COLLOID SCIENCE

Die Koordinationschemie oxidischer Grenzflächen und ihre Auswirkung auf die Auflösungskinetik oxidischer Festphasen in wässrigen Lösungen

R. Grauer*) und W. Stumm**)

*) Eidgen. Institut für Reaktorforschung (EIR), Würenlingen und

**) Eidgen. Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG), Dübendorf (Schweiz)

Zusammenfassung: Die chemischen Reaktionen an der Grenzfläche Oxid/Lösung – Protolyse, Adsorption von Anionen und Kationen – lassen sich zu einem Koordinationsmodell der Grenzfläche zusammenfassen und mit Massenwirkungsausdrücken quantitativ beschreiben. Mit Hilfe dieses Modells gelingt es, die Auflösungskinetik oxidischer Festphasen unter einem einheitlichen Gesichtspunkt darzustellen: In Gegenwart adsorbierbarer Anionen verlaufen solche Reaktionen über Oberflächenkomplexe, und die Auflösungsgeschwindigkeit R läßt sich beschreiben mit

$$R = k[H^+]\theta_A.$$

θ_A ist der Oberflächenbedeckungsgrad mit einem anionischen Komplex. Das Koordinationsmodell wird außerdem auf die Adsorption anionischer Inhibitoren angewendet.

Abstract: Chemical processes at the hydrous oxide-solution interface – proton transfer, specific adsorption of cations and anions – can be interpreted in terms of a surface coordination model and quantified in terms of mass law equilibrium constants. With the help of this model the kinetics of dissolution of solid oxide phases can be formulated in a unifying way: In the presence of specifically adsorbable (surface-coordinating) anions the dissolution rate R depends critically on the relative concentration of surface complexes

$$R = k[H^+]\theta_A,$$

where θ_A is the relative surface coverage with an anionic surface complex. The coordination model is also used to interpret the adsorption of anionic inhibitors.

Schlüsselwörter: Oxide, Grenzflächenchemie, Auflösungskinetik.

1. Einleitung

Das Korrosionsverhalten zahlreicher Metalle ist durch die Auflösungskinetik einer Schicht aus Korrosionsprodukten bestimmt. Dies trifft beispielsweise zu für Zink in Hydrogencarbonatlösungen [1], für passives Eisen in Säuren [2] und für passives Aluminium in alkalischen Lösungen [3]. Die Auflösungskinetik solcher Schichten wurde bisher nur lückenhaft untersucht, und es liegen auch wenig verständliche experimentelle Befunde vor. Es ist beispielsweise bekannt, daß die Korrosionsgeschwindigkeit von passivem Aluminium und Eisen in Salpetersäure durch geringe Phosphatzusätze beträchtlich erhöht wird [4]. Dieses Phänomen scheint der Erfahrung zu widersprechen, daß Phosphat als hochwirksamer Korrosionsinhibitor

eingesetzt werden kann. Die detaillierte Kenntnis der Grenzflächenchemie Oxid/wässrige Lösung sollte dazu beitragen, derartige Befunde zu verstehen.

Die Grenzflächenchemie oxidischer Feststoffe wurde in neuerer Zeit im Hinblick auf Vorgänge in natürlichen Gewässern und auf geochemische Prozesse eingehend untersucht [5, 6, 7]. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse lassen sich erfolgreich auf das Verhalten von Korrosionsprodukten übertragen. Im folgenden soll deshalb ein Koordinationsmodell oxidischer Grenzflächen in den Grundzügen vorgestellt werden. Es wird anschließend auf die Auflösungskinetik von Oxiden und auf die Adsorption von Inhibitoren angewendet. Die dabei entwickelten Modellvorstellungen sind nicht nur für die Korrosionschemie von Interesse; es ergeben sich beispielsweise Berüh-

rungspunkte zur Hydrometallurgie und zur Chemie von Dekontaminationsprozessen.

2. Das Koordinationsmodell oxidischer Grenzflächen

In wäßrigen Lösungen wird an oxidischen Grenzflächen Wasser dissoziativ adsorbiert [7]; sie sind wie Hydroxidoberflächen mit oberflächenständigen OH-Gruppen bedeckt. Solche Gruppen gehen Protolysereaktionen ein, die sich mit den für Polyelektrolyte gültigen Ansätzen beschreiben lassen [8]. Die fixierten OH-Gruppen sind – analog den Hydroxidionen und Oxoanionen in Lösung – Liganden: die Metalladsorption aus der Lösung läßt sich deshalb als Komplexbildung behandeln. Außerdem sind diese OH-Gruppen als Liganden für die Metallionen der Festphase aufzufassen. Ihr Austausch gegen andere Anionen (Anionenadsorption) läßt sich somit ebenfalls als Komplexbildung formulieren. In Abbildung 1 sind diese Reaktionsmöglichkeiten schematisch veranschaulicht.

Durch Oberflächenreaktionen können somit die Ladungsverhältnisse an der Grenzfläche beeinflusst werden, und durch Adsorptionsreaktionen wird außerdem der chemische Charakter der Oberfläche modifiziert. Dadurch wird nicht nur das kolloidchemische Verhalten disperser Oxide bestimmt. Es ist vielmehr zu erwarten, daß durch die veränderte chemische Zusammensetzung der Oberfläche auch ihre Reaktivität beeinflußt wird.

In den folgenden Ausführungen wird zugunsten der Anschaulichkeit auf die Erörterung komplizierender Einzelheiten verzichtet. Die Literaturhinweise ermöglichen den Zugang zu weiterführenden Diskussionen und zu den experimentellen Aspekten.

