

VYPOVÍDACÍ SCHOPNOST DIAGRAMŮ POTENCIÁL – pH A SPECIACE IONTŮ

TOMÁŠ LOUČKA a PAVEL JANOŠ

Katedra technických věd, Fakulta životního prostředí,
Univerzita J. E. Purkyně, Králova výšina 7, 400 96 Ústí
nad Labem
tomas.loucka@ujep.cz

Došlo 29.3.12, přepracováno 21.2.13, přijato 15.3.13.

Klíčová slova: diagramy potenciál – pH, speciace iontů,
komplexace iontů, adsorpce iontů

Obsah

1. Úvod
2. Konstrukce diagramu E – pH pro systém Zn – H₂O
3. Závislost koncentrace jednotlivých iontů Zn a koncentrace vyloučené sraženiny na pH
4. Vliv přítomnosti jiných látek v roztoku
5. Závěr

1. Úvod

Diagramy potenciál – pH (dále jen diagramy E – pH) začaly být používány přibližně v polovině minulého století a jejich cílem bylo posouzení korozních vlastností jednotlivých kovů^{1,2}. Často bývají označovány jako Pourbaixovy diagramy. Vymežují oblasti:

- koroze kovů, tedy oblasti, kde se kovy rozpouští,
- pasivace kovů, kde se kovy pokrývají ochrannou vrstvou (např. oxidu kovu),
- oblastí imunity, což je oblast, kde kov je stabilní a nepodléhá žádné reakci.

Diagramy E – pH se získávaly a získávají výhradně výpočtem, ojedinele^{2,7} byly porovnávány s experimentálními výsledky. Vycházejí z termodynamických dat a tím je i určena jejich vypovídací schopnost. Mohou pracovat pouze s chemickými látkami, pro které jsou termodynamická data dostupná a nevypovídají nic o rychlosti průběhu reakcí (např. o rychlosti koroze), nevypovídají rovněž o kvalitě pasivních vrstev resp. o tom, jak pasivní vrstva kov chrání před dalším rozpouštěním. Zpočátku byly sestavovány diagramy pro systém kov – H₂O pouze s použitím termodynamických dat běžných iontů – např. u Zn byly uvažovány pouze ionty Zn²⁺, HZnO₂⁻ (správněji [Zn(OH)₃]⁻) a ZnO₂²⁻ (správněji [Zn(OH)₄]²⁻). Postupně s rozšiřováním znalostí a údajů o iontech v roztocích byly

uvažovány i další ionty kovu (zejména komplexní) a případně i další ionty přítomné ve vodě (např. chloridové anionty)².

Původní diagramy E – pH byly konstruovány pro „trojrozměrné sloučeniny“, později se objevily i práce, které uvažovaly přítomnost adsorbovaných látek³. Práce zachycovaly chemisorpci síry na platině³ a železe⁴, a chemisorpci kyslíku a síry na niklu⁵. Při výpočtech byl uvažován povrch rovnoměrně homogenní, na kterém chemisorpce probíhá podle Langmuirovy isotermy. Později byla publikována práce⁶ uvažující i chemisorpci vodíku na Pt, Ir a Rh, přičemž byl uvažován povrch rovnoměrně nehomogenní a diagram E – pH pro systém Pt – S – H₂O (cit.⁷), který zachycoval současnou chemisorpci vodíku a síry na platině s povrchem rovnoměrně nehomogenním.

Je zřejmé, že diagramy E – pH jsou užitečným nástrojem, který poskytuje cenné informace o vztazích mezi pevnými fázemi a složením elektrolytu, je však třeba upozornit, že v některých případech mohou být informace plynoucí z těchto diagramů neúplné či zkreslené. Cílem této práce je demonstrovat některé typické problémy na modelovém příkladu systému Zn – H₂O.

2. Konstrukce diagramu E – pH pro systém Zn – H₂O

Jako příklad diagramu E – pH je dále uveden jeden z nejjednodušších, a to diagram pro systém Zn – H₂O. Diagram byl sestaven s použitím termodynamických dat shrnutých v tab. I.

