostaviti da je u promatranim slučajevima ovisnost 1 linearna, pa pišemo:

$$-\frac{dn}{d\tau} = K \cdot A \cdot \frac{dc}{\delta} \quad (2)$$

Kad je posrijedi slučaj **1a**, bit će  $\Delta c = c_g - c_\tau$ , dok će u slučaju **1b** biti  $\Delta c = c_\tau - c_g$ . Treba napomenuti da prvi Fickov zakon daje broj molekula otopljene tvari koje u jedinici vremena prođu kroz određeni konstantan presjek  $A_\tau$ .

Prema tome, u matematički izraz prvog Fickova zakona mora ući recipročna vrijednost debljine sloja  $\delta$ , u kojem je prisutan koncentracijski gradijent:

$$-\frac{dn}{d\tau} = D \cdot A_\tau \cdot \frac{c_g - c_\tau}{\delta} \quad (3)$$

Ako je  $-dn/dx$  brzina reakcije čvrste faze i kapljevine, tada za interakciju na granici faza možemo pisati:

$$-\frac{dn}{d\tau} = K_1 \cdot A_\tau \cdot (c_g - c_\tau) \quad (4)$$

Budući da brzina kemijske reakcije ovisi u prvom redu o koncentraciji i o površini čvrste faze, a ne ovisi o koncentracijskom gradijentu, u izraz za brzinu događanja na granici dviju faza ne ulazi debljina sloja koji je uzrok tome gradijentu. Stoga je s  $K_1$  označena konstanta koja vrijedi za interakciju čvrstog i kapljevitoeg reaktanta na njihovoj graničnoj plohi. Valja istaknuti da brzina kemijske reakcije na granici faza ovisi, zapravo, o razlici granične koncentracije produkta  $c_g$  i koncentracije produkta postignute nakon vremena  $\tau$ . Kako reakcija napreduje, razlika ovih koncentracija sve je manja, pa je sve manja i brzina reakcije, dok za  $c_\tau = c_g$  ne postane jednaka nuli. Izrazi 3 i 4 vrijede za difuziju produkta u otopinu, odnosno za reakciju čvrste faze i kapljevitoeg reaktanta (slučaj **1a**), a izrazi

$$-\frac{dn}{d\tau} = D \cdot A_\tau \cdot \frac{c_\tau - c_g}{\delta} \quad (5)$$

$$-\frac{dn}{d\tau} = K_1 \cdot A_\tau \cdot c_g \quad (6)$$

za difuziju reaktanta, otopljenog u prikladnom otapalu, na površinu čvrste faze, odnosno za interakciju čvrste tvari i otopljenog reaktanta (slučaj **1b**).

Nastavljajući s razmatranjem slučaja **1a**, primijenit ćemo način koji je bliži činjeničnom stanju. Moramo, naime, uzeti u obzir istodobnost dvaju procesa, tj. interakcije na granici faza i difuzije. Gustoća molarnog protoka (promjena množine u jedinici vremena i na jedinicu promatrane površine) ista je za oba procesa. Stoga su definirani srodnim matematičkim izrazima, koji se međusobno razlikuju samo po konstantama. Ti izrazi slijede iz jednadžbi 3 i 4, a glase:

$$j = -\frac{dn}{d\tau} \cdot \frac{1}{A_\tau} = \frac{D}{\delta} \cdot (c_g - c_\tau) \quad (7)$$

$$j = -\frac{dn}{d\tau} \cdot \frac{1}{A_\tau} = K_1 \cdot (c_g - c_\tau) \quad (8)$$

Iz jednadžbi 7 i 8 slijedi:

$$-\frac{dn}{d\tau} \left[ \frac{1}{K_1 \cdot A_\tau} + \frac{\delta}{D A_\tau} \right] = 2(c_g - c_\tau) \quad (9)$$

Prvim pribrojnikom u uglastoj zagradi jednadžbe 9,  $1/(K_1 A_\tau)$ , izražen je otpor kemijskoj reakciji, jer je obrnuto razmjeran njezinoj brzini;  $\delta/(D A_\tau)$  definira otpor difuziji. Ti se otpori označavaju s  $\eta$ , pa možemo pisati:

$$-\frac{dn}{d\tau} [\eta_1 + \eta_D] = 2(c_g - c_\tau) \quad (10)$$

Izraz u uglastoj zagradi jednadžbe 10 možemo proširiti na po volji velik broj mogućih otpora, pa jednadžba dobiva ovaj opći oblik:

$$-\frac{dn}{d\tau} \sum_{i=1}^N \eta_i = \Delta c \quad (11)$$

Primjerice, moguća je tvorba novog sloja, pa treba uzeti u obzir i otpor difuziji kroz takav sloj. Štoviše, takav se sloj, ako nije homogen, može sastojati od više podslojeva.

Napomenimo da analiza dvaju spomenutih otpora nije jednostavna čak ni kada je poznat njihov matematički odnos. Naime, znamo da su oba otpora nazočna, ali ne znamo njihove iznose, pa ne znamo ni to koji je od njih znatan, a koji zanemariv itd. Ako je kemijska reakcija spora,  $K_1$  je malen. Kada je otpor difuziji velik, vrijednost od  $D$  je mala, što će reći da nastali spoj sporo difundira u matičnicu (engl. *matrix*).

Dakako, uvijek treba ustanoviti koji je od dvaju procesa presudan – reakcija ili difuzija, tj. koji dio ukupnog otpora pripada kemijskoj reakciji, a koji difuziji. Taj problem ne smijemo zanemariti: usporedimo li djelovanje temperature na dva spomenuta otpora, naći ćemo da povišenje tem-



perature ne djeluje mnogo na otpor difuziji. To će reći: kada je za promatrani proces presudna brzina difuzije, proces se ne može bitno ubrzati povišenjem temperature.

Bitnim **parametrima** heterogenih reakcija pripada i debljina sloja s koncentracijskim gradijentom  $\delta$ , koja ovisi o radijusu zrna i o brzini miješanja. Stoga su doprinose dvaju spomenutih otpora ukupnom otporu neki autori pokušali odrediti kinetičkim mjerenjima uz različite brzine miješanja reakcijske smjese.

U istraživanjima reakcija čvrsto-kapljevito često se prati ovisnost promjene  $\delta$  o radijusu zrna. Taj se radius mijenja s vremenom, i može se pokazati da je

$$\delta \approx \sqrt{R}. \quad (12)$$

Što je veći stupanj odmaklosti reakcije  $\alpha$ , razlika dvaju otpora sve je veća, pa se i njihove funkcije sve više razlikuju. Stoga jednadžbu 9 moramo transformirati. Pritom ćemo uporabiti ove simbole:  $m_0$  = početna masa čvrstog reaktanta;  $m_\tau$  = masa čvrstog reaktanta nakon vremena  $\tau$ ;  $m'_\tau$  = masa njegova razgrađenog dijela;  $m_g$  = masa onog dijela čvrstog reaktanta za koju je produkt reakcije dosegao granicu topljivosti pri danoj temperaturi (granična masa);  $\alpha$  = stupanj izreagiranozi čvrstog reaktanta nakon vremena  $\tau$ , tj. udjel razgrađenog dijela toga reaktanta u njegovoj početnoj količini:  $m'_\tau/m_0$ . Nakon vremena  $\tau$ , za početnu masu čvrste faze vrijedi izraz:  $m_0 = m_\tau + m'_\tau$ . Razliku ( $c_g - c_\tau$ ) možemo pisati ovako:

$$\begin{aligned} c_g - c_\tau &= c_g \cdot \left[ 1 - \frac{c_\tau}{c_g} \right] = c_g \cdot \left[ 1 - \frac{m'_\tau}{m_g} \right] = \\ &= c_g \cdot \left[ 1 - \frac{m_0 \cdot m'_\tau}{m_g \cdot m_0} \right] = c_g \cdot [1 - \kappa \cdot \alpha], \end{aligned} \quad (13)$$

gdje je  $\kappa \leq 1$ .

Valja imati na umu da je  $\kappa > 1$  kad u reakcijskom sustavu postoji više čvrste faze nego što se s obzirom na raspoloživu količinu kapljevitoz reaktanta može razgraditi. Kad je masa čvrste faze manja od  $m_g$ , bit će  $\kappa < 1$ .

Sada ćemo u razmatranje uvesti i ukupnu površinu kroz koju se zbiva difuzija, tj. površinu od  $N$  zrna, preostalu nakon vremena  $\tau$ . Ta je površina dana ovim izrazom:

$$A_\tau = N \cdot (A_\tau)_{\text{jedne čestice}} = \frac{m_0}{\rho \cdot \frac{4}{3} \cdot R_0^3 \cdot \pi} \cdot 4R_\tau^2 \cdot \pi = \frac{3m_0 R_\tau^2}{\rho R_0^3}. \quad (14)$$

$R_\tau$  izražen pomoću  $\alpha$ :

$$R_\tau = R_0 \cdot (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}. \quad (15)$$

Uvrštenjem izraza za  $R_\tau$  u jednadžbu 14 dobivamo:

$$A_\tau = \frac{3m_0}{\rho} \cdot \frac{R_0^2 (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}}{R_0^3} = \frac{3m_0 \cdot (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}}{\rho \cdot R_0}. \quad (16)$$

Izraz 16 pokazuje promjenu površine čestica s vremenom. Sve varijable u jednadžbi 9 možemo izraziti pomoću  $\alpha$ . Stoga ćemo napisati izraz za množinu čvrste tvari koji preostane nakon vremena  $\tau$ :

$$n = \frac{m_0}{M} \cdot (1 - \alpha), \quad (17)$$

pa je promjena množine u vrlo malom vremenskom intervalu:

$$dn = -\frac{m_0}{M} d\alpha. \quad (18)$$

Uvrštenje izraza za  $dn$ ,  $A_\tau$  i  $(c_g - c_\tau)$  u jednadžbu 9 daje:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} \left[ \frac{R_0}{K_1 (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}} + \frac{\delta R_0}{D (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}} \right] = \frac{6Mc_g}{\rho} [1 - \kappa\alpha], \quad (19)$$

odnosno

$$\frac{d\alpha}{d\tau} \left[ \frac{R_0}{K_1 (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}} + \frac{\delta R_0}{D (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}} \right] = k_c \cdot [1 - \kappa\alpha]. \quad (20)$$

Kad je  $\kappa \ll 1$ , što znači da se koncentracija produkta u matičnici s vremenom bitno ne mijenja, tada je

$$d\alpha \cdot \left[ \frac{R_0}{K_1 (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}} + \frac{\delta R_0}{D (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}} \right] = k_c \cdot d\tau. \quad (21)$$

S obzirom na to da je otpor kemijskoj reakciji:

$$\eta_1(\alpha) = \frac{R_0}{K_1 (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}}, \quad (22)$$

a otpor difuziji:

$$\eta_D(\alpha) = \frac{\delta R_0}{D (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}}, \quad (23)$$

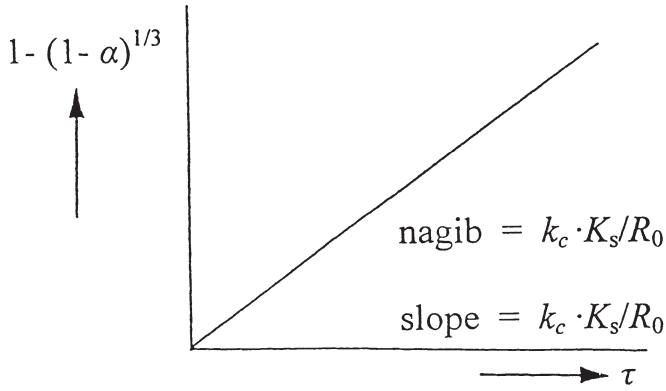
za  $\delta = \text{konst.}$  funkcije otpora matematički se ne razlikuju. Sloj je uvijek jednako debeo, bez obzira na to kako se čestica smanjuje.