Abb. 1. Wechselwirkung von Oxidoberflächen mit Säuren, Basen, Anionen und Kationen

2.1 Säure-Base-Reaktionen

Die spezifische Adsorption von Wasserstoff- bzw. Hydroxidionen läßt sich durch zwei Protolysegleichgewichte mit den zugehörigen Oberflächenaciditätskonstanten beschreiben [8].

$$K_{a1}^s = \frac{[H^+]\{=MOH\}}{\{=MOH_2^+\}}$$

$$K_{a2}^s = \frac{[H^+]\{=MO^-\}}{\{=MOH\}}$$

Mit $=M-$ wird ein an der Oberfläche fixiertes Metallion des Feststoffs bezeichnet. $[\]$ und $\{ \}$ bezeichnen molare Konzentrationen, bzw. die Konzentrationen der Oberflächenspezies in $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ oder $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$.

Für die ungeladene Oberfläche gilt $\{=MOH_2^+\} = \{=MO^-\}$. Aus den K_a^s -Werten ergibt sich somit der pH-Wert am isoelektrischen Punkt:

$$\text{pH}_{\text{iep}} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1}^s + \text{p}K_{a2}^s).$$

Die Säurekonstanten fester Polyelektrolyte sind von der Oberflächenladung

$$Q = \{=MOH_2^+\} - \{=MO^-\}$$

abhängig. Q läßt sich aus Titrationsexperimenten ermitteln, und die „wahren“ Säurekonstanten $K_a^s(i)$ (i : intrinsic) ergeben sich aus einem Extrapolationsverfahren (Abb. 2). Für die theoretische Begründung der Ladungsabhängigkeit der Säurekonstanten sei auf die Literatur verwiesen [8, 9]. Qualitativ ist der in Abbildung 2 dargestellte Zusammenhang zu verstehen, wenn bedacht wird, daß bei $\text{pH} < \text{pH}_{\text{iep}}$ die

Abb. 2. Die Abhängigkeit der Oberflächenaciditätskonstanten von Goethit von der Oberflächenladung [12]

Wasserstoffionen von der positiv geladenen Oberfläche abgestoßen werden: die Acidität der Oberfläche steigt somit mit zunehmender Oberflächenladung an. Aus analogen Überlegungen wird bei negativ geladener Oberfläche die Acidität der OH-Gruppen abnehmen. Der Zusammenhang zwischen Oberflächenladung und pH-Wert ist für Goethit in Abbildung 3 dargestellt.

In Tabelle 1 sind die Säurekonstanten einiger Oxidoberflächen zusammengestellt. Abbildung 4 zeigt die prozentuale Verteilung der Oberflächenspezies für γ - Al_2O_3 und Goethit in Abhängigkeit des pH-Wertes. In diesen Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, daß die Totalkonzentration der oberflächenständigen OH-Gruppen von der Bestimmungsmethode abhängt [10]. Aus Titrationsexperimenten ergeben sich für Goethit Werte, die einer Belegung von etwa 4 OH-Gruppen

Abb. 3. Zusammenhang zwischen Oberflächenladung und pH-Wert für Goethit in 0,1 M NaClO_4 [12]

pro nm^2 entsprechen. Für γ - Al_2O_3 wurde aus Säure-Base-Titrationen eine Belegung von 1,3, aus Tritiumaustauschversuchen dagegen von 8,5 OH pro nm^2 ermittelt [10]. Aus kristallographischen Überlegungen ergibt sich eine Dichte von 12,5 OH-Gruppen pro nm^2 [11].

Abb. 4. Adsorption von organischen Säuren an γ - Al_2O_3 (c-g) und von Anionen an α - FeOOH (h-l); Konzentration der Lösungen: 0,1–1 mmol/dm^3 . a und b: Protolyseverhalten der Oberflächen (nach [6])

Tab. 1. Säurekonstanten oberflächenständiger OH-Gruppen bei 25 und 22 °C

	Feststoff	Elektrolyt	pK _{a1} ^f	pK _{a2} ^f	Ref.
=Si-OH	am. SiO ₂	0,1 M NaClO ₄	—	6,8	21
=Ti-OH	Anatas	3,0 M NaClO ₄	4,98	7,80	8
=Al-OH	γ-Al ₂ O ₃	0,1 M NaClO ₄	7,4	10,0	10
=Fe-OH	α-FeOOH	0,1 M NaClO ₄	6,4	9,25	12
=Fe-OH	γ-FeOOH	0,5 M NaClO ₄	6,30	9,21	22

2.2 Adsorption von Anionen und schwachen Säuren

Die Adsorption von einfach geladenen Anionen und einprotonigen Säuren läßt sich als Ligandenaustausch formulieren:

$$K_1^f = \frac{[OH^-]\{=MA\}}{[A^-]\{=MOH\}}$$

$$^*K_1^f = \frac{\{=MB\}}{[HB]\{=MOH\}}$$

Während solche Reaktionen die Oberflächenladung nicht beeinflussen, kann sie durch die Adsorption von mehrwertigen Anionen verändert werden:

Abbildung 4 zeigt die pH-Abhängigkeit der Anionenadsorption auf Goethit, die mit den in Tabelle 2 zusammengestellten Gleichgewichtskonstanten berechnet wurde [12, 6]. Die korrosionschemisch interessierenden Anionen Phosphat und Silikat zeichnen sich dadurch aus, daß sie über einen weiten pH-Bereich stark adsorbiert werden, wobei Phosphat auch als *zweizähniger* Ligand fungiert.

Das Adsorptionsverhalten aromatischer Säuren wurde an γ-Aluminiumoxid untersucht (Abb. 4) [10]. Der Vergleich der Adsorptionsdaten mit dem Protolyseverhalten des adsorbierten Anions in Lösung zeigt, daß bei pH ≈ pK_a häufig ein Adsorptionsmaximum liegt. Wie sich aus dem Massenwirkungsausdruck für ^{*}K₁^f ergibt, ist die adsorbierte Menge am größten, wenn das Produkt aus {=MOH} und [HB] ein Maximum aufweist. Dies ist häufig beim pK_a-Wert der Säure der Fall [6]. Weil {=MOH} in einem breiten Gebiet dominiert, dehnt sich auch die Adsorption über einen weiten pH-Bereich aus. Dabei werden mehrprotonige Säuren über einen breiteren pH-Bereich adsorbiert als einprotonige.