Při konstrukci diagramu E – pH (cit.^{1,2,10}) se uvažují všechny kombinace reakcí všech uvažovaných chemických látek, včetně H₂O, iontů H⁺ a případně OH⁻. Chemické reakce se přitom rozdělí na reakce závislé pouze na pH, reakce závislé pouze na potenciálu a na reakce závislé na pH i na potenciálu. Reakce závislé pouze na pH jsou reakce, kdy nedochází ke změně oxidačního stupně mezi reagujícími sloučeninami vybraného kovu. V uvedeném příkladu se jedná o reakce mezi ionty Zn²⁺, [Zn(OH)]⁺, [Zn(OH)₃]⁻, [Zn(OH)₄]²⁻ a [Zn₂(OH)]³⁺ a reakce těchto iontů s vybranou modifikací Zn(OH)₂ nebo ZnO. Principiálně na diagramu E – pH nemůže být znázorněn přechod

Tabulka I
Gibbsova energie vody a sloučenin Zn při 25 °C

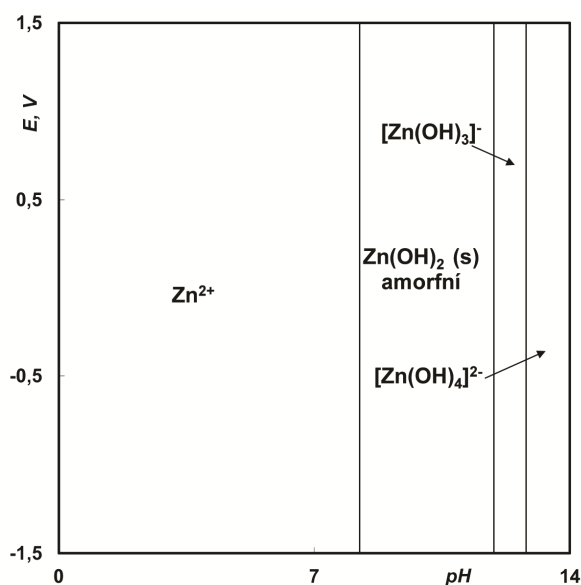
Látka	ΔG°_{298} [kJ mol ⁻¹]	Lit.
Zn ²⁺	-147,21	8, 9
Zn(OH) ₂ amorfní	-550,40	9
[Zn(OH)] ⁺	-333,05	9
[Zn(OH) ₃] ⁻	-696,74	9
[Zn(OH) ₄] ²⁻	-860,89	9
[Zn ₂ (OH)] ³⁺	-480,26	9
H ₂ O	-237,19	8, 9

mezi různými modifikacemi těže chemické látky, protože se jedná o reakce nezávislé jak na potenciálu, tak na pH.

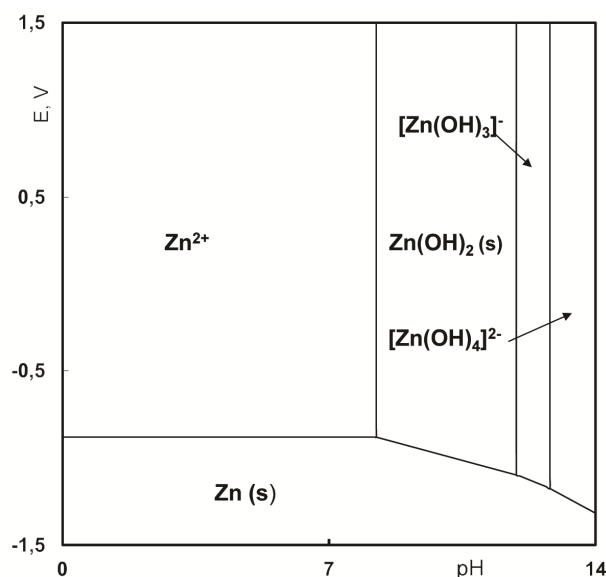
Při výpočtu rovnováh mezi ionty Zn^{2+} , $[\text{Zn}(\text{OH})]^{+}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^{-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ a $[\text{Zn}_2(\text{OH})]^{3+}$ se vypočítá rovnovážná hodnota pH pro každou dvojici iontů, při které je koncentrace obou iontů stejná resp. rovna zvolené hodnotě. Při výpočtu rovnováhy mezi vybraným iontem a zvolenou modifikací hydroxidu zinečnatého se vypočítá hodnota rovnovážného pH, kdy hydroxid zinečnatý je v rovnováze s vybraným iontem o zvolené koncentraci. Pro uvedený příklad systému $\text{Zn} - \text{H}_2\text{O}$ byla zvolena hodnota koncentrace iontů $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, vybranou modifikací byl amorfni $\text{Zn}(\text{OH})_2$. V rozsahu hodnot pH od 0 do 14 byly vypočteny oblasti, v kterých převládají koncentrace jednotlivých iontů a oblast, v které dochází ke srážení amorfniho $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Vypočtené hodnoty jednotlivých rovnováh pro všechny reakce závislé pouze na pH jsou znázorněny na obr. 1.