Integracijom izraza 21 dobivamo:

$$\left[ \frac{1}{K_1} + \frac{\delta}{D} \right] \cdot R_0 \cdot \left[ 1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} \right] = k_c \cdot \tau. \quad (24)$$

Jednadžbom 24 definiran je zakon linearne kinetike. Prvi član na lijevoj strani jednadžbe često se označava s  $1/K_s$ . Budući da je  $K_s$  konstanta, kada vrijedi zakon linearne kinetike, interakcija se ne razlikuje od difuzije. Kinetička mjerenja daju pravac koji mora polaziti od ishodišta, slika 5.

Ako  $\kappa$  nije zanemarivo malen, problem je mnogo zamršeniji. U razmatranju zakona kinetike poći ćemo od pretpo-



Slika 5 – Dijagram linearne kinetike u kojoj se interakcija ne razlikuje od difuzije

Fig. 5 – Diagram of linear kinetics in which interaction is not different from diffusion

stavke da  $\delta$  nije konstantan, tj. da se mijenja s radiusom zrna. Uzet ćemo, također, da je čvrsta faza polidisperzna. Kad se  $\delta$  mijenja, označujemo ga s  $\tau$  jer se mijenja s vremenom, pa pišemo:

$$\frac{\delta_\tau}{\delta_0} = \sqrt{\frac{R_\tau}{R_0}}, \quad (25)$$

gdje je  $\delta_0$  debljina graničnog sloja u vremenu  $\tau = 0$ .

Zamijenimo li  $R_\tau$  izrazom 15, dobivamo:

$$\delta_\tau = \delta_0 \cdot (1 - \alpha)^{\frac{1}{6}}. \quad (26)$$

Ako u jednadžbu 20 umjesto  $\delta$  uvrstimo  $\delta_\tau$ , izraz 26, dobit ćemo jednadžbu:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} \cdot \left[ \frac{R_0}{K_1(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}} + \frac{\delta_0 R_0}{D(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}} \right] = k_c \cdot (1 - \kappa\alpha). \quad (27)$$

Vidimo da je u kinetici, definiranoj jednadžbom 27, otpor difuziji podvrgnut drugačijem zakonu, nego otpor kemijskoj reakciji (interakciji). Prema tome, kada je za brzinu procesa presudna difuzija, interakciju smijemo zanemariti, i obratno. Međutim, kada su oba utjecaja signifikantna, moramo poznavati odnos između  $K_1$  i  $D$ :

$$K_{ID} = \frac{D/\delta_0}{K_1}, \quad \text{odnosno} \quad \frac{D}{\delta_0} = K_1 \cdot K_{ID}. \quad (28)$$

Da bismo mogli reći koji je proces presudan, moramo znati vrijednost odnosa  $D/\delta_0$ . Stavimo li  $k_c \cdot K_1 = K_1'$ , kombinacijom izraza 26 i 27 dobivamo:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} \cdot \left[ \frac{R_0}{(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}} + \frac{R_0}{K_{ID}(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}} \right] = K_1' \cdot (1 - \kappa\alpha). \quad (29)$$

Što je veća granična koncentracija, veća je i vrijednost konstante  $K_1'$ . Ako izraz u uglastoj zagradi označimo s  $1/F(\alpha)$ , jednadžba 29 dobiva ovaj oblik:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K_1' \cdot F(\alpha) \cdot (1 - \kappa\alpha). \quad (30)$$

Vrijednost funkcije  $F(\alpha)$  ovisi o izboru vrijednosti od  $K_{ID}$ . Kad je vrijednost od  $K_{ID}$  poznata, jednadžba 30 može se integrirati, pa dobivamo:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{F(\alpha)[1 - \kappa\alpha]} = K_1' \cdot \int_0^\tau d\tau. \quad (31)$$

Jednadžbu 31 skraćeno pišemo ovako:

$$G(\alpha) = K_1' \cdot \tau. \quad (32)$$

Za sva zrna polidisperznog čvrstog reaktanta kojima je početni radijus  $R_i$  izraz 30 možemo napisati u ovome obliku:

$$\frac{d\alpha_i}{d\tau} = K_1' \cdot F(R_i, \alpha_i) \cdot (1 - \kappa\alpha). \quad (33)$$

Da bismo definirali odnos stupnja razgradnje zrna kojima je radijus  $R_i$  i stupnja razgradnje zrna nekog drugog radijusa, uvodimo pojam zrna tzv. referentnog radijusa  $R_0$  (obično su to zrna maksimalnog radijusa,  $R_{maks}$ ). Za takva zrna vrijedi izraz:

$$\frac{d\alpha_i}{d\tau} = K_1' \cdot F(R_0, \alpha_0) \cdot (1 - \kappa\alpha). \quad (34)$$

Jednadžbe 33 i 34 pokazuju da je

$$d\alpha_i \frac{1}{F(R_i, \alpha_i)} = d\alpha_0 \frac{1}{F(R_0, \alpha_0)}, \quad (35)$$

a odatle je

$$\int_0^{\alpha_i} \frac{d\alpha_i}{F(R_i, \alpha_i)} = \int_0^{\alpha_0} \frac{d\alpha_0}{F(R_0, \alpha_0)}, \quad (36)$$

odnosno, jednostavnijom simbolikom,

$$G(R_i, \alpha_i) = G(R_0, \alpha_0). \quad (37)$$

Izrazom 37 definiran je odnos između  $\alpha_i$  i  $\alpha_0$ . Valja napomenuti da je

$$G(R, \alpha) = 3R \left[ 1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} \right] + \frac{2R^{\frac{3}{2}}}{3K_{ID}R_0^{\frac{1}{2}}} \cdot \left[ 1 + \alpha - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}} \right]. \quad (38)$$

Za danu distribuciju veličina zrna možemo uporabiti ovaj izraz (vidjeti jednadžbu 33):

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \sum_i w_i \frac{d\alpha_i}{d\tau} = K_1' \cdot \sum_i w_i F(R_i, \alpha_i) (1 - \kappa\alpha_i), \quad (39)$$

gdje je  $w_i$  = maseni udjel čestice radijusa  $R_i$ .

Integriranjem izraza  $d\alpha = \sum_i w_i d\alpha_i$  dobivamo:

$$\alpha = \sum_i w_i \alpha_i. \quad (40)$$

Stavimo li da je  $\alpha_i = f_i(\alpha_0)$ , izraz 40 dobiva ovaj oblik:

$$\alpha = \sum_i w_i f_i(\alpha_0). \quad (41)$$

Prema tome, jednadžba 40, za svaku vrijednost od  $\alpha_0$  i za danu raspodjelu veličina zrna, daje ukupan stupanj izreagiranosti čvrstog reaktanta  $\alpha$ . Budući da vrijednost od  $\alpha$  pripada svakoj  $\alpha_i$  vrijednosti, a svaku funkciju  $F(R_i, \alpha_i)$  možemo zamijeniti funkcijom  $F_R(\alpha)$ , izraz 39 prelazi u:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K'_1 \cdot \sum_i w_i F_R(\alpha)(1 - \kappa\alpha) = K'_1 \cdot \bar{F}(\alpha) \cdot (1 - \kappa\alpha). \quad (42)$$

Integracija te jednadžbe daje:

$$\bar{G}(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{\bar{F}(\alpha)(1 - \kappa\alpha)} = K'_1 \cdot \tau. \quad (43)$$

Funkcija  $\bar{G}(\alpha)$  ovisi o raspodjeli veličina zrna te o izboru vrijednosti od  $K_{1D}$  i vrijednosti od  $\kappa$ . Odabirom odnosa čvrstog i kapljevitoeg možemo postići da bude  $\kappa > 1$ , a zatim eksperimentalno odrediti  $\kappa$  iz granične vrijednosti od  $\alpha$ :

$$\kappa = \frac{1}{\alpha_g}. \quad (44)$$

Ispravnim odabirom vrijednosti od  $K_{1D}$  i  $\kappa$  dobivamo linearnu ovisnost  $\bar{G}(\alpha)$  o vremenu  $\tau$ .

## Uobičajene jednadžbe brzine u kinetičkoj analizi izotermnih heterogenih reakcija

Teorija reakcijskih mehanizama heterogenih reakcija obasiže velik broj članaka i dvadesetak monografija. Spomenut ćemo važnije publikacije. Jedan od prvih priznatih autora na tom području bio je *Wilhelm Jander*.<sup>21</sup> Slijede *John Hume* i *James Colvin*,<sup>22</sup> pa *W. E. Garner* i *Herbert R. Hailes*,<sup>23</sup> *Gabriel Valensi*,<sup>24,25</sup> *William A. Johnson* i *Robert F. Mehl*,<sup>26</sup> zatim *Melvin Avrami*,<sup>27,28</sup> *Kurt L. Mampel*,<sup>29</sup> pa *E. G. Prout* i *Frederick C. Tompkins*,<sup>30–32</sup> *B. F. Erofejev*,<sup>33–38</sup> te *A. M. Ginstling* i *B. I. Brounshtein*.<sup>39</sup> Među suvremenim autorima ističu se *M. M. Pavlyuchenko*,<sup>40–42</sup> *Pyotr Petrovich Budnikov*,<sup>43,44</sup> *Bernard Delmon* i *J. C. Jungers*,<sup>45</sup> *Vladimir Šatava*<sup>46</sup> te *Jaroslav Šesták* i *Gunnar Berggren*.<sup>18</sup> Od monografija novijeg datuma treba navesti one koje su objavili *Erhard Koch*,<sup>19</sup> *W. E. Brown*, *D. Dollimore* i *A. K. Galwey*<sup>47</sup> te *Zdenek Chvoj*, *Jaroslav Šesták* i *Aleš Triska*.<sup>48</sup>

Kratak prikaz teorijskog pristupa izotermnim reakcijama u kojima sudjeluju čvrste tvari završit ćemo pregledom matematičkih izraza koji vrijede za moguće mehanizme takvih reakcija. Svaki od tih mehanizama možemo opisati dvjema jednadžbama: jedna je u tzv. *integriranom obliku*, što ga daje funkcija  $G(\alpha)$ , a druga ima *diferencijalni oblik*, dan funkcijom  $F(\alpha)$ . Jednadžbe prvog tipa čine lijevi, jednadžbe drugog tipa desni niz izraza obuhvaćenih pregledom koji počinje na slijedećem stupcu (popis je preuzet iz ref. 5).