Tab. 2. Koordination von α-FeOOH und γ-Al₂O₃ mit Anionen oder ihren konjugierten Säuren. Bidentate Gleichgewichte sind definiert als

$$K = \frac{\{=Fe_2PO_4H\}}{\{=FeOH\} [H_3PO_4]} [10, 12]$$

Reaktion	log K
= FeOH + F ⁻ ⇌ = FeF + OH ⁻	- 4,8
= FeOH + SO ₄ ²⁻ ⇌ = FeSO ₄ + OH ⁻	- 5,8
2 = FeOH + SO ₄ ²⁻ ⇌ (= Fe) ₂ SO ₄ + 2OH ⁻	-13,5
= FeOH + HAc ⇌ = FeAc + H ₂ O	2,9
= FeOH + H ₄ SiO ₄ ⇌ = FeSiO ₄ H ₃ + H ₂ O	4,1
= FeOH + H ₄ SiO ₄ ⇌ = FeSiO ₄ H ₂ ⁻ + H ₃ O ⁺	- 3,3
= FeOH + H ₃ PO ₄ ⇌ = FePO ₄ H ₂ + H ₂ O	9,5
= FeOH + H ₃ PO ₄ ⇌ = FePO ₄ H ⁻ + H ₃ O ⁺	5,1
= FeOH + H ₃ PO ₄ ⇌ = FePO ₄ ²⁻ + 2H ⁺ + H ₂ O	- 1,5
2 = FeOH + H ₃ PO ₄ ⇌ (= Fe) ₂ PO ₄ H + 2H ₂ O	8,5
2 = FeOH + H ₃ PO ₄ ⇌ (= Fe) ₂ PO ₄ ⁻ + H ⁺ + 2H ₂ O	4,5
Benzoessäure	
= AlOH + HA ⇌ = AlA + H ₂ O	3,7
Catechol	
= AlOH + H ₂ A ⇌ = AlAH + H ₂ O	3,7
= AlOH + H ₂ A ⇌ = AlA ⁻ + H ₃ O ⁺	< -5
Phthalsäure	
= AlOH + H ₂ A ⇌ = AlAH + H ₂ O	7,3
= AlOH + H ₂ A ⇌ = AlA ⁻ + H ₃ O ⁺	2,4
Salcylsäure	
= AlOH + H ₂ A ⇌ = AlAH + H ₂ O	6,0
= AlOH + H ₂ A ⇌ = AlA ⁻ + H ₃ O ⁺	- 0,6

Die pH-Abhängigkeit der Anionenadsorption läßt sich also mit der pH-Abhängigkeit von {=MOH}, mit der Komplexbildungstendenz der oberflächenständigen Metallionen und mit dem Protolyseverhalten des Anions beschreiben. Die Tendenz zur Bildung von Oberflächenkomplexen nach

läßt sich mit dem Gleichgewicht

in homogener Lösung vergleichen (Abb. 5). Dieser Zusammenhang erlaubt es, K^s -Werte aus tabellierten Gleichgewichtsdaten abzuschätzen. Es gilt

$$^*K_1 = \frac{K_1(B^-) \cdot K_a(HB)}{K_1(OH^-) \cdot K_w},$$

wobei die einzelnen Konstanten die folgenden homogenen Gleichgewichte charakterisieren:

2.3 Adsorption von Metallionen

In homogener Lösung verhält sich das Hydroxidion gegenüber den meisten Metallionen als starker Ligand; es bilden sich Hydroxokomplexe. Ähnlich verhalten sich OH-Gruppen, die an andere Elemente gebunden sind. So bildet beispielsweise Kieselsäure mit zwei und dreiwertigen Metallen stabile Komplexe [13, 14]. Die Kieselsäure fungiert dabei als ein- oder zweizähniger Ligand:

Abb. 5. Vergleich der Komplexbildungstendenz verschiedener Liganden in Lösung (*K_1) und an Oxidoberflächen ($^*K_1^s$). ○: α -FeOOH (12); ●: γ -Al₂O₃ [10]

In Analogie dazu können auch oberflächenständige OH-Gruppen Komplexe bilden [15]:

Die zugehörigen Gleichgewichtskonstanten sind

$$\begin{array}{l} ^*K_1^s = \frac{[H^+]\{=MOMe^{(z-1)+}\}}{[Me^{z+}]\{=MOH\}} \\ ^*\beta_2^s = \frac{[H^+]^2\{=MO\}_2Me^{(z-2)+}}{[Me^{z+}]\{=MOH\}^2} \end{array}$$

Da Metallionen auch bei pH-Werten unter dem isoelektrischen Punkt, also an positiv geladenen Oberflächen, angelagert werden, ist diese Adsorption als spezifische Komplexbildung und nicht als ausschließlich elektrostatisches Phänomen zu interpretieren [16, 17].

Abbildung 6 zeigt am Beispiel des amorphen SiO₂ [15], daß zwischen den Oberflächenkomplexbildungskonstanten und den Gleichgewichtskonstanten der homogenen Reaktionen

ein enger Zusammenhang besteht. Die Ligandeneigenschaften oberflächenständiger OH-Gruppen sind somit nicht grundsätzlich verschieden von denjenigen des freien Hydroxidions. Solche Korrelationen wurden auch für andere Feststoffe – z. B. für amorphes Fe(OH)₃ und γ -Al₂O₃ [18] – gefunden, und sie

Abb. 6. Vergleich von kationischen Oberflächenkomplexen an amorphem SiO₂ ($^*K_1^s$, $^*\beta_2^s$) mit den entsprechenden Hydroxokomplexen (*K_1 , $^*\beta_2$) [15]

erlauben es, Oberflächenkomplexbildungskonstanten nicht untersuchter Metalle abzuschätzen.