Z obr. 1 je patrné, že při hodnotě pH 8,24 je amorfni hydroxid zinečnatý v rovnováze s ionty Zn^{2+} o koncentraci 10^{-4} M , při hodnotě 11,92 je amorfni hydroxid zinečnatý v rovnováze s ionty $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^{-}$ o koncentraci 10^{-4} M a při hodnotě pH 12,8 jsou koncentrace iontů $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^{-}$ a $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ stejné.

Z uvedeného postupu je zřejmé, že v oblastech, kde nedochází ke srážení amorfniho hydroxidu zinečnatého, uvedené ionty převládají, nejsou však ionty jedinými. Některé ionty zinku ($[\text{Zn}(\text{OH})]^{+}$ a $[\text{Zn}_2(\text{OH})]^{3+}$) v rozsahu pH od 0 do 14 v roztoku nepřevládají, neznamená to však, že se v roztoku nevyskytují. Z obr. 1 rovněž není zřejmé, které ionty v roztoku převládají v případě, že dochází ke



Obr. 1. Znázornění dílčího diagramu E – pH pro systém $\text{Zn} - \text{H}_2\text{O}$, který uvažuje pouze reakce závislé jen na pH. Znázorněny jsou oblasti, v kterých převládají uvedené ionty a oblast, ve které dochází ke srážení amorfniho $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Vypočteno pro celkovou koncentraci iontů Zn $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.



Obr. 2. Výsledný diagram E – pH pro systém $\text{Zn} - \text{H}_2\text{O}$ pro 25°C . Koncentrace rozpuštěných látek $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

srážení hydroxidu zinečnatého, ani jaké množství hydroxidu zinečnatého se vysráží.

Dalším krokem při sestavování diagramu E – pH je doplnění diagramu o reakce závislé na potenciálu a o reakce závislé na potenciálu i pH. V daném případě systému $\text{Zn} - \text{H}_2\text{O}$ se jedná o chemické reakce popisující rovnováhu mezi Zn a Zn^{2+} , Zn a $\text{Zn}(\text{OH})_2$, Zn a $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^{-}$ a rovnováhu mezi Zn a $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Při výpočtu konkrétní rovnováhy se vždy dosazuje zvolená koncentrace iontů ($10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$). Výsledný diagram je znázorněn na obr. 2.

Uvedený diagram E – pH (obr. 2) uvádí oblast stability pro kovový zinek, oblast pasivace tj. oblast stability pevné fáze ve formě amorfniho $\text{Zn}(\text{OH})_2$ a oblasti, ve kterých jsou stabilní ionty zinku. Diagram lze spočítat i pro jiné krystalické modifikace $\text{Zn}(\text{OH})_2$, případně i pro ZnO . Diagramy však nebudou příliš odlišné od diagramu pro amorfni hydroxid zinečnatý.