$G(\alpha)$   $F(\alpha)$

### a) Procesii kontrolirani pomicanjem granice faza

Nukleacija je vrlo brza i cijeli je proces upravljan pomicanjem tako nastale granice faza.<sup>22,51</sup>

#### A) Jednodimenzijisko pomicanje granice<sup>49</sup>

$$\alpha = K\tau \quad \frac{d\alpha}{d\tau} = k\alpha^0 = \text{konst.} \quad (45)$$

#### B) Dvodimenzijisko pomicanje granice (za valjak ili prizmu)

$$1 - (1 - \alpha)^2 = K\tau \quad \frac{d\alpha}{d\tau} = k(1 - \alpha)^2 \quad (46)$$

#### C) Trodimenzijisko pomicanje granice

U procesima koji su upravljani takvim pomicanjem granice reakcijska se sfera cijelom površinom pomiče prema unutra.

$$1 - (1 - \alpha)^3 = K\tau \quad \frac{d\alpha}{d\tau} = k(1 - \alpha)^3 \quad (47)$$

### b) Reakcije upravljane nukleacijom

#### A) Nukleacija podvrgnuta zakonu potencije<sup>51,52</sup>

$$\alpha = K\tau^p \quad \frac{d\alpha}{d\tau} = k\alpha^m, \quad (48)$$

gdje je  $m < 1$ , a  $p = 1, 2, 3, 4$ , zavisno od sferne simetrije nukleusa.

#### B) Nukleacija prema eksponencijalnom zakonu<sup>33–38,51</sup>

(Erofejevljeva jednadžba)

$$\alpha = 1 - e^{-K\tau^p} \quad \frac{d\alpha}{d\tau} = k\alpha^n(1 - \alpha)^m, \quad (49)$$

gdje je  $n = 1/2$  do 1, a  $m = 0,774$  do 0,556, što znači da je  $p = 2, 3, 4$ .

#### c) Procesii upravljani nukleacijom koju prati obilan rast nukleusa

Nukleacija se događa po eksponencijalnom zakonu (vidjeti **b, B**).

#### A) Indukcijski korak<sup>27–29,51</sup>

$$\alpha = K\tau^p \quad \frac{d\alpha}{d\tau} = k\alpha^n, \quad (50)$$

gdje je  $p \cong 4$  i  $n \cong 3/4$ . Napomenimo da je ta jednadžba prikladna za opis linearnog rasta nukleusa ako je brzina reakcije zanemariva.<sup>40–42</sup>

#### B) Dvodimenzijiski rast nukleusa<sup>27,28,51</sup> (Avramijeva jednadžba I)

$$-\ln(1 - \alpha) = K\tau^2 \quad \frac{d\alpha}{d\tau} = k(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^2 \quad (51)$$

**C) Trodimenzijski rast nukleusa**<sup>27,28,51,52</sup> (Avramijeva jednadžba II)

$$-\ln(1-\alpha) = K\tau^3 \quad \frac{d\alpha}{d\tau} = k(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}} \quad (52)$$

**D) Kasniji stupnjevi (unimolekulski zakon raspadanja)**<sup>29</sup>

$$-\ln(1-\alpha) = K\tau \quad \frac{d\alpha}{d\tau} = k(1-\alpha) \quad (53)$$

Ova jednadžba opisuje nasumičnu nukleaciju s jednim nukleusom na pojedinom zrnu.<sup>46,53</sup> Ona vrijedi i za neke slučajeve razgradnje i/ili volatilizacije čiste kondenzne faze sustava u kojima reakcija teče homogeno<sup>40–42</sup> i bez razrjeđivanja reaktanta reakcijskim produktima.

**E) Interakcija nukleacijske učestalosti i vremena**<sup>26</sup>

$$-\ln(1-\alpha) = K\tau^p \quad \frac{d\alpha}{d\tau} = k(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{p-1}{p}} \quad (54)$$

Za  $p > 4$  interakcija se povećava, a za  $3 \leq p \leq 4$  opada. Vrijednost od  $(p-1)/p$  leži između  $2/3$  i  $3/4$ . S  $p = 0,63$  jednadžba je primjenjiva i na bimolekulske procese.<sup>40–42</sup>

**d) Procesom upravlja nukleacija koju prati linearan rast nukleusa**

**A) Lančast rast nukleusa uz moguće grananje lanaca**<sup>23,51</sup>

$$-\ln(1-\alpha) = Ke^{-K\tau} \quad \frac{d\alpha}{d\tau} = k\alpha \quad (55)$$

Jednadžba  $-d\alpha/d\tau = k\alpha^n$ , gdje je  $n \gg 1$ , vrijedi za eksploziju.<sup>23,57,58</sup> Prema tome, vrijeme u integralnom obliku jednadžbe ima velik eksponent.

**B) Interakcija razgranatih nukleusa pri njihovu rastu**<sup>33–38,51</sup> (Prout-Tompkinsova jednadžba)

$$\ln \frac{\alpha}{1-\alpha} = K\tau \quad \frac{d\alpha}{d\tau} = k\alpha(1-\alpha) \quad (56)$$

**C) Kasniji stupnjevi procesa A i B**

$$\ln \frac{\alpha}{1-\alpha} = K \log \tau \quad \frac{d\alpha}{d\tau} = k\alpha^n(1-\alpha)^m \quad (57)$$

gdje je  $n < 1$ , a  $m > 1$ .

**e) Reakcije upravljane difuzijom**

**A) Proces s jednodimenzijom prijenosom tvari uz konstantan koeficijent difuzije (zakon parabole)**<sup>46,54–56</sup>

$$\alpha^2 = K\tau \quad \frac{d\alpha}{d\tau} = k\alpha^{-1} \quad (58)$$

**B) Proces s dvodimenzionalnim prijenosom**<sup>23</sup>

Primjer: valjak kojemu se pri reakciji obujam ne mijenja.

$$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha = K\tau \quad \frac{d\alpha}{d\tau} = k[-\ln(1-\alpha)]^{-1} \quad (59)$$

**C) Proces s trodimenzijom prijenosom kroz sferu**<sup>21,46,54,55</sup>

Za takve procese raspolažemo dvjema jednadžbama. Izrazima 60 dana je

**Janderova jednadžba**,<sup>21,46,54,55</sup> a izrazima 61 **Ginstling-Brounshteinova jednadžba**.<sup>39,55,59</sup>

$$\left[1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^2 = K\tau \quad \frac{d\alpha}{d\tau} = k(1-\alpha)^{\frac{1}{3}} \left[(1-\alpha)^{\frac{1}{3}} - 1\right]^{-1} \quad (60)$$

$$\cong k(1-\alpha)^{\frac{1}{3}} [-\ln(1-\alpha)]^{-1}$$

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{\frac{2}{3}} = K\tau \quad \frac{d\alpha}{d\tau} = k' \left[(1-\alpha)^{\frac{1}{3}} - 1\right]^{-1} \quad (61)$$

$$\cong k' [-\ln(1-\alpha)]^{-1}$$

**D) Rast sferičnih zrna pri njihovu taloženju**<sup>60</sup>

Rast sferičnih zrna tijekom precipitacije određen je difuzijom, a matematički je opisan pojednostavljenom diferencijalnom jednadžbom.

$$-\ln(1-\alpha) = K\tau \quad \frac{d\alpha}{d\tau} = k\alpha(1-\alpha)^m, \quad (62)$$

gdje je  $p = 3/2, 2, 5/2, 3$ , zavisno od reakcije na granici faza te od veličine i geometrije zrna.

**f) Za reakciju je mjerodavan red reakcije\***

**A) Reakcije prvog reda**

$$-\ln(1-\alpha) = K\tau \quad \frac{d\alpha}{d\tau} = k(1-\alpha) \quad (63)$$

**B) Reakcije drugog reda**

$$(1-\alpha)^{-1} = K\tau \quad \frac{d\alpha}{d\tau} = k(1-\alpha)^2 \quad (64)$$

**C) Reakcije trećeg reda**

$$(1-\alpha)^{-2} = K\tau \quad \frac{d\alpha}{d\tau} = k(1-\alpha)^3 \quad (65)$$

PRIMJER PRIMJENE JEDNADŽBI BRZINE U KINETIČKOJ ANALIZI HETROGENIH REAKCIJA: Interakcija aluminijeva hidroksida i 2,4-pentandiona

Na temelju kinetičkih mjerenja interakcije pri temperaturi od 100 °C (kombinacija gravimetrije i DTA) i na temelju podataka dobivenih pomoću rentgenske difrakcije i elektronske pretražne mikroskopije pretpostavljen je ovaj slijed događanja.<sup>87</sup>

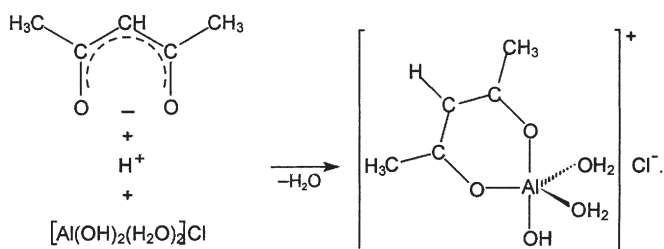
Interakcija  $\gamma\text{-Al(OH)}_3$  i 2,4-pentandiona uz HCl započne protonacijom  $\text{O}^{2-}$ -iona na površini kristalica  $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ . Sama protonacija ne bi mogla prouzročiti osjetno slabljenje veza u kristalnoj rešetki čvrstog reaktanta kad u njoj ne bi

\*Koncentracija je, uglavnom, bez značenja za reakcije u čvrstom stanju.

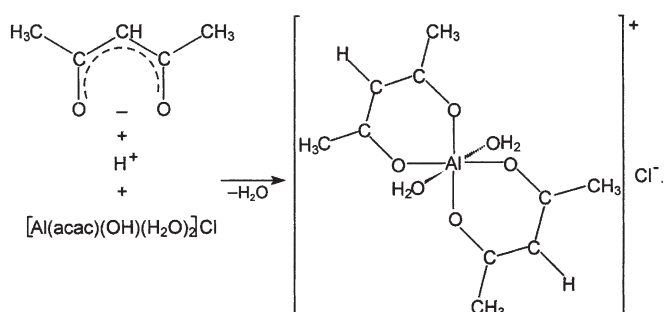


bilo dostupnih OH-skupina. Njihovom protonacijom nastaje  $H_2O$ , a time je veza između  $Al^{3+}$ - i  $O^{2-}$ -iona bitno oslabljena, to više što se zbog neutraliziranih  $O^{2-}$ -iona  $Cl^-$ -ioni mogu približiti  $Al^{3+}$ -ionima. Tako nastane kompleks  $[Al(OH)_2(H_2O)_2]^+ \dots Cl^-$ .

Takvoj se skupini može približiti molekula acetilacetona u enolnom obliku. Enolat-ion svojom kandžicom lako zahvati  $Al^{3+}$ -ion i stane ga izvlačiti iz kristalne rešetke čvrstog reaktanta, pa kao međuprodukt nastane  $[Al(acac)(OH)(H_2O)_2]Cl$ :



Interakcijom s još jednim acetilacetonat-ionom taj će spoj prijeći u konačan produkt, bisacetilacetonatodiakvaaluminijev(III) klorid:



Na površini  $\gamma$ - $Al(OH)_3$ -pločica  $[Al(acac)_2(H_2O)_2]Cl$  gradi piramidaste tvorbe (utvrđeno pomoću SEM). U početku  $[Al(acac)_2(H_2O)_2]Cl$  brzo odlazi u otopinu, ali je već nakon približno pola sata usporavanje procesa očito. Time je odgođeno daljnje protoniranje površine kristalića gipsita i tvorba  $[Al(OH)_2(H_2O)]Cl$ . U tome se i sastoji interakcija nukleacijske učestalosti i vremena.