Ein an eine Oxidoberfläche adsorbiertes Kation kann Hydratwasser gegen andere Liganden L austauschen. Dabei bilden sich ternäre Oberflächenkomplexe der Art

Die Bildung solcher Komplexe läßt sich ebenfalls durch Gleichgewichtsausdrücke beschreiben [19].

2.4 Grenzflächengleichgewichte und Adsorptionsisothermen

Die Langmuirsche Adsorptionsisotherme beschreibt die Adsorption einer Spezies an einer bestimmten Anzahl gleichwertiger Oberflächenplätze [20]. Diese Voraussetzung trifft für „Chemisorptionsvorgänge“ vielfach in guter Näherung zu, und Adsorptionsgleichgewichte, wie sie in den Abschnitten 2.1 bis 2.3 erörtert werden, lassen sich grundsätzlich auch durch Adsorptionsthermen der Form

$$\theta_i = \frac{\{=M-i\}}{A} = \frac{[i]}{K_L + [i]}$$

beschreiben. θ_i ist der Bedeckungsgrad, definiert als Quotient aus der Oberflächenkonzentration der mit der Teilchensorte i belegten Adsorptionsplätze und der Gesamtkonzentration A der verfügbaren Adsorptionsstellen.

Die Umformung von Massenwirkungsausdrücken soll am Beispiel der Protonierung und Deprotonierung gezeigt werden. Bei $pH < pH_{iep}$ darf $\{=MO^-\}$ gegenüber den anderen Oberflächenspezies vernachlässigt werden. Die totale Austauschkapazität läßt sich somit vereinfacht wiedergeben mit

$$A = \{=MOH\} + \{=MOH_2^+\}.$$

Mit dieser Beziehung läßt sich der Massenwirkungsausdruck für Ka_1^s (2.1) umformen in

$$\theta_H = \frac{\{=MOH_2^+\}}{A} = \frac{[H^+]}{Ka_1^s + [H^+]},$$

wobei θ_H der Bedeckungsgrad mit Wasserstoffionen ist.

Die Deprotonierung der oberflächenständigen OH-Gruppen läßt sich formal als Adsorption von Hydro-

xidionen beschreiben. Bei $pH > pH_{iep}$ ist $\{=MOH_2^+\}$ zu vernachlässigen, und es wird

$$A = \{=MOH\} + \{=MO^-\}.$$

Mit Hilfe des Ionenproduktes des Wassers K_w läßt sich der Massenwirkungsausdruck für Ka_2^s (2.1) umformen in

$$K_w(Ka_2^s)^{-1} = \frac{[OH^-]\{=MOH\}}{\{=MO^-\}}$$

Daraus ergibt sich mit Hilfe von A die Adsorptionsisotherme für Hydroxidionen:

$$\theta_{OH} = \frac{\{=MO^-\}}{A} = \frac{[OH^-]}{K_w \cdot (Ka_2^s)^{-1} + [OH^-]}.$$

Die Adsorption schwacher einprotoniger Säuren läßt sich ebenfalls als Langmuir-Isotherme darstellen [10]. Die Adsorptionskonstante ist pH-abhängig.

Bei mittleren Bedeckungsgraden lassen sich solche Isothermen in einer $\log c_i^s / \log [i]$ -Auftragung befriedigend als Gerade darstellen (c_i^s : Oberflächenkonzentration). Daraus ergibt sich die empirisch schon früh gefundene Beziehung für die Freundlichsche Adsorptionsisotherme:

$$c_i^s = k[i]^n \text{ mit } n < 1.$$

Die Freundlich-Isotherme kann auch theoretisch hergeleitet werden mit der Annahme, daß die Adsorptionswärme mit zunehmender Oberflächenbelegung exponentiell abnimmt [20]. Ein solches Adsorptionsverhalten ist bei ladungsabhängigen Grenzflächengleichgewichten zu erwarten.

3. Die anionenkatalysierte Oxydauflösung in Säuren

3.1 Ein vereinheitlichendes Modell

Die Oxide, Oxidhydroxide und Hydroxide der drei- und höherwertigen Metalle lösen sich in Perchlor- und Salpetersäure äußerst langsam auf. Schon früh wurde jedoch erkannt, daß Säuren mit komplexierendem Anion die Auflösungsreaktion solcher Festphasen erheblich beschleunigen [23, 24], und es hat nicht an Versuchen gefehlt, die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Stabilität der entsprechenden Komplexe in Lösung zu korrelieren [25]. Zahlreiche Autoren haben die formale Reaktionsordnung bezüglich der Säurekonzentration, zum Teil auch getrennt

Tab. 3. Reaktionsordnungen der Oxidauflösung in Säuren

Festphase	Lösung	Proportionalität der Lösungsgeschwindigkeit	Ref.
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	HCl < 1M > 3M	$[\text{H}^+][\text{Cl}^-]$ $[\text{H}^+]$	28
$\alpha\text{-FeOOH}$	HClO ₄ HCl < 2M	$[\text{H}^+]$ $[\text{H}^+][\text{Cl}^-]$	27
	HClO ₄ + HCl	$\frac{[\text{Cl}^-]}{K + [\text{Cl}^-]}$	
Fe(OH) ₃ -Gel	diverse Säuren	$[\text{H}^+]^{0,48}; [\text{ClO}_4^-]^0; [\text{NO}_3^-]^{0,3}$ $[\text{SO}_4^{2-}]^{0,37}; [\text{Cl}^-]^{0,72}$	29
Cr(OH) ₃ -Gel	diverse Säuren	$[\text{H}^+]^{0,46}; [\text{Cl}^-]^{0,27}$ $[\text{SO}_4^{2-}]^{0,29}$	30
BeO	H ₂ SO ₄ HCl Oxalsäure	$C^{0,7}$ $C^{0,5}$ $C^{0,4}$	26