Vypovídací schopnost všech diagramů E – pH je omezena tím, že nezahrnuje veličinu koncentrace. Kromě volby teploty je tudíž nezbytné zvolit i koncentraci (resp. aktivitu) iontů vznikajících při rozpouštění kovu nebo ochranné pasivní vrstvy. V diagramu E – pH na obr. 2 byla pro hranici rozpouštění zinku a amorfniho $\text{Zn}(\text{OH})_2$ zvolena hodnota koncentrace rozpuštěných látek $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Jak však vyplývá z postupu sestavování diagramu, je rovnováha mezi pevnou fází a rozpuštěnými ionty vždy spočtena jako rovnováha mezi pevnou fází a převládajícími ionty v roztoku.

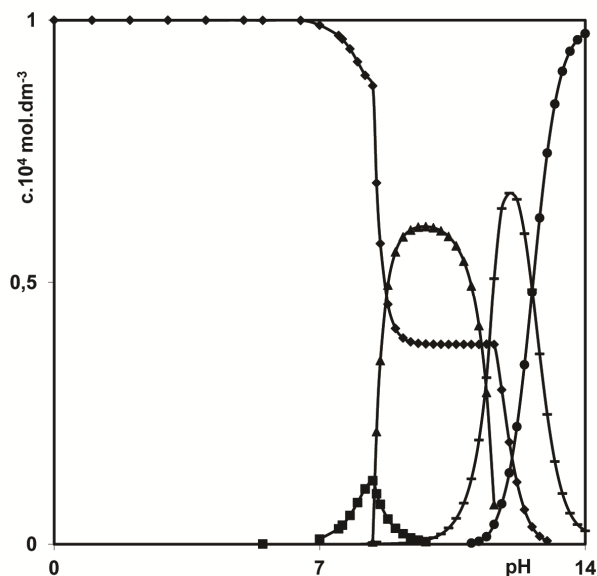
3. Závislost koncentrace jednotlivých iontů Zn a koncentrace vyloučené sraženiny na pH

O skutečném rozložení obsahu jednotlivých iontů zinku (speciálně iontů Zn) vypovídá výpočet jejich koncen-

trací v závislosti na pH. K výpočtu byl použit program MINTEQA2 (cit.⁹). Byla použita termodynamická data uvedená v tab. I, stejná jako pro výpočet diagramu E – pH pro systém Zn – H₂O. Použitý program MINTEQA2 při výpočtu uvažuje všechny rovnováhy mezi jednotlivými ionty zinku včetně rovnováhy těchto iontů s amorfním hydroxidem zinečnatým. Výpočet byl proveden pro celkovou koncentraci iontů zinku 10⁻⁴ mol dm⁻³. Výsledné rozložení koncentrací je uvedeno na obr. 3.

Z obr. 3 vyplývá při srovnání s diagramem E – pH několik skutečností:

- Sraženina amorfního Zn(OH)₂ je stabilní mezi hodnotami pH 8,4 až 11,6, zatímco podle diagramu E – pH je stabilní mezi hodnotami 8,24 až 11,92. U diagramu E – pH byla hodnota pH 8,24 vypočtena z rovnováhy mezi ionty Zn²⁺ (koncentrace 10⁻⁴ mol dm⁻³) a nerozpuštěnou fází amorfního Zn(OH)₂, hodnota pH 11,92 z rovnováhy mezi Zn(OH)₂ (s) a ionty [Zn(OH)₃]⁻ (koncentrace 10⁻⁴ mol dm⁻³). Z obr. 3 je však zřejmé, že při pH 8,24 je koncentrace iontů Zn²⁺ nižší než 10⁻⁴ mol dm⁻³, při pH 11,92 je rovněž koncentrace iontů [Zn(OH)₃]⁻ podstatně nižší než 10⁻⁴ mol dm⁻³. Na obr. 3 je oblast stability amorfního Zn(OH)₂ počítána jako rovnováha mezi amorfním Zn(OH)₂ a všemi uvažovanými ionty Zn.
- Ionty [Zn(OH)]⁺ se vyskytují v roztoku v koncentracích převyšujících několik procent z celkového množství Zn pouze v úzkém rozmezí pH od cca 7 až 9. Maximálně však jejich koncentrace dosáhne hodnoty 12,08 % z celkového množství Zn. V souladu s tím se na diagramu E – pH nevyskytuje oblast, kde ionty [Zn(OH)]⁺ převládají.