Kristali  $[Al(acac)_2(H_2O)_2]Cl$  na površini gipsitnih pločica nisu uklonjeni zato što su ostaci nakon raščinjavanja isprani benzenom i kloroformom, u kojima se ti kristali ne otapaju. Da su neraščinjani ostaci isprani najprije 2,4-pentandionom zagrijanim na temperaturu od 60 do 70 °C, bili bi kristali  $[Al(acac)_2(H_2O)_2]Cl$  potpuno odstranjeni, a zaostala bi samo faza nastala protoniranjem gipsitnih pločica, tj.  $[Al(OH)_2(H_2O)]Cl$ .

Pažljivo ispitivanje površine kristalića  $\gamma$ - $Al(OH)_3$  pomoću SEM pokazalo je da se najprije protoniraju one površine kristalića  $\gamma$ - $Al(OH)_3$  koje su paralelne plohama s Millerovim indeksom  $[hk0]$ .

Ovdje valja istaknuti da je za egzaktno tumačenje kinetičkih mjerenja potrebno poznavati oblik i raspodjelu veličina zrna (kuglica, pločica, štapić). Vjerodostojnost pretpostavljenog mehanizma interakcije gipsita i 2,4-pentan-

diona ovisi i o neizbježnoj sličnosti mnogih  $\alpha$ ,  $\tau$ -krivulja, o mogućem utjecaju tlaka, o količini solne kiseline itd. Određivanje prinosa promatranog procesa moguće je samo ako je količina solne kiseline dostatna da nastane čisti  $[Al(acac)_2(H_2O)_2]Cl$ .

Uvrštavajući vrijednosti od  $\alpha$  u sve poznate jednadžbe brzine heterogenih reakcija, dobivene su, za reducirana vremena  $\tau_{red} = \tau / \tau_{0,9}$  ( $\tau_{0,9}$  je vrijeme u kojem je razgrađeno 90% gipsita), pripadne vrijednosti funkcija  $G(\alpha)$ .

Opsežno ispitivanje jednadžbi brzine reakcije s obzirom na eksperimentalno dobivenu krivulju ( $\alpha$ , vrijeme), tablica 1, pokazalo je da su najbolje vrijednosti koeficijenata regresije u svim vremenskim intervalima (0–0,4, 0–0,7, 0–1, 0–2, 0–16, 0, 5–0,8, 0,5–1,2, 0,5–4, 0,5–8 i 0,5–16 sati) dobivene primjenom jednadžbe:

$$-\ln(1 - \alpha) = K\tau^p,$$

koja vrijedi za tzv. interakciju nukleacijske učestalosti i vremena, uz pretpostavku da je reakcija bimolekulska (tada je  $p = 0,63$ ).

Grafičkim postupkom preliminarne identifikacije zakona brzine, koji se sastoji u primjeni izraza

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = p \ln \tau + \text{konstanta}$$

iz eksperimentalnih je podataka za  $\alpha$  izračunata vrijednost eksponenta  $p$ . Ona iznosi 0,721 (srednji koeficijent regresije za sve vrijednosti od  $\alpha$  iznosi 0,9993).

Ispravnost izbora najprihvatljivije jednadžbe pokazuje i odsječak na ordinatnoj osi dobiven ekstrapolacijom pravca na reducirano vrijeme  $\tau_{red} = 0$ . Taj bi odsječak, koji ovisi o vremenskom intervalu u kojem je primijenjena jednadžba, morao biti 0. U posljednjem stupcu tablice 1 dan je odnos standardne devijacije odsječaka dobivenih za različite vremenske intervale i njihove srednje vrijednosti (ona je u tablici označena s  $b_{sred}$ ).

U traženju formulacije mehanizma reakcije mogu se ispitati i druge mogućnosti. Pritom se valja prisjetiti da je otpor ukupnoj reakciji čvrsto-kapljevito jednak zbroju otpora obuhvaćenih jednadžbom 21. Pojedinačni reakcijski otpori dani su izrazima 22 i 23.

Može se pretpostaviti da za sve eksperimentalne vrijednosti od  $\alpha$  vrijedi isti zakon, recimo zakon linearne kinetike (vidjeti jednadžbu 24), ali s različitim konstantama u različitim periodu. U načelu, vrijednosti tih konstanti opadaju s vremenom.

U našem slučaju eksperiment je pokazao da je koncentracija agensa u kapljevitoj fazi ista u određenom razdoblju. Ukupni proces razdijeljen je na tri razdoblja, svaki s vlastitom konstantom. Primjena jednadžbe 24 za  $n = 2$  (vidjeti tablicu 1) pokazala je da je za opis mehanizma na granici faza dvodimenzijanski model (stezanje površine) prihvatljiviji od trodimenzijanskog ( $n = 3$ ), što potvrđuje koeficijent regresije  $R^2$  te standardna devijacija točaka u odnosu na pravac. Vrijednosti konstanti, koeficijenti regresije i standardne devijacije točaka u odnosu na pravac dane su u tablici 2.

Tablica 1 – Primjena jednadžbi brzine na krivulju  $\alpha$ -vrijeme i na njezina posebna područja. Sve jednadžbe napisane su u obliku  $G(\alpha) = kt$   
 Table 1 – Application of rate equations to the  $\alpha$ -time curve and to its particular regions. All equations are written in the form  $G(\alpha) = kt$

Jednadžbe brzina u kinetičkim istraživanjima reakcija čvrste faze Rate equations in kinetic studies of solid phase reactions				Vrijeme, sati Time*, h										s / b <sub>sr</sub>	
G( $\alpha$ )	Naziv/Name	Authors/Autori	Mechanism/Mehanizam	0–0.4	0–0.7	0–1	0–2	0–16	0.5–0.8	0.5–1.2	0.5–4	0.5–8	0.5–16		
				Koeficijent regresije Coefficient of regression											
Jednadžbe brzina ubrzavajućih reakcija Acceleratory rate equations															
$\alpha^{1/p}$	Zakon potencije Power law		Nukleacija Nucleation	p = 2	.9877	.9714	.9687	.9230	.7184	.9975	.9889	.9268	.8775	.8134	±.8501
				p = 3	.9841	.9629	.9598	.9070	.6914	.9971	.9867	.9183	.8675	.8035	±.9073
				p = 4	.9822	.9581	.9548	.8983	.6772	.9969	.9855	.9139	.8623	.7984	±.9366
$[-\ln(1-\alpha)]^{1/p}$	Exponential law	Erofe'ev	Nukleacija Nucleation	p = 4	.9860	.9704	.9695	.9380	.8716	.9978	.9924	.9643	.9500	.9311	±.7745
Sigmoidne jednadžbe brzine Sigmoid rate equations															
$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	Avrami		Dvodimenzionalni rast Two-dimensional growth		.9915	.9829	.9824	.9629	.9234	.9984	.9956	.9780	.9683	.9547	±.6394
$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	Avrami		Trodimenzionalni rast Three-dimensional growth		.9880	.9750	.9742	.9470	.8908	.9980	.9935	.9693	.9566	.9395	±.7302
$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	Avrami		Konst. brzina nukleacije Constant nucleation rate		.9860	.9704	.9695	.9380	.8716	.9978	.9924	.9643	.9500	.9311	±.7745
$\ln k' - \ln \alpha$			Linearni (lančani) rast Linear (chain) growth		-.9759	-.9422	-.9379	-.8700	-.6318	-.9964	-.9817	-.8997	-.8460	-.7824	±1.0258
$\ln (\alpha/1-\alpha)$	Prout-Tompkins		Grananje nukleusa Branching of nuclei		.9825	.9638	.9637	.9346	.9183	.9978	.9927	.9734	.9687	.9637	±.7744
$\ln (\alpha/1-\alpha) = k \log \tau$					.9999	.9999	.9999	.9995	.9863	.9999	.9994	.9973	.9949	.9910	±.1417
Jednadžbe brzina usporavajućih reakcija Deceleratory rate equations															
$[-\ln (1-\alpha)]^{1/p}$			**	p = 0.63	.9992	.9992	.9994	.9992	.9986	.9999	.9994	.9999	.9999	.9985	±.0759
$\alpha^2$			Jednodimenzionalna difuz. One-dimensional diffusion		.9989	.9996	.9998	.9962	.8730	.9996	.9997	.9808	.9454	.8835	±.4519
$(1-\alpha) \ln (1-\alpha) + \alpha$			Dvodimenzionalna difuzija Two-dimensional diffusion		.9979	.9986	.9993	.9994	.9267	.9998	.9999	.9938	.9743	.9294	±.3376
$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	Jander		Trodimenzionalna difuzija Three-dimensional diffusion		.9966	.9968	.9976	.9978	.9863	.9999	.9990	.9999	.9972	.9858	±.1510
$1-(2/3)\alpha - (1-\alpha)^{2/3}$	Ginstling-Brounstein		Trodimenzionalna difuzija Three-dimensional diffusion		.9975	.9980	.9988	.9995	.9517	.9998	.9997	.9972	.9849	.9526	±.2741
$\alpha$			Linearno stezanje Linear contraction		.9959	.9898	.9878	.9608	.7868	.9983	.9944	.9494	.9046	.8404	±.6907
$1-(1-\alpha)^{1/2}$			Stežuća površina Contracting area		.9974	.9941	.9932	.9796	.8941	.9988	.9975	.9778	.9569	.9200	±.5590
$1-(1-\alpha)^{1/3}$			Stežući volumen Contracting volume		.9978	.9953	.9946	.9847	.9281	.9990	.9982	.9849	.9711	.9457	±.5012
$-\ln(1-\alpha)$			Prvog reda First order		.9985	.9972	.9970	.9928	.9808	.9992	.9993	.9950	.9915	.9859	±.3487
$(1-\alpha)^{-1}$			Drugog reda Second order		.9998	.9999	.9999	.9988	.9594	.9998	.9992	.9945	.9851	.9626	±.7463
$(1-\alpha)^{-2}$			Trećeg reda Third order		.9997	.9985	.9970	.9786	.9008	1.0000	.9944	.9681	.9412	.9070	±1.7726

\* Reducirajuće vrijeme,  $\tau/\tau_{0.9}$  uporabljeno je u računanjima. The reduced times,  $\tau/\tau_{0.9}$ , were used in calculations.

\*\* Interakcija nukleacijske učestalosti i vremena (za  $p > 4$  rastuća i za  $3 \leq p \leq 4$  opadajuća). Za  $p = 0.63$  jednadžba se može uporabiti za opis bimolekularnih reakcija.  
 Interaction of nucleation frequency and time (for  $p > 4$  increasing and for  $3 \leq p \leq 4$  decreasing). For  $p = 0.63$  equation may be used to describe bimolecular reactions.