Tab. 4. Oxidlöseversuche, die sich durch Anionenadsorption interpretieren lassen

Festphase	Lösung	Ref.
ThO ₂	HNO ₃ , HF	31, 32
BeO	H ₂ SO ₄ , HCl, Oxalsäure	26
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	HCl, HClO ₄	33
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	HF, HCl, HBr, H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ , HClO ₄	25
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	HCl, Oxalsäure	28
$\alpha\text{-FeOOH}$	HCl, H ₂ SO ₄ , HClO ₄	34
$\alpha\text{-FeOOH}$	HCl, HClO ₄	27
Fe(OH) ₃ -Gel	HCl, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , HClO ₄	29
FeO	HCl	35
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: Al(OH) ₃ (Gibbsit)	HCl	28
Al(OH) ₃ (Gibbsit)	HCl, H ₂ SO ₄ , HClO ₄	36
Al(OH) ₃ amorph (Gibbsit)	HCl	37
Al(OH) ₃ amorph	HCl + PO ₄ ³⁻ , AsO ₄ ³⁻ , HSO ₄ ⁻	23
Cr(OH) ₃ -Gel	HCl, H ₂ SO ₄	30

für das Wasserstoff- und das Anion, bestimmt. Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, sind diese Reaktionsordnungen meist nicht ganzzahlig.

In vereinzeltten Arbeiten wurde die Reaktionsordnung für das Anion mit seinem Adsorptionsverhalten an der Feststoffoberfläche in Zusammenhang gebracht. So fand Koch [26] bei Auflösungsexperimenten mit Berylliumoxid in Oxalsäure, daß die Reaktionsordnung von 0,4 mit dem Exponenten der Freundlich-Isothermen für die Oxalsäureadsorption übereinstimmt. Cornell et al. [27] beschreiben die Auflösungskinetik von Goethit in Salzsäure mit Hilfe einer Langmuir-Isotherme für das Chloridion.

Obschon solche Ansätze verschiedentlich erfolgreich zur Interpretation experimenteller Daten beigezogen wurden, besteht bisher kein generelles Konzept, das den anionischen Oberflächenkomplexen eine zentrale Rolle bei der Oxidauflösung in Säuren zuweist. Die Reinterpretation zahlreicher Arbeiten (Tab. 4) führt nun zum Ergebnis, daß sich die Auflösungsgeschwindigkeit oxidischer Festphasen in Säuren und in Gegenwart adsorbierbarer Anionen mit dem Ansatz

$$\vec{R} = k \cdot [\text{H}^+] \cdot \theta_A$$

unter einem einheitlichen Aspekt beschreiben läßt. ($\vec{R}$: Reaktionsgeschwindigkeit der Auflösung, k : kinetische Konstante, θ_A : Bedeckungsgrad des Anions).

Diese Beziehung, die in dieser einfachen Form nur für gleichgewichtsferne Verhältnisse gilt, läßt sich mit Hilfe der Abbildung 7 am Modell eines Oxids M₂O₃ erläutern. Ohne Zusatz adsorbierender Anionen müssen zur Ablösung eines M(III)-Ions drei Wasserstoff-

fionen an die Oberfläche herangeführt werden. Dieser Vorgang ist wegen der positiven Oberflächenladung gehemmt (Abb. 7a). Durch die Bildung von Oberflächenkomplexen wird die Oberflächenladung herabgesetzt, so daß zur Ablösung eines Metallions nur noch zwei (unter Umständen auch nur ein) Wasserstoffionen benötigt werden (Abb. 7b, c). Da dieser Prozeß gegenüber dem Vorgang a begünstigt ist, wird die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zu $\{\text{MA}\}$, bzw. θ_A .

Abb. 7. Modellvorstellungen über die Reaktionsschritte bei der Auflösung von Oxiden in Säuren. a) ohne, b), c) mit Beteiligung spezifisch adsorbierbarer Anionen

Falls sich θ_A durch eine Langmuir-Isotherme beschreiben läßt, sind für die Reaktionsgeschwindigkeit die folgenden Grenzfälle möglich:

$$K_L < [A]: \bar{R} \sim [H^+]$$

$$K_L > [A]: \bar{R} \sim [H^+][A] \cdot \text{ Falls } [H^+] = [A] = c:$$

$$\bar{R} \sim c^2$$

3.2 Die Reinterpretation früherer Arbeiten

Die Literatur über die Auflösung von Oxiden wurde daraufhin geprüft, ob sich die Reaktionsordnung für das Anion mit einer Adsorptionsisothermen beschreiben läßt. Soweit möglich wurde versucht, die experimentellen Befunde mit einer Langmuir-Isothermen zu interpretieren, die für solche Tests mit Vorteil als Geradengleichung geschrieben wird:

$$\frac{[i]}{\theta} = K_L + [i].$$

Abb. 8. Auflösungs-geschwindigkeit von α -FeOOH. Vergleich experimenteller Daten [27] mit den im Text aufgeführten Modellfunktionen. a) in Perchlorsäure; b) in Salzsäure; c) in Lösungen mit $[H^+] = 2,5 \text{ M}$ und variablem Chloridgehalt

Eine quantitative Reinterpretation und der Vergleich verschiedener Arbeiten miteinander erwies sich als unmöglich, da die verwendeten Festphasen hinsichtlich ihrer Oberflächeneigenschaften meist nur mangelhaft charakterisiert wurden. Zur Abschätzung von Adsorptionsgleichgewichten fehlen häufig auch die entsprechenden Komplexbildungskonstanten.