Obr. 3. Závislost koncentrace jednotlivých iontů zinku a sraženiny amorfního Zn(OH)₂ na pH při celkové koncentraci Zn 10⁻⁴ mol dm⁻³. ♦ ionty Zn²⁺, ■ ionty Zn(OH)⁺, ▲ amorfní Zn(OH)₂, – ionty [Zn(OH)₃]⁻, ● ionty [Zn(OH)₄]²⁻

- Ionty [Zn₂(OH)]³⁺ se vyskytují v největší koncentraci při pH 8,18. Při této hodnotě pH však jejich koncentrace činí 7,64 · 10⁻¹⁰ mol dm⁻³. Na obr. 3 proto není koncentrace těchto iontů znázorněna a tyto ionty se neobjevují ani na diagramu E – pH.

Na obr. 3 jsou uvedeny koncentrace všech iontů Zn v roztoku včetně koncentrace sraženiny amorfního Zn(OH)₂.

Z uvedených obr. 1 až 3 je zřejmé, že vypovídací schopnost diagramů E – pH je nedokonalá z hlediska složení elektrolytu. Diagramy E – pH používají jako proměnné veličiny potenciál a pH, a další veličinu (nebo veličiny) mohou zavést pouze podmíněně – tj. jako konstantní veličinu (nebo veličiny). Je-li touto veličinou koncentrace, musí být definována nejen číselně, ale musí být jednoznačně definován i druh iontu. Při sestavování diagramů E – pH se proto vychází vždy ze zvolené koncentrace převládajícího iontu¹, i když při dané hodnotě je skutečná koncentrace převládajícího iontu nižší (vzhledem k přítomnosti dalších iontů).

Sestavíme-li diagram E – pH systému Zn – H₂O pro koncentraci rozpuštěných látek 10⁻⁶ M, bude oblast stability Zn(OH)₂ mezi hodnotami pH 8,85 až 10,68. Provedeme-li výpočet závislosti koncentrace jednotlivých druhů iontů Zn a sraženiny Zn(OH)₂ na pH pro případ, kdy celková koncentrace Zn je rovna 10⁻⁶ mol dm⁻³, zjistíme, že ke vzniku sraženiny amorfního hydroxidu zinečnatého vůbec nedojde.

Uvedené omezení vypovídacích schopností diagramů E – pH platí obecně. Výhodou diagramů E – pH je to, že znázorňují i změny oxidačních stavů. V případě Zn znázorňují i rovnováhy Zn/Zn²⁺, Zn/Zn(OH)₂, Zn/[Zn(OH)₃]⁻ a Zn/[Zn(OH)₄]²⁻. Chceme-li znát složení elektrolytu, je mnohem výhodnější sledovat závislost koncentrace jednotlivých iontů na pH. V tomto případě však platí, že taková závislost je omezena na konstantní potenciál. Je tedy omezena na zvolený oxidační stav nebo poměr oxidačních stavů (např. u Fe na zvolený poměr Fe^{II}/Fe^{III}).

4. Vliv přítomnosti jiných látek v roztoku

Vypovídací schopnost diagramů E – pH bude výrazně snížena i v těch případech, kdy se v elektrolytu vyskytují nerozpuštěné látky nebo i rozpuštěné makromolekuly, které adsorpcí, povrchovým srážením, povrchovou komplexací^{11–13} apod. snižují koncentraci uvažovaných iontů. Ve vodách vyskytujících se v přírodě jde o běžný jev, protože takovými látkami mohou být hydratované oxidy^{14,15}, minerály¹⁶, huminové látky^{17,18} apod.