Tablica 2 – Vrijednosti  $\alpha_{CAL}$  (izračunate) i  $\alpha_{OB}$  (eksperimentalne), konstante brzine, koeficijenti regresije i standardne devijacije

Table 2 – Values of  $\alpha_{CAL}$  (calculated) and  $\alpha_{OB}$  (observed), rate constants, coefficient of regression and standard deviations

Time/h	$\alpha_{DTA}$	n=2		n=3	
		$\alpha_{OB} = \alpha_{DTA}$	$\alpha_{CAL}$	$\alpha_{OB} = \alpha_{DTA} - \alpha_0$	$\alpha_{CAL}$
0,1250	0,1220	0,1220	0,1088	0,1020	0,1077
0,2500	0,2160	0,2160	0,2095	0,1960	0,1886
0,3000	0,2450	0,2450	0,2475	0,2250	0,2192
0,4000	0,3000	0,3000	0,3163	0,2800	0,2763
0,5000	0,3470	0,3470	0,3516	0,3270	0,3205
0,7000	0,4250	0,4250	0,4182	0,4050	0,4017
0,7500	0,4400	0,4400	0,4339	0,4200	0,4206
0,8000	0,4550	0,4550	0,4494	0,4350	0,4390
0,9000	0,4850	0,4850	0,4792	0,4650	0,4741
1,0000	0,5130	0,5130	0,5076	0,4930	0,5071
1,2000	0,5630	0,5630	0,5604	0,5430	0,5543
1,5000	0,6200	0,6200	0,6294	0,6000	0,5992
2,0000	0,6940	0,6940	0,6992	0,6740	0,6645
4,0000	0,8520	0,8520	0,8458	0,8320	0,8358
8,0000	0,9480	0,9480	0,9497	0,9280	0,9604
16,0000	0,9880	0,9880	0,9891	0,9680	1,0000

n = 2	n = 3
$\alpha_0 = 0,0$	$\alpha_0 = 0,02$
$\tau_0 = 0$	$\tau_0 = 0$
$\tau_{p1} = 0,39$	$\tau_{p1} = 0,39$
$\tau_{p2} = 1,66$	$\tau_{p2} = 1,10$
$k_1 = 1,014$	$k_1 = 0,546$
$k_2 = 0,523$	$k_2 = 0,440$
$k_3 = 0,306$	$k_3 = 0,238$
$\sigma = 0,0075$	$\sigma = 0,0136$

## Određivanje raspodjele veličina zrna – kratak osvrt

### 'COULTER-COUNTER' METODA. COULTEROV PRINCIP

Zrna kojima treba odrediti broj i veličinu suspendirana su u prikladnom elektrolitu. Ona prolaze kroz mali otvor u koji, jedna nasuprot drugoj, strše dvije elektrode. Promjene otpora izazvane prolazom zrna kroz otvor daju naponske impulse kojima su amplitude razmjerne obujmima zrna. Impulsi budu pojačani, raspoređeni po veličini i izbrojani. Iz tako dobivenih podataka određuje se distribucija veličina zrna suspendirane čvrste faze. Tehnika je prvotno uporabljena za brojanje krvnih zrnaca.<sup>61,62</sup>

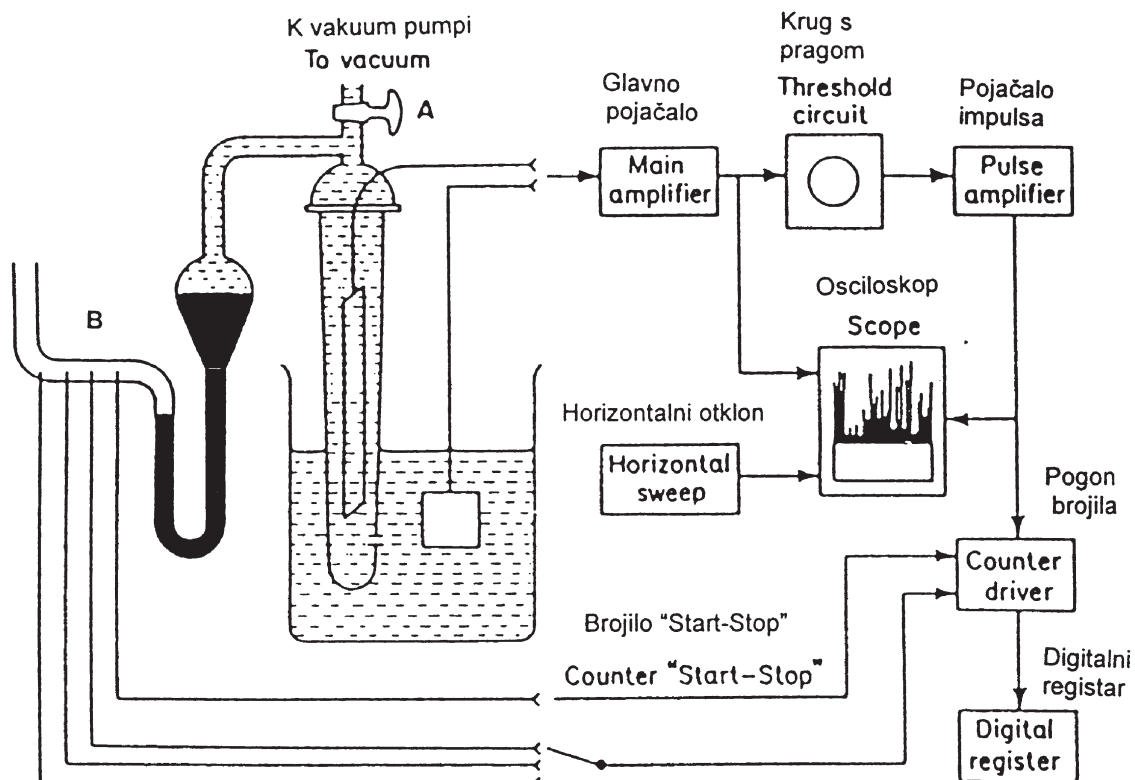
H. E. Kubitschek razvio je modificirane instrumente koji su omogućili mjerenje raspodjele staničnih obujama i brojanje stanica.<sup>63,64</sup> Uskoro su se pojavili instrumenti za brojanje zrna i klasifikaciju njihovih veličina. Metoda se ističe brzinom određivanja i dobrom reproducibilnošću rezultata, pa je uporabljena u mnogim industrijskim granama<sup>65</sup> i prirodnim znanostima.

Radni princip instrumenta tumači slika 6.<sup>66</sup> Kontroliranim vakuumom pokrene se protok elektrolita kroz safirni otvor u staklenu cijev i neizjednačeni živin sifon. Zatvaranjem pipca **A** sustav se odijeli od izvora vakuuma, ali se protok nastavlja zbog balansirajućeg djelovanja živina sifona. Živa u sifonu penje se u cijev **B** i, pomoću sonde za uključivanje i prekidanje odbrojavanja, aktivira brojač. Sonde su postavljene tako da odbrojavanje traje pri protjecanju poznatog obujma elektrolita (0,05 mL, 0,5 mL ili 2,0 mL). Otpor u otvoru nadziru uronjene elektrode. Svako zrno koje prođe kroz otvor mijenja u njemu otpor elektrolita, pa nastaju naponski impulsi, koji budu pojačani, klasificirani po veličini i izbrojani. Pojačani naponski impulsi ulaze u strujni krug s pragom. Visinu praga možemo mijenjati i pratiti na ekranu osciloskopa. Instrument broji sve impulse koji prelaze izabranu razinu praga: brojidba daje broj zrna većih od nekog odredivog obujma, koji je razmjernan položaju praga. Neki instrumenti imaju dva strujna kruga – jedan s višim, drugi s nižim pragom. Takvi instrumenti mjere veličinu zrna između dva određiva obujma, što znači da određuju raspodjelu relativnih frekvencija tih veličina. Nižom odbrojavanja uz različita pojačanja i položaje praga dobivaju se podaci iz kojih se određuje ovisnost frekvencije veličina zrna o njihovu obujmu.

### CENTRIFUGALNE METODE. DISK-CENTRIFUGA

Gravitacijske sedimentacijske metode ne daju raspodjelu veličina zrna manjih od oko 5  $\mu\text{m}$ , zbog vrlo dugih vremena njihova taloženja. Osim toga, uporabljivost sedimentacijskih metoda bitno je ograničena djelovanjem konvekcije, difuzije i Brownova gibanja na rezultate određivanja. Te teškoće možemo smanjiti ubrzavanjem taložnog procesa pomoću centrifuge. Kao u gravitacijskih metoda, pogodna je i tehnika homogene suspenzije i tehnika dvosloja.

Centrifugalne metode mogu biti: 1) diferencijalne ili inkrementne (određuje se brzina kojom se mijenja gustoća ili koncentracija suspenzije u ovisnosti o dubini ili o vremenu); 2) integralne ili kumulativne (mjeri se brzina taloženja suspendiranog materijala). Valja istaknuti da je izračuna-



Slika 6 – Shematski prikaz "Coulter-counter metode"

Fig. 6 – Scheme of "Coulter-counter method"

vanje raspodjele veličina zrna iz podataka dobivenih centrifugalnim postupkom teže od izračunavanja takvih podataka dobivenih pomoću neke od gravitacijskih metoda. Naime, brzine zrna rastu s njihovim udaljenjem od osi rotacije. To znači: brzina zrna ovisi i o njihovom položaju u sedimentacijskoj suspenziji i o njihovoj veličini. Pri gravitacijskom taloženju brzina tonjenja ovisi samo o veličini zrna. Postoje dva načina prevladavanja te teškoće: 1) uporaba centrifuge dugog kraka (tada na sve čestice djeluje približno jednaka centrifugalna sila), 2) primjena tehnike dvosloja (tanak sloj koncentrirane suspenzije dovodi se na površinu sedimentacijske tekućine velike mase, često zване 'spinskim fluidom'). Zbog negativnog utjecaja strujanja na tehniku dvosloja izrađen je postupak triju slojeva i postupak 'tamponske startne linije'. Tehnika dvosloja omogućuje da sva zrna iste veličine imaju isti položaj u centrifugalnom polju, tj. istu brzinu, a time je teorijska obrada podataka pojednostavljena.

Treba napomenuti da za kumulativnu homogenu metodu nije nađeno takvo rješenje koje povezuje količinu istaloženog materijala, količinu njegova neistaloženog dijela i vrijeme sedimentacije. Međutim, moguća su parcijalna rješenja. Da bi svladali taj problem, istraživači nastoje da vrijeme analize bude konstantno, a dopuštaju variranje razine suspenzije u centrifugi.

Najranije primjene centrifugalnog principa bile su modifikacije postojećih laboratorijskih centrifuga. Istraživači su pritom bili suočeni s nekoliko problema. Pokazalo se da su valjkaste cijevi neprikladne: zrna se u njima gibaju radijalno, pa se deponiraju na stijenama. Ovu poteškoću nastojali su otkloniti posebnim oblikom cijevi ili je smanjiti upo-

rabom centrifuga dugog kraka. Suočavali su se i s drugim teškoćama. Na primjer, pri pokretanju i zaustavljanju centrifuge, ako vremena ubrzavanja i usporavanja nisu produžena, djeluju tangencijalne sile koje izazivaju odlaganje zrna na zidovima cijevi. Produženje tih faza analize zahtijeva primjenu korekcijskih faktora. Opaženo je i negativno djelovanje konvekcijskih struja: one izazivaju ponovno miješanje suspenzije, a time i probleme u mjerenju koncentracijskog gradijenta.

Navedeni problemi prevladani su pronalaženjem centrifuga s plitkim zdjelicama i disk-centrifuga. Napomenimo da su disk-centrifuge prvi put predložene 1934.,<sup>67</sup> ali su postale dostupne tek poslije 1965.