In Tabelle 4 sind diejenigen Arbeiten zusammengestellt, die mit unseren Modellvorstellungen in Einklang stehen. Als Beispiel sei die Auflösung von Goethit herausgegriffen [27]. Die wesentlichen Ergebnisse sind in Abbildung 8 zusammengefaßt. In Perchlorsäure ist die Auflösung sehr langsam, und die Reaktionsordnung ist 1 (Abb. 8a). In Salzsäure steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Konzentration stark an (Abb. 8b). Die eingezeichnete Kurve hat die Gleichung

$$R = 3,25 \cdot 10^{-3} \frac{[Cl^-]}{11 + [Cl^-]} [H^+].$$

Weil $K > [Cl^-]$, gibt eine quadratische Gleichung die Verhältnisse ebenso gut wieder:

$$R = 2,50 \cdot 10^{-3} c^2 [g \text{ Fe} \cdot 10^4 / g \text{ FeOOH} / h]$$

Bei konstanter Wasserstoffionenkonzentration und variablem Chloridgehalt (Abb. 8c) läßt sich die Auflösungsgeschwindigkeit mit der Modellfunktion

$$R = 7,24 \cdot 10^{-3} \frac{[Cl^-]}{2,19 + [Cl^-]}$$

beschreiben.

Die Auflösung von Aluminiumhydroxid in 0,2 M Salzsäure mit Zusätzen von Phosphat, Arsenat und Hydrogensulfat [23] läßt sich ebenfalls mit einer Langmuir-Isothermen beschreiben. In Abbildung 9 sind die Originaldaten für Phosphat umgezeichnet

Abb. 9. Der Einfluß der Phosphatkonzentration c auf die Auflösungs-geschwindigkeit R von Aluminiumhydroxid in 0,2 M Salzsäure [23]

worden. Aus dieser Darstellung ergibt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit R (in g/Tag)

$$R = 0,156 \frac{c}{3,13 \cdot 10^{-4} + c}$$

c ist die totale Phosphatkonzentration. Für Arsenat, bzw. Hydrogensulfat betragen die Adsorptionskonstanten $5,63 \cdot 10^{-3}$ und $1,74 \cdot 10^{-2}$.

Aufgrund der in Abbildung 7 zusammengefaßten Vorstellungen läßt sich verstehen, daß sich die Oxide zweiwertiger Metalle rascher auflösen als diejenigen der höherwertigen. Oberflächen von Verbindungen, deren Kationen mehrere Oxidationszahlen annehmen können, lassen sich nicht nur als Ionenaustauscher, sondern auch als Redoxaustauscher auffassen:

Es ist somit zu erwarten, daß Reduktionsmittels durch einen solchen Prozeß die Auflösung beschleunigen. Damit in Einklang stehen folgende Befunde:

– Die Umwandlung von γ - in α -FeOOH wird durch Eisen (II)-Sulfat beschleunigt. Sulfat allein zeigt keinen Effekt [38].

– Die Auflösung von Hämatit in Oxalsäure läuft nur in Gegenwart von Eisen(II)-ionen mit meßbarer Geschwindigkeit ab. Oberhalb einer bestimmten Eisen(II)-Konzentration erreicht die Reaktionsgeschwindigkeit einen Grenzwert [28].

– Die Lösungsgeschwindigkeit von Hämatit, Magnetit und Wüstit wird durch Reduktionsmittel erhöht [35]. Bei Wüstit zeigt auch Wasserstoff einen stark beschleunigenden Effekt. Seine Auflösungsgeschwindigkeit nimmt außerdem mit zunehmendem Eisendefizit ab.

3.3 Die Oxidauflösung in Säuren ohne komplexierenden Anionen

In Perchlor- und Salpetersäure ist die Auflösungsgeschwindigkeit häufig proportional der Wasserstoffionenkonzentration [25, 27, 33, 34], was mit dem in Abbildung 7a skizzierten Mechanismus in Einklang steht. An Eisen(III)-, bzw. Chrom(III)-hydroxidgelen wurde für das Wasserstoffion unabhängig vom Anion (ClO_4^- , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}) eine Reaktionsordnung von 0,48 bzw. 0,46 beobachtet. Diese Abhängigkeit wurde mit einem strukturellen [29], bzw. elektrodennkinetischen [30] Modell interpretiert. Die ungewöhnliche Reaktionsordnung hängt möglicherweise mit der Struktur der untersuchten Gele zusammen.

4. Adsorption und Inhibition

Während adsorbierbare Anionen bei tiefen pH-Werten die Oxidauflösung beschleunigen, wirken sie bei erhöhtem pH inhibierend auf Lösevorgänge und Phasenumwandlungen, die über die Lösung ablaufen. Bekannt ist etwa die stark inhibierende Wirkung geringer Phosphat- oder Silikatkonzentrationen auf die Verdichtung anodischer Aluminumoxidschichten in Heißwasser [39]. Diese Substanzen inhibieren auch die Korrosion des passiven Aluminiums [40].

Der Gegensatz zwischen katalysierender und inhibierender Wirkung adsorbierter Anionen läßt sich nur unter der Annahme verstehen, daß mindestens zwei unterschiedliche Reaktionswege zur Oxidauflösung beitragen. Das Blockieren der Auflösungsreaktion durch Anionenadsorption führt formal zu der Vorstellung, daß die Reaktionsgeschwindigkeit einem Ansatz

$$\bar{R} = k_1[\text{H}^+] \theta_A + k_2(1 - \theta_A)$$

folgen sollten. Hinweise auf die Gültigkeit einer solchen Beziehung geben laufende Untersuchungen am System $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /Oxalat [41].

Die in der Literatur vorliegenden Ergebnisse erlauben eine Überprüfung der obigen Beziehung nicht. Es ist auch zu bedenken, daß in nichtsauren Lösungen die Sättigungskonzentrationen der betrachteten Oxide im allgemeinen sehr niedrig sind. Es ist dann nicht möglich, gleichgewichtsferne Verhältnisse zu realisieren, und somit darf bei kinetischen Überlegungen die Rückreaktion nicht mehr vernachlässigt werden.