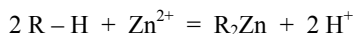
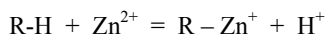
Takový příklad je dále demonstrován pro situaci, kdy v systému Zn – H₂O s celkovou koncentrací iontů Zn 10⁻⁴ mol dm⁻³ roztok obsahuje i huminovou kyselinu. Výpočet byl proveden programem MINTEQA2 s použitím Stockholmského huminového modelu (SHM)⁹, přičemž huminová kyselina byla specifikována parametry shrnutými v následující tab. II. Podrobnosti o SHM lze nalézt v literatuře^{9,17,18}. Byly uvažovány ionty zinku uvedené v tab. I.

Tabulka II

Specifikace parametrů huminové kyseliny použitých pro výpočet speciace iontů zinku v přítomnosti huminové kyseliny

Parametr	Hodnota
Látkové množství skupin odštěpující H^+ , $g\ mol^{-1}$	0,00533
Kapacitance Sternovy vrstvy, $F\ m^{-2}$	2
Hustota povrchových míst, nm^{-2}	1,2
Sférický poloměr, nm	1,8
Podíl gelové frakce	1,0
Podíl míst typu B, %	50
Střední hodnota $\log K$ pro skupiny typu A	-4,13
Střední hodnota $\log K$ pro skupiny typu B	-8,99
ΔpK_A	3,03
ΔpK_B	3,03
$\log K_C$ (gelová asociační konstanta)	0,8

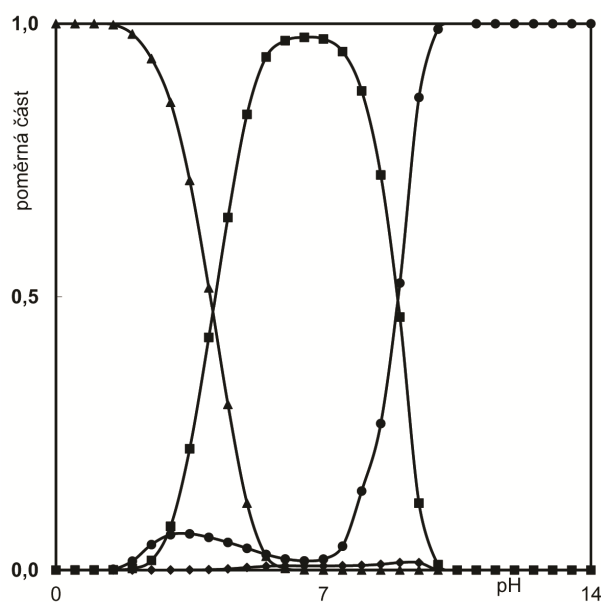
Stockholmský huminový model předpokládá vznik komplexu kovu, kde kov je vázán na jednom povrchovém místě huminové kyseliny (označen dále jako $R-Zn^+$), komplexu kovu, kde kov je vázán na dvou povrchových místech (označen dále jako R_2Zn) nebo je kov huminovou kyselinou vázán slabě (elektrostaticky) buď za působení stínícího efektu, nebo bez jeho působení (dále bez rozlišení obou možností označeno jako slabá elektrostatická interakce Zn^{2+}). Vznik obou komplexů kovu lze vyjádřit rovnicemi:



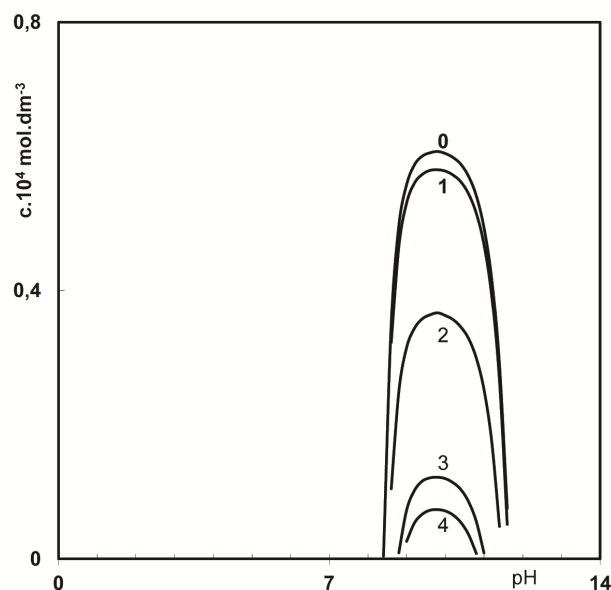
Výpočet byl proveden pro množství huminové kyseliny $1\ g\ dm^{-3}$, celková koncentrace Zn byla $10^{-4}\ mol\ dm^{-3}$. Do výpočtu byla zahrnuta i možnost vzniku amorfního Zn(OH)₂. Výsledky výpočtu jsou znázorněny na obr. 4.