Otklanjanju navedenih poteškoća valja pridodati i pojednostavljanje računskog postupka. Da bi pojednostavio računanje, C. E. Marshall<sup>42</sup> uvodi postupak lebdenja suspenzije, koju treba centrifugirati, na stupcu gušće kapljevine. Tada su sva zrna zapravo jednako udaljena od dna centrifugalne cijevi, na koje će se istaložiti pri centrifugiranju. Budući da sva zrna započinju sedimentaciju iz iste točke, talog će sadržavati samo zrna veća od

$$d_m = \sqrt{\frac{18\eta \ln(r_m/r_s)}{(\rho_s - \rho_f)\omega^2 \tau}} \quad (66)$$

gdje je

$\eta$  – koeficijent viskoznosti medija,

$r_m$  – udaljenost mjerne zone od osi vrtnje,



$r_s$  – udaljenost površine tekućine na koju unosimo suspenziju od osi vrtnje,

$\rho_s$  – gustoća čvrste faze,

$\rho_f$  – gustoća kapljevitoz medija,

$\omega$  – kutna brzina rotacije,

$\tau$  – vrijeme.

Nadalje, koncentracija čvrste faze u bilo kojoj točki razmjerna je udjelu zrna (kojima se veličina može izračunati) u izvornoj suspenziji. C. E. Marshall pojednostavio je svoju tehniku i time što je taložnu udaljenost ( $r_m - r_s$ ), gdje je  $r_m$  = udaljenost osi vrtnje od dna cijevi, učinio malom u odnosu na udaljenost  $r_s$  od osi vrtnje, omogućivši tako aproksimaciju o konstantnoj centrifugalnoj sili.

Zanimanje za tehniku dvosloja ponovno je potaknuo K. T. Whitby,<sup>69,70</sup> dok je prvu fotocentrifugu izradio B. H. Kaye.<sup>71,72</sup> Taj je uređaj shematski prikazan na slici 7. Promjene koncentracije unutar suspenzije prate se pomoću snopa svjetlosti i fotoćelije. Najčešće se rabi metoda dvosloja, a izračunavanje raspodjele masa temelji se na teoriji koju je razvio C. R. G. Treasure.<sup>73</sup>

Za određivanje raspodjele veličina zrna organskih boja E. Atherton et al.<sup>74,75</sup> razvili su tzv. JOYCE-LOEBL disk-centrifugu. Primijenili su tehniku 'tamponskog startnog sloja'. Frakcije zrna manjih od određene veličine mjerili su uzimanjem supernatanta pomoću vakuumske sonde nakon unaprijed zadanih vremenskih intervala rotacije. Koncentraciju su određivali kolorimetrijski.

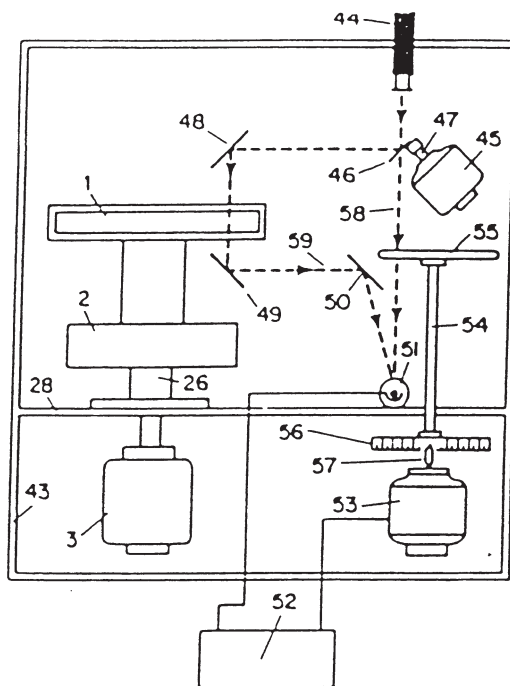
B. Scarlett et al.<sup>76</sup> našli su da se zadovoljavajući rezultati dobivaju kada se, dok je disk u jednolikoj vrtnji, na 10 %-tnu vodenu otopinu sukroze ('spinski fluid') doda 1 mL destilirane vode, a zatim ubrizga vodena disperzija.

J. Beresford je uspoređivao različite tehnike i ustanovio da se negativno djelovanje strujanja može eliminirati samo primjenom metode tamponskog startnog sloja.<sup>77</sup>

F. H. Norton i S. J. Spiel<sup>78</sup> uporabili su postupak centrifugiranja homogene suspenzije, ali s malom visinom sedimentacije u usporedbi s udaljenošću od osi centrifugiranja. Promjene gustoće unutar suspenzije pratili su pomoću hidrometara.

A. E. Jacobsen i W. F. Sullivan<sup>79</sup> te O. Menis et al.<sup>80</sup> uporabili su kumulativnu metodu i grafički postupak što ga je predložio S. Oden.<sup>81</sup> Krivulja kumulativne raspodjele daje ovisnost ukupno istaložene mase  $M(\tau)$  o vremenu  $\tau$ . Povlačenje tangente na krivulju u točki apscise  $\tau$  omogućuje nam određivanje dvaju doprinosa ukupno istaloženoj masi: ordinata točke u kojoj tangenta siječe ordinatnu os (apscisa te točke je  $\tau = 0$ ) odgovara masi zrna  $m$ , dovoljno velikih da nakon vremena  $\tau$  budu istaložena kroz cijelu dubinu suspenzije; iz nagiba tangente na krivulju u točki apscise  $\tau$  izračunamo masu manjih zrna koja su se istaložila samo na manjoj udaljenosti od dna. Ta je masa dana ovim izrazom:

$$\tau \left( \frac{dM}{dt} \right)_{\tau}, \quad (67)$$



Slika 7 – Disk-centrifuga po B. H. Kayeu<sup>72</sup>

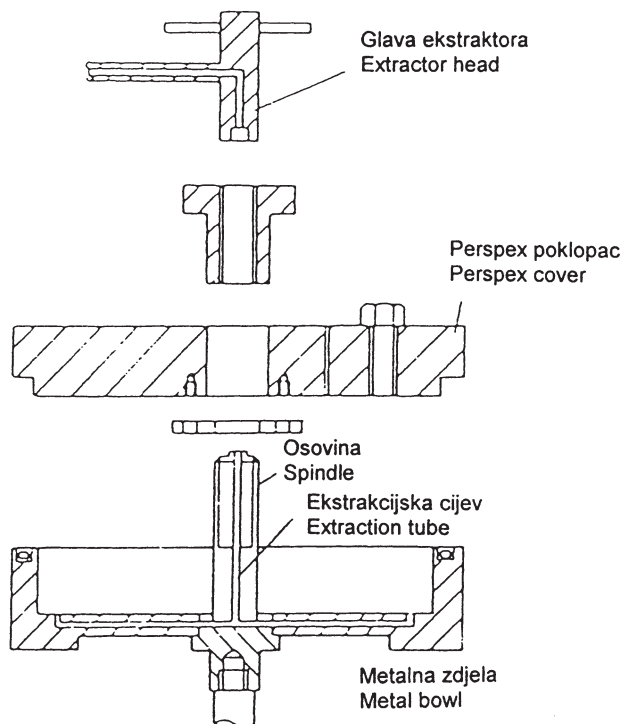
Šuplji spremnik centrifuge, 1, postavljen je na njezin zamašnjak, 2. Izvor svjetlosti, 44, smješten je na vrhu kućišta. Na osovinu 47 sinkronog električnog motora, 45, ekscentrično je pričvršćeno ogledalo, 46. Ogledala 48, 49 i 50 raspoređena su tako da reflektiraju svjetlost na fotoćeliju 51. Izlaz fotoćelije spojen je s a.c. pojačalom, 52. Pojačalo je izvor energije za a.c. servomotor 53. Njegova osovina, 54, nosi prstenast optički klin (fotometrijski prigušivač), 55, i skalu 56, kalibriranu s obzirom na nepomičnu kazaljku 57. Motor 45, stavljen u pogon, vrti krug ogledala, 46, dajući tako isprekidan snop svjetla, 59. Kad su intenziteti svjetlosnih snopova 58 i 59 jednaki, na izlazu fotoćelije nema izmjenične struje. Međutim, kad je, zbog nazočnosti suspenzije, intenzitet snopova prouzročiti će izmjeničnu struju na izlazu fotoćelije 53. Ta će struja omogućiti rotaciju osovine 54 s optičkim klinom 55. Rotirajući, klin će izjednačiti intenzitete.

Fig. 7 – The Kaye disc centrifuge<sup>72</sup>

A hollow centrifuge tank, 1, is mounted on the flywheel, 2. A source of light, 44, is mounted at the top of the container. A synchronous electric motor, 45, has a mirror, 46, eccentrically mounted to its spindle, 47. Mirrors 48, 49 and 50 are arranged so as to reflect light on to a photocell, 51, which have their output connected to an a.c. amplifier, 52. This amplifier can energize an a.c. servomotor, 53, whose spindle, 54, carries an annular optical wedge, 55, lying between the light source, 44, and the photocell, 51, and a scale, 56, calibrated relative to a fixed pointer, 57. Broken lines indicate the alternative paths of the light beam. When the motor, 45, operates, it swings the mirror, 46, round, causing it to reflect the light periodically along path, 59. When the intensities of the light reaching the photocell via the two paths are equal, there is no a.c. output from the photocell. If the intensity along the path, 59, is reduced due to the presence of particles in the light beam, then the intensities are unequal, causing an energizing current to flow from the photocell to, 53, causing, 54, to rotate. As the optical wedge, 55, rotates, it balances out the intensities.

A. K. Gupta izradio je tehniku izvlačenja uzoraka okomito na ravninu rotacije, a promjene koncentracije određivao je gravimetrijski.<sup>82</sup>

Za određivanje mase taloga P. Connor et al.<sup>83</sup> izabrali su povratno  $\beta$ -raspršenje.



Slika 8 – SIMCAR centrifuga  
Fig. 8 – Simcare centrifuge

Radi potpunosti spomenut ćemo i *Simcar*-centrifugu: za uzimanje uzoraka služi tzv. centrifugalna pipeta.<sup>84,85</sup> Centrifuga je prikazana na slici 8. Promjene koncentracije motre se na određenoj dubini ispod površine. Odnos koncentracije i mase zrna koja su manja od određene veličine (tzv. prolaz) definiran je ovom integracijskom jednadžbom:

$$F = \int_0^D \frac{r^2}{r_s^2} dQ, \quad (68)$$

gdje je

$F$  – maseni udjel zrna koja po veličini pripadaju području 0 do  $D$ ;

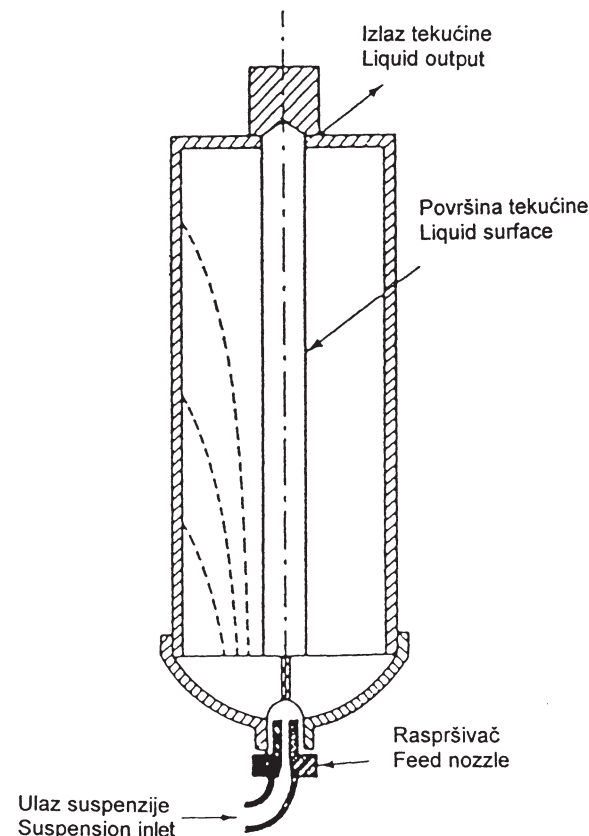
$dQ$  – odnos koncentracije zrna veličine  $D$  na udaljenosti  $r$  nakon vremena  $\tau$  i koncentracije zrna veličine  $D$  u vremenu  $\tau = 0$ .