Wie aus Abschnitt 2.2 folgt, sind stark adsorbierende Anionen auch starke Liganden für das entsprechende Metallion in homogener Lösung. Der freie Ligand kann deshalb die Sättigungskonzentration in der Lösung heraufsetzen und dadurch die Oxidauflösung begünstigen. Diese Zusammenhänge illustrieren Untersuchungen über die Auflösung von $\beta\text{-FeOOH}$ in EDTA-Lösungen [42]. Bei pH-Werten unter 8,5 wird EDTA auf der Festphase adsorbiert. Dadurch wird die Auflösungsreaktion inhibiert. Bei höheren pH-Werten ist EDTA nicht mehr adsorbiert, und die Lösungsgeschwindigkeit wird zusätzlich durch die Erhöhung der Sättigungskonzentration heraufgesetzt. EDTA inhibiert auch die Korrosion von Aluminium in einem Acetatpuffer von pH 4,7 [43].

Obschon die Wirkungsweise adsorbierter anionischer Inhibitoren nicht genau bekannt ist, lassen sich mit Hilfe des Koordinationsmodells oxidischer Grenzflächen immerhin einige Teilaspekte qualitativ verstehen. Das weite Einsatzgebiet von Phosphat und Silikat ist sicher teilweise eine Folge davon, daß diese

Ionen über einen großen pH-Bereich stark adsorbiert werden (Abb. 4). Möglicherweise wird die inhibierende Wirkung von Phosphat und anderen mehrzähligen Liganden, wie etwa Oxalat [44] dadurch unterstützt, daß sie Oberflächenkomplexe der Art $(=M)_2A$ bilden können. Der in Abschnitt 2.2 dargelegte Zusammenhang zwischen Aciditätskonstanten und Adsorbierbarkeit macht es auch verständlich, daß die Aluminiumkorrosion in alkalischen Lösungen vor allem mit den sehr schwach sauren Phenolderivaten inhibiert werden kann [45].

Die Wirkung von Inhibitoren wird in einigen Fällen in etwa neutralen [46] und alkalischen [47, 48] Lösungen durch den Zusatz zweiwertiger Metallionen wie Zn^{2+} und Ca^{2+} wesentlich verstärkt. Möglicherweise ist dieses Phänomen durch die Bildung ternärer Oberflächenkomplexe [19], d. h. durch eine Coadsorption zu erklären. Eine Coadsorption von Erdalkaliionen und Huminsäure wurde beispielsweise an Eisenoxiden nachgewiesen [49].

Im allgemeinen scheinen also adsorbierte Anionen im nichtsauren Bereich die Auflösung von Oxiden und Passivschichten zu inhibieren. Eine Ausnahme stellt das Verhalten von Aluminium in acetatgepufferten Fluoridlösungen dar [50]. Untersuchungen mit der rotierenden Scheibenelektrode haben ergeben, daß die Geschwindigkeit der Phasengrenzreaktion nicht nur von der potentialabhängigen Fluoridbelegung, sondern außerdem linear von der Konzentration des Fluorids in der Lösung abhängt. Dieses Verhalten wurde mit der Reaktion

als geschwindigkeitsbestimmendem Teilschritt erklärt (vgl. Abb. 7c).

Durch Zusatz von Oxalat kann die Fluoridkorrosion inhibiert werden [51]. Die in Abbildung 10 wiedergegebene Abhängigkeit der Korrosionsstromdichte i von der Oxalatkonzentration läßt sich mit einer Langmuir-Adsorptionsisothermen beschreiben. Der Inhibitorwirkungsgrad ist

$$\eta_i = \frac{i_o - i}{i_o} = 0,84 \frac{[Ox]}{5,0 \cdot 10^{-5} + [Ox]}$$

(i_o : Stromdichte ohne Oxalsäurezusatz; $[Ox]$: totale Oxalatkonzentration).

In fluoridfreiem Acetatpuffer ist die inhibierende Wirkung des Oxalats nur gering; es werden im

Abb. 10. Der Einfluß von Oxalat auf die Korrosionsstromdichte i von Reinaluminium in $5 \cdot 10^{-5}$ M Natriumfluorid bei pH 4 und $-1,0$ Volt (SCE). Rotierende Scheibenelektrode, 100 s^{-1} [51]

wesentlichen nur Reaktionsschritte gehemmt, an denen Fluorid beteiligt ist.

Obschon an diesem Beispiel der Zusammenhang zwischen Anionenadsorption und Korrosionsgeschwindigkeit klar demonstriert werden kann, reichen die Ergebnisse nicht aus, um ein generelles Modell der Oxidauflösung in schwach sauren Lösungen zu formulieren. In diesem Zusammenhang werden weitere Untersuchungen durchgeführt, wobei die elektrochemischen Experimente durch Studien an pulverförmigen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ergänzt werden [41].

5. Schlußbemerkungen

Das chemische Verhalten oxidischer Grenzflächen wird durch spezifische Ionenadsorption wesentlich mitbestimmt. Mit Hilfe eines Oberflächenkoordinationsmodells ist es gelungen, die Auflösungskinetik oxidischer Festphasen in Säuren unter einheitlichen Gesichtspunkten zu interpretieren: Die Lösungsgeschwindigkeit ist proportional der Wasserstoffionenkonzentration und dem Oberflächenbedeckungsgrad θ eines anionischen Komplexes. Da θ über eine Adsorptionsisotherme mit der Anionenkonzentration in der Lösung verknüpft ist, lassen sich die an zahlreichen System beobachteten irrationalen Reaktionsordnungen zwanglos auf physikalisch-chemischer Basis interpretieren.