Jak je zřejmé z obr. 4, ionty Zn^{2+} jsou zhruba od hodnoty pH 2 postupně nahrazovány zejména organickým komplexem $R-Zn^+$, postupně i slabě elektrostaticky vázaným kationtem Zn^{2+} . Při hodnotách pH vyšších než 6 je veškerý zinek vázán buď ve formě organicky vázaného komplexu, nebo se jedná o elektrostaticky vázaný Zn^{2+} kation. Při pH vyšším než 9 převládá elektrostaticky vázaný Zn^{2+} kation. Organický komplex R_2Zn se uplatňuje ve velmi malé míře. V rozsahu pH 0 až 14 nedochází za uvedených podmínek ke srážení amorfního hydroxidu zinečnatého.

Podrobněji bylo sledováno, jak závisí množství vysráženého hydroxidu zinečnatého na množství huminové kyseliny. Výsledek výpočtu je znázorněn na obr. 5, kde je uvedena závislost koncentrace vyloučené sráženy Zn(OH)₂ na pH a na množství huminové kyseliny. Celková koncentrace iontů Zn byla $10^{-4}\ mol\ dm^{-3}$. Pro srovnání je uvedena i závislost koncentrace vyloučeného amorfního



Obr. 4. Speciace iontů zinku v přítomnosti huminové kyseliny ($1\ g\ dm^{-3}$). Parametry huminové kyseliny jsou uvedeny v tab. II. Celková koncentrace Zn $10^{-4}\ mol\ dm^{-3}$. ▲ ionty Zn^{2+} , ■ organický komplex $R-Zn^+$, ● slabá elektrostatická interakce Zn^{2+} , ◆ organický komplex R_2Zn



Obr. 5. Závislost koncentrace vyloučené sráženy amorfního $Zn(OH)_2$ na pH a na koncentraci huminové kyseliny. Koncentrace huminové kyseliny: křivka 0 – $0\ g\ dm^{-3}$, 1 – $0,001\ g\ dm^{-3}$, 2 – $0,01\ g\ dm^{-3}$, 3 – $0,02\ g\ dm^{-3}$, 4 – $0,022\ g\ dm^{-3}$

$Zn(OH)_2$ pro případ, kdy roztok neobsahuje huminovou kyselinu. Je zřejmé, že přítomnost huminové kyseliny postupně snižuje množství sráženy amorfního hydroxidu

zinečnatého. Při koncentraci huminové kyseliny $0,025 \text{ g l}^{-1}$ vzniká sraženina pouze při hodnotě pH 9,8 v koncentraci $6 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$, při hodnotách pH 9,6 resp. 10 sraženina již nevzniká.

5. Závěr

Na příkladu jednoduchého systému Zn – H₂O bylo předvedeno, že diagramy E – pH mají omezenou vypovídací schopnost. Nepřesnosti vznikají tím, že při výpočtu rovnováhy mezi pevnou fází a roztokem je nezbytné zvolit koncentraci pouze jednoho iontu a to toho iontu, který v roztoku převládá. Závislost koncentrace jednotlivých druhů iontů zinku na pH se od diagramu E – pH liší, a to z toho důvodu, že výpočet této závislosti se provádí při uvažování přítomnosti všech iontů zinku. Diagram E – pH pro stejný systém Zn – H₂O a zvolenou koncentraci iontů Zn $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ vykazuje oblast stabilní pasivní vrstvy amorfního Zn(OH)₂ (v rozmezí hodnot pH od 8,85 do 10,68), avšak výpočet závislosti koncentrace jednotlivých druhů iontů zinku na pH takovou možnost vylučuje.