Budući da ne postoji uporabljivo matematičko rješenje ove jednadžbe, treba variranje centrifugalne sile preko sedimentacijskog razmaka učiniti malim, tj. mora biti  $(r_m - r_s) \ll r_s$ , gdje je  $r_m$  = udaljenost zone uzimanja uzoraka od osi rotacije. Ispunjenje toga zahtjeva uzrok je znatnim teškoćama pri projektiranju centrifuge.

Određivanje veličina zrna premalenih za konvencionalne centrifuge postignuto je razvojem tzv. *supercentrifuga*, kojima je brzina vrtnje 8 do 50 tisuća okretaja u minuti. Na slici 9 prikazan je presjek Hauser-Lynnove centrifuge.<sup>86</sup>

## Zaključak

Mjerenje kinetike interakcija čvrstog i kapljevitoeg reaktanta često je, osobito pri temperaturama iznad 100 °C, poveza-



Slika 9 – Shematski prikaz Hauser-Lynnove centrifuge<sup>86</sup>  
Fig. 9 – Diagrammatic section of the Hauser-Lynn centrifuge<sup>86</sup>

no sa znatnim teškoćama. Naime, reaktante treba pomiješati tek u trenutku kad je uspostavljena željena konstantna temperatura. Taj problem nije uvijek prisutan. Na primjer, aluminijev hidroksid i acetilaceton ne reagiraju pri temperaturama između 100 °C i vrelišta acetilacetona, jer interakcija započne tek nakon dodatka male količine koncentrirane solne kiseline, potrebne za protoniranje gibsit. Ipak, unošenje kiseline u reakcijsku posudu u kojoj je tlak povišen zahtijeva sofisticaciju reaktora.

Miješanje reakcijske smjese mora biti djelotvorno i u svim pokusima jednako. Kad zbog stvaranja sloja produkta ili međuprodukta na površini čvrstog reaktanta, bude prekinut izravan dodir reaktanata, održavanje tvorbe produkta zahtijeva znatnu pokretljivost zrna čvrstog reaktanta, a brzine su često kontrolirane difuzijom kapljevitoeg reaktanta kroz spomenutu barijeru. Takve su reakcije izrazito usporavajuće jer je nukleacija trenutačna, pa je brzina tvorbe produkta određena difuzijom kroz sloj produkta ili povećanjem debljine međuprodukta.

Mjerenje odmaklosti reakcije i primjena ovdje navedenih jednadžbi može se pojednostaviti pripremljanjem uniformnog, monodisperznog čvrstog reaktanta, ali to nije uvijek moguće. Na primjer, pripremljanje monodisperznog bemita  $\gamma$ -AlOOH nije moguće.

Na kinetička mjerenja znatno utječu promjena temperature, iscrpak reakcije, fazni prijelazi, cijepanje zrna inducirano naprezanjem itd. Stoga za formuliranje reakcijskih mehanizama katkad nije dovoljna kinetička evidencija, nego je potrebna potpora drugih relevantnih informacija, poput,

na primjer, razvojem mikroanalitičkih instrumenata omogućene kemijske analize zrna u blizini reakcijske međuplohe. Uz to, autori ovog pregleda uočili su da je za ispravno formuliranje mehanizma neke interakcije čvrstog i kapljevitog reaktanta potrebno iskustvo stečeno na različitim reakcijskim sustavima.

Na kraju treba napomenuti da su izvršena kinetička mjerenja nekih pogodnih sustava, ali još uvijek postoji mogućnost razvoja tog područja jer se može reći da ono ni izdaleka nije istraženo.

### Popis simbola List of simbols

- $\alpha$  – stupanj odmaklosti reakcije  
– degree of progress of reaction
- $\tau$  – vrijeme, s  
– time
- $c_0$  – početna koncentracija, mol dm<sup>-3</sup>  
– initial concentration
- $c_\tau$  – koncentracija u vremenu  $\tau$ , mol dm<sup>-3</sup>  
– concentration at time
- $c_g$  – granična koncentracija, mol dm<sup>-3</sup>  
– limit concentration
- $n$  – množina, mol  
– amount of substance
- $A$  – površina, m<sup>2</sup>  
– area
- $K$  – konstanta, m s<sup>-1</sup>  
– constant
- $D$  – difuzijski koeficijent, m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>  
– diffusion coefficient
- $d$  – promjer, m  
– diameter
- $x$  – udaljenost od granice faza, m  
– distance from phase-boundary
- $\delta$  – debljina sloja, m  
– thickness of layer
- $j$  – gustoća molarog protoka, mol s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>  
– flux, mol s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>
- $k_c$  – konstanta brzine reakcije, s<sup>-1</sup>  
– rate constant
- $R_0$  – radius zrna, m  
– radius of grain
- $r$  – polumjer, m  
– radius
- $m_0$  – početna masa, kg  
– initial mass
- $m_\tau$  – masa nakon vremena  $\tau$ , kg  
– mass after time
- $m_g$  – granična masa, kg  
– limit mass
- $N$  – ukupna površina, m<sup>2</sup>  
– total area
- $w_i$  – maseni udjel čestice polumjera  $R_i$   
– mass fraction of particle of radius  $R_i$

- $\kappa$  – konstanta  
– constant
- $\eta_l$  – otpor kemijskoj reakciji, s m<sup>-3</sup>  
– resistance to chemical reaction
- $\eta_D$  – otpor difuziji, s m<sup>-3</sup>  
– resistance to diffusion
- $M$  – molarna masa, g mol<sup>-1</sup>  
– molar mass
- $\rho$  – gustoća, kg m<sup>-3</sup>  
– density

### Literatura References

1. A. Janeković, H. Iveković, *Trav. Acad. Youg. Sci. Arts No.13* (1976) pp.379-89.
2. H. Iveković, A. Janeković, M. Tudja, *Proc. ICSOBA (4th Congress), Athens, Vol. 3* (1978) pp 139–53.
3. A. Janeković, H. Iveković, M. Tudja, *Proc. ICSOBA (4th Congress), Athens, Vol. 4* (1978) pp. 88–94.
4. A. Janeković, M. Pribanić, H. Iveković, *Croat. Chem. Acta* **52** (1979) 25.
5. H. Iveković A. Janeković, *Proc. ICSOBA-AIM Conference, Cagliari, 1979*, 141-3.
6. A. Bezjak, V. Alujević, *Cem. Concr. Res.* **11** (1981) 19.
7. V. Alujević, A. Bezjak, *Cem. Concr. Res.* **13** (1982) 34.
8. A. Bezjak, V. Runje, *Cem. Concr. Res.* **13** (1983) 186.
9. A. Bezjak, *Cem. Concr. Res.* **13** (1983) 305.
10. I. Jelić, A. Bezjak, M. Bujan, *Cem. Concr. Res.* **8** (1978) 173.
11. A. Bezjak, I. Jelenić, *Cem. Concr. Res.* **10** (1980) 553.
12. I. Jelenić-Bezjak, *Kinetics of hydration of cement phases, u S.M. Choesh (ur.), Advance in cement technology, Pergamon Press, Oxford / New York, 1983, str. 397–440.*
13. G. W. Brindley, J. H. Sharp, B. N. Narahari Achar, *Thermal Analysis, Mac Millan, London, (1965), p.180.*
14. G. W. Brindley, J. H. Sharp, B. N. Narahari Achar, *Proceedings of the International Clay Conference, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 1* (1966) 67–73.
15. J. H. Sharp, G. W. Brindley, B. N. Narahari Achar, *J. Am. Ceram. Soc.* **49** (1966) 379.
16. G. W. Brindley, J. H. Sharp, B. N. Narahari Achar, *NASA Accession No. N66-14934, Rept. No. AD 621836, 1965, 87–93.*
17. W. Gomes, *Nature* **192** (1961) 865.
18. J. Šesták, G. Berggren, *Thermochim. Acta* **3** (1971) 1–12.
19. E. Koch, *Non-Isothermal Reaction Analysis, Academic Press, London / New York / San Francisco, 1977, 607 pp.*
20. W. E. Brown, D. Dollimore, and A.K. Galwey, *Chapter I. Introduction, pp.1-15. Chapter II. Experimental, pp.17–39. Chapter III. Theory of Solid State Reaction Kinetics, pp.41–113. u Reactions in the Solid State, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam / Oxford / New York, 1980.*
21. W. Jander, *Z. anorg. allg. Chem.* **163** (1927) 1.
22. J. Hume, J. Colvin, *Phil. Mag.* **8** (1929) 589.
23. W. E. Garner, Herbert R. Hailes, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A139** (1933) 576.
24. G. Valensi, *Compt. rend.* **201** (1935) 523; 602.
25. G. Valensi, *Compt. rend.* **202** (1936) 309; 414.
26. W. A. Johnson and R. F. Mehl, *Am.Inst. Mining Met.Engrs., Inst. Metals Div.,Tech.Pub.No.1089, 1939, 27 pp.*