Gebrochene Reaktionsordnungen bezüglich der gelösten Spezies lassen sich allerdings auch auf andere Art herleiten. Verschiedene Autoren [30, 52–54] betrachten die Oxidauflösung als Korrosionsvorgang, und sie verwenden einen Butler-Volmer-Ansatz, um die Auflösungsgeschwindigkeit mit einer anodischen

und einer kathodischen Teilstromdichte zu beschreiben. Vor allem Vermilyea [53] hat die zu erwartenden Reaktionsordnungen auf elektrodenkinetischer Grundlage formal hergeleitet, ohne daß die zahlreichen möglichen Fälle durch konkrete Beispiele belegt werden. Einzig die Arbeit von Koch [26] läßt sich in den Formalismus einordnen, wenn Reaktionsordnungen von 0,40 bis 0,69 auf $\frac{1}{2}$ – wie von der Theorie gefordert – gerundet werden. Das hier entwickelte Modell hat gegenüber den elektrodenkinetischen Ansätzen den Vorteil, neben den Ergebnissen von Koch zahlreiche weitere Arbeiten zu interpretieren, und es erlaubt auch Voraussagen über relative Auflösungsgeschwindigkeiten in Gegenwart verschiedener Anionen.

Die Wirkungsweise von Inhibitoren der Oxidauflösung läßt sich aufgrund des Oberflächenkoordinationsmodells vorläufig nicht vollständig verstehen. Es sind weitere gezielte Untersuchungen über die Oxidauflösung notwendig. Valverde und Wagner [55] haben in einer programmatischen Arbeit die Faktoren zusammengestellt und diskutiert, die bei der Planung von systematischen Auflösungs experimenten zu berücksichtigen sind. Darüber hinaus ergibt sich die Forderung, das Probenmaterial auch hinsichtlich seiner grenzflächenchemischen Eigenschaften eingehend zu charakterisieren.

Durch den vermehrten Einbezug grenzflächenchemischer Aspekte läßt sich schließlich eine vertiefte Einsicht in die Elementarvorgänge der Oxidauflösung und der Inhibition erhoffen, die dann zu verfeinerten Modellvorstellungen führen, oder die in bestehende Modelle der Oxidauflösung [52–54] und der Verwitterung von Silikaten [56] integriert werden können.

Literatur

- Schwenk, W., *Werkstoffe und Korrosion* **27**, 157 (1976).
- Vetter, K. J., *Z. Elektrochem.* **59**, 67. (1955). K. G. Weil, U. F. Frank; *Z. Elektrochem.* **56**, 814 (1952).
- Heusler, K. E., W. Allgaier, *Werkstoffe und Korrosion* **22**, 297 (1971).
- Cone, W. H., H. V. Tartar, *J. Amer. Chem. Soc.* **56**, 48 (1934).
- Hohl, H., L. Sigg, W. Stumm, in: *Advances in Chemistry Series No. 189 „Particulates in Water“* (Ed. M. C. Kavanaugh und J. O. Leckie), American Chemical Soc. 1980.
- Stumm, W., R. Kummert, L. Sigg, *Croat. Chem. Acta* **53**, 291 (1980).
- Schindler, P. W., in: *Adsorption of Inorganics at the Solid-Liquid Interface* (Ed. M. A. Anderson und A. Rubin). *Ann Arbor Science* (1981).
- Schindler, P. W., H. Gamsjäger, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* **250**, 759 (1972).
- Westall, J., H. Hohl, *Adv. in Colloid and Interface Sci.* **12**, 265 (1980).
- Kummert, R., W. Stumm, *J. Colloid Interface Sci.* **75**, 373 (1980); R. Kummert, Diss. ETH Nr. 6371 (1979).
- Peri, J. B., *J. Phys. Chem.* **69**, 211; 220 (1965).
- Sigg, L., W. Stumm, *Colloids and Surfaces* **2**, 101 (1981); L. Sigg, Diss. ETH Nr. 6417 (1979).
- Santschi, P., P. W. Schindler, *J. Chem. Soc. Dalton* **181**, (1974).
- Weber, W. J., W. Stumm, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 237 (1964).
- Schindler, P. W., B. Fürst, R. Dick, P. U. Wolf, *J. Colloid Interface Sci.* **55**, 469 (1976).
- Stumm, W., H. Hohl, F. Dalang, *Croat. Chem. Acta* **48**, 491 (1976).
- Hohl, H., W. Stumm, *J. Colloid Interface Sci.* **55**, 281 (1976).
- Davis, J. A., J. O. Leckie, *J. Colloid Interface Sci.*, im Druck.
- Bourg, A. C. M., P. W. Schindler, *Chimia* **32**, 166 (1978); A. C. M. Bourg, S. Joss, P. W. Schindler, *Chimia* **33**, 19 (1979).
- Adamson, A. W., *Physical Chemistry of Surfaces*, 3rd Ed. Interscience Publishers, New York (1976).
- Schindler, P. W., H. R. Kamber, *Helv. Chim. Acta* **51**, 1781 (1968).
- Gupta, S., Dissertation, Universität Bern 1976.
- Tartar, H. V., C. C. Bryan, H. Shinn, *J. Amer. Chem. Soc.* **55**, 2266 (1933).
- Clay, J. P., A. W. Thomas, *J. Amer. Soc.* **60**, 2384 (1938).
- Azuma, K., H. Kametani, *Trans. AIME* **230**, 853 (1964).
- Koch, G., *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **69**, 141 (1965).
- Cornell, R. M., A. M. Posner, J. P. Quirk, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38**, 563 (1976).
- Devuyst, E., I. H. Warren, *Proc. Symp. Oxide-Electrolyte Interfaces* (Ed. R. S. Alwitt) S. 112. *The Electrochem. Soc.*, Princeton (1973).
- Furuichi, R., N. Sato, G. Okamoto, *Chimia* **23**, 455 (1969).
- Seo, M., R. Furuichi