Podobně bylo na případě huminové kyseliny prokázáno, že přítomnost komplexotvorných látek či adsorbentů může zásadním způsobem ovlivnit vypovídací schopnost diagramů E – pH. Přítomnost huminové kyseliny i při relativně nízkých koncentracích způsobí, že oblast existence pasivní vrstvy může být změněna a nad určitou koncentrací huminové kyseliny ke vzniku pasivní vrstvy nebude docházet.

LITERATURA

1. Pourbaix M.: *Atlas d'Equilibres Electrochimiques á 25 °C*. Gauthier-Villars, Paris 1963.
2. Pourbaix M.: *Lectures on Electrochemical Corrosion*. Plenum Press, New York 1973.
3. Marcus P., Prottopopoff E.: C. R. Acad. Sci., Ser. II 308, 1685 (1989).
4. Marcus P., Prottopopoff E.: J. Electrochem. Soc. 137, 2709 (1990).
5. Marcus P., Prottopopoff E.: J. Electrochem. Soc. 140, 1571 (1993).
6. Loučka T.: Collect. Czech. Chem. Commun. 60, 553 (1994).
7. Loučka T.: Collect. Czech. Chem. Commun. 60, 1101 (1994).
8. Latimer W. M.: *The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions*. 2. vyd. Prentice-Hall, Engelwood Cliffs, New Jersey 1952.

9. Allison J. D., Brown D. S., Novo-Gradac K. J.: *MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assesment Model for Environmnetal Systéme: Version 3.0 User's Manual*, U.S. Environmental Protection Agency, EPA/600/3-91/021, Athens 1991.
10. Franz F., v knize: *Koroze a protikorozi ochrana kovů* (Bartoniček R., ed.) část II. Academia ČSAV, Praha 1966.
11. Dzombak D. A., Morel F. M. M.: *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*. Wiley, New York 1990.
12. Tonkin J. W., Balitrieri L. S., Murray J. W.: Appl. Geochem. 19, 29 (2004).
13. Weng L., Temminghoff E. J. M., Van Riemsdijk W. H.: Environ. Sci. Technol. 35, 4436 (2001).
14. Westall J., Hohl H.: Adv. Colloid Interface Sci. 12, 265 (1980).
15. Goldberg S.: Adv. Agron. 47, 233 (1993).
16. Hiemstra T., Van Riemsdijk W. H.: J. Colloid Interface Sci. 179, 488 (1996).
17. Gustafsson J. P.: J. Colloid Interface Sci. 244, 102 (2001).
18. Gustafsson J. P., Van Schaik J. W. J.: Eur. J. Soil Sci. 54, 295 (2003).

T. Loučka and P. Janoš (*Department of Technical Sciences, J. E. Purkyně University, Ústí nad Labem*): **Information Capability of Potential – pH Diagrams and Speciation of Metal Ions**

Some limitations of potential – pH diagrams were demonstrated on a simple Zn – H₂O system. Inaccuracies arise due to the fact that the concentration of only one (prevailing) ion was predetermined for calculation of the solid-solution equilibria. As a result, the E – pH diagrams differ from the distribution diagrams as the former consider all kinds of Zn species. For example, the E – pH diagram of the Zn – H₂O system (total concentration of Zn species $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$) predicts an area of a stable passive layer of amorphous Zn(OH)₂ in the pH range 8.85–10.86, whereas the distribution calculations of individual Zn species exclude such a possibility. The presence of some substances (hydrated metal oxides, minerals, humic substances) may crucially affect the interpretation of the E – pH diagrams. It was shown that the presence of even low concentrations of humic acids changed the pH range of the existence of passive layer, and at their higher concentrations (e.g. 0.025 g dm^{-3}), the passive layer was not formed at all.