27. M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **7** (1939) 1103.
28. M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **8** (1940) 212.
29. K. L. Mampel, *Z. physik. Chem.* **A187** (1940) 43; 235.
30. E. G. Prout, *Frederick C. Tompkins*, *Trans. Faraday Soc.* **40** (1944) 488.
31. E. G. Prout, *Frederick C. Tompkins*, *Trans. Faraday Soc.* **42** (1946) 468.
32. E. G. Prout, *Frederick C. Tompkins*, *Trans. Faraday Soc.* **43** (1947) 148.
33. B. V. Erofeev, *Compt. rend. acad. sci. (U.S.S.R.)* **52** (1946) 511.
34. B. V. Erofeev, *Zhur. Fiz. Khim.* **29** (1955) 1136.
35. B. V. Erofeev, *Vesti Akad. Navuk Beloruss.S.S.R., Ser. Fiz.-Tekh. Navuk* **1** (1956) 141.
36. B. V. Erofeev, *Sbornik Nauch. Rabot, Akad. Nauk Beloruss. S.S.R., Inst. Khim.* **5** (1956) 13.
37. B. V. Erofeev, *Zhur. Fiz. Khim.* **31** (1957) 505.
38. B. V. Erofeev, N. D. Sokolova, *Tables for Calculation of Topokinetic Equations  $a = 1 - \exp(-k\tau^n)$  [Tablitsy dlya Raschetov po Topokineticeskomu Uravneniyu  $a = 1 - \exp(-k\tau^n)$ ], Izd. Akad. Nauk Beloruss.S.S.R., Minsk, 1963, 131 pp.*
39. A. M. Ginstling, B. I. Brounshtein, *J. Applied Chem. (U.S.S.R.)* **23** (1950) 1327.
40. Ya. S. Rubinschik, M. M. Pavlyuchenko, I. A. Tsybul'ko, V. G. Leitsina, *Zhur. Neorgan. Chim.* **10** (1965) 1663.
41. E. A. Prodan and M. M. Pavlyuchenko, *Inst. Obshch. i Neorgan. Khim. Akad. Nauk Beloruss.S.S.R.* 1965, pp. 20–43.
42. M. M. Pavlyuchenko, E. A. Prodan, *Heterogeneous Chemical Reactions (Geterogennye Khimicheskie Reaktsii)*, Nauka i Tekhnika, Minsk, 1970, pp. 208.
43. P. P. Budnikov, A. M. Ginstling, *Uspekhi Khimii* **23** (1954) 491.
44. P. P. Budnikov, M. A. Matveev (ur.), *Vses.-Khim. Obshchestvo im D.I. Mendeleeva, Moscow*, 1963, pp. 382.
45. B. Delmon, *Technip, Paris*, 1969, pp. 695.
46. V. Šatava, *Stat.Nakl.Tech.Lit., Prague*, 1965, pp. 407.
47. W. E. Brown, D. Dollimore, A. K. Galwey, u C.H. Bamford & C.F.H. Trippes (ur.) *Comprehensive Chemical Kinetics Vol. 22*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam / Oxford / New York, 1980, pp. 340.
48. Z. Chvoj, J. Šesták, A. Tríska (ur.), *Studies in Modern Thermodynamics, Vol.10*, Elsevier, Amsterdam / Oxford / New York / Tokyo, 1991.
49. G. F. Hüttig, *Monatsch (TH Graz)*, **85** (1954) 98.
50. G. F. Hüttig, *Monatsch (TH Graz)*, **85** (1954) 365.
51. P. W. M. Jacobs, F.C. Tompkins, u W. E. Garner (ur.), *Chemistry of the Solid State*, Academic Press, New York, 1955, pp. 184–212, p.187.
52. D. A. Young, *The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics, Topic 21: Solid and Surface Kinetics, Vol.1*, Pergamon, New York, 1966.
53. V. Šatava, F. Škvara, *J. Amer. Ceram. Soc.* **52** (1969) 591.
54. P. G. Shewmon, *Diffusion in Solids*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1963, 203 pp.
55. P. P. Budnikov, A. M. Ginstling, *Principles of Solid State Chemistry*, Gordon and Breach, New York, 1968. *Principles of Solid State Chemistry, Reactions in Solids*, Maclaren, London, 1968, pp. 454.
56. D. A. Frank-Kamenetskii, *Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics*, Plenum, New York, 1969, pp. 574.
57. E. G. Prout, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **7** (1958) 368.
58. M. M. Pavlyuchenko, *Zhur. Fiz. Khim.* **28** (1954) 2042.
59. R. E. Carter, *J. Chem. Phys.* **34** (1961) 2010.
60. H. L. Frisch, F. C. Collins, *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 2158.
61. W. H. Coulter, *Proceedings of the National Electronic Conference* **12** (1956) 1034.
62. B. B. Morgan, *Research (London)* **10** (1957) 271.
63. H. E. Kubitschek, *Nature* **182** (1958) 234.
64. H. E. Kubitschek, *Research (London)* **13** (1960) 128.
65. *Coulter Industrial Bibliography*, Coulter Electronics (Ltd.)
66. T. Allen, *Particle Size Measurement*, 2<sup>nd</sup> ed., Chapman & Hall, London, 1977, pp. 302.
67. J. G. Steele, R. Bradfield, *Am. Soil. Survey. Assoc., Rept. 14th Ann. Meeting, Bull.* **15** (1934) 88.
68. C. E. Marshall, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A126** (1930) 427.
69. K. T. Whitby, *J. Air Pollution Control Assoc.* **5** (1955) 120.
70. K. T. Whitby, *Heating, Piping, Air Conditioning*, **61** (1955) 449.
71. M. J. Groves, Brian H. Kaye, B. Scarlett, *Brit. Chem. Eng.* **9** (1964) 742.
72. B. H. Kaye, *British Patent No.895, 222*, 1962.
73. C. R. G. Treasure, *Whiting and Industrial Powders Research Council, Welwyn, Tech. Paper* 1964, No.50.
74. E. Atherton, A.C. Cooper, *British Patent No.983,760*, 1962.
75. E. Atherton, A. C. Cooper, M. R. Fox, *J. Soc. Dyers Colourists* **26** (1962) 62.
76. B. Scarlett, M. Rippon, P. J. Lloyd, *Proc. Conf. Loughborough Univ. Technol., Eng., 1966; Particle Size Analysis (1967)*, pp. 242–57.
77. J. Beresford, *J. Oil Colour Chem. Assoc.* **50** (1967) 594.
78. F. H. Norton, S. J. Speil, *J. Amer. Ceram. Soc.* **21** (1938) 89.
79. A. E. Jacobsen, W. F. Sullivan, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **18** (1946) 360.
80. C. M. Boyd, H. P. House, O. Menis, *U. S. Energy Comm. TID-7568*, 1958, (Pt.3), 56–66.
81. S. Oden, *Colloid Chemistry, Chemical Catalog*, New York, 1926, pp. 861–909.
82. A. K. Gupta, *J. Appl. Chem. (London)* **9** (1959) 487.
83. P. Connor, W. H. Hardwick, B. J. Laundry, *J. Appl. Chem. (London)* **8** (1958) 716.
84. E. A. Hauser, C. E. Read, *Nature* **138** (1936) 975.
85. G. N. Vaughan, R. W. Ford, H. W. H. West, *Proc. B. Ceram. Soc.* **13** (1969) 47.
86. E. A. Hauser, J. E. Lynn, *Ind. Eng. Chem.* **32** (1940) 659.
87. J. Dolinšek, X. Idrizi, A. Janeković, Ž. Mrak, D. Pavišić-Strahe, M. Tudja, D. Vuina, *Kinetic and mechanism of interaction between aluminium  $\alpha$ -hydroxide and 2,4-pentanedione (rad predan u tisak).*



## SUMMARY

**Mechanisms of Reactions of Solid and Liquid Reactant***X. Idrizi, A. Janeković, Ž. Mrak, D. Pavišić-Strache, and D. Vuina*

This review presents types of heterogeneous reactions. There are phase-boundary controlled processes reactions, reactions controlled by nucleation, processes governed by nucleation followed by the bulk growth of nuclei, processes controlled by nucleation followed by the linear growth of nuclei and diffusion-controlled reactions.

The classification of mechanisms of reactions is presented (Fig. 1).

There are:

Independent reactions(**U**): both processes begin from two different starting substances – **A<sub>1</sub>** and **A<sub>2</sub>**. Since rate of reactions depends only on concentration of starting substance, processes are mutually independent even when they give the same final product.

Competition reactions(**P**): both of reactions run from one starting substance, and each reduces the rate of the other.

Consecutive reactions(**F**): reactions run consecutively one after the other. Primary formed intermediate goes to the product of reaction. The occurrence of the first reaction is condition for the beginning of the second reaction.

Opposite reactions(**G**): reactions occur one after the other, but primarily formed product again goes to the starting substance.

Autocatalytic reactions(**1a**): presence of the final product is condition for their occurrence. For the exact treatment of kinetics measurements, autocatalytic step is a necessary separation in two processes:



Mechanisms **U**, **P**, **F** i **1a** are irreversible. Type **G** is balance by isothermal experiment. Under non-isothermal conditions behaviour of reaction system responds either to individual reaction or consecutive reactions with opposite symbol.

Theory of interactions of liquid and polydispersive solid reactant with equations and figures is presented.

In the reaction of liquid reactant and solid substance in which particles are regularly small sphere of the same diameter (monodisperse powder) three processes are possible:

1. a) interaction of solvent and solid phase,  
b) interaction of solid phase and substance dissolved in some solvent,
2. diffusion of ions or molecules: a) from solid phase to solution,  
b) from solution to solid phase,
3. diffusion through the formed solid layer (wrapper of particle), which is usual of gel nature, and diffusion is possible.

When (in case 1a) both phases are quiet, on boundary of the solid-liquid is limiting-concentration formed, i.e. saturated concentration which decreases with distance from boundary of phases, fig. 2.

In solution, regardless of distance from the boundary layer, constant concentration is not established. In this case Fick's second law is holding. Gradient of concentration is changing continuously. At fig. 2 dependence of concentration on distance from boundary of phases after time  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  and  $\tau_3$  is shown.

By mixing the reaction mixture, situation is fundamentally different: in narrow area around grain, gradient of concentration is formed, while in solution (matrix) concentration is the same throughout, although it is changing with time, fig. 3.

It is denoted with  $c_\tau$ , and is determined by kinetic experiments. When limiting concentration is attained,  $c_g$ , which depends on temperature, reaction is stopped.

In case 1b we study the reaction between solid phase and reactant dissolved in solvent.

Initial concentration,  $c_0$ , decreases with time, and after time  $\tau$  obtains value  $c_\tau$ . In narrow layer around grain concentration decreases when one approaches the surface of the grain.

At boundary phases, limiting concentration,  $c_g$ , is established. Two boundary cases are possible (fig.4).

If diffusion is very rapid i.e. if interaction at boundary phases is very slow, then  $c_g = c_\tau$ (I). If reaction is very rapid, and dissolved reactant is quickly consumed, diffusion of molecules of reactant through solution is slow compared with the rate of reaction, and  $c_g = 0$  (II).

For cases 1a and 1b is valid:

$$-\frac{dn}{d\tau} = K \cdot A \cdot \frac{dc}{dx}. \quad (1)$$

Eq. 1 shows that in a layer at the surface of solid phase the change of the amount of substance in unit of time (this may be considered as a reaction rate) is proportional to the change of concentration with distance from the phase boundary,  $dc/dx$ , area of particle,  $A$ , and constant  $K$ , which depends on process which is decisive for the rate of reaction.

In the case of diffusion, constant is named diffusion coefficient and is denoted with  $D$  (Fick's first law).

Next equation shows the law of linear kinetic:

$$\left[ \frac{1}{K_1} + \frac{\delta}{D} \right] \cdot R_0 \cdot \left[ 1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} \right] = k_c \cdot \tau.$$

First factor at the left side of equation often is denoted with  $1/K_s$ . Since  $K_s$  is constant, when law of linear kinetic is valid, interaction is not different from diffusion. Kinetic measurements give straightline which must start from starting point, fig. 5.

The common rate equations in kinetic analysis of isothermal heterogeneous reactions considering the types of these reactions are also presented.

There are phase-boundary controlled processes reactions (eq. 45 to 47), reactions controlled by nucleation (eq. 48,49), processes governed by nucleation followed by the bulk growth of nuclei (eq. 50 to 54), processes controlled by nucleation followed by the linear growth of nuclei (eq. 55 to 57) and diffusion-controlled reactions (eq. 58 to 62). For some reaction is competent order of reaction (eq. 63 to 65). The end of this review contains a short description of methods for determination of particle size distribution.

Coulter-Counter method for determination of particle size distribution is shown on Fig. 6.

Since this area of investigation is very demanding, knowledge of the types of heterogeneous reactions and their mechanisms as well as theoretical principles which explain interaction of solid-liquid at any case, facilitates understanding and possible solution for a problem of complex area just as it is the kinetic reaction.

*Faculty of Pharmacy and Biochemistry, Department of Chemistry,  
University of Zagreb, 10000 Zagreb, A. Kovačića 1, Croatia*

*Received February 22, 2002  
Accepted October 4, 2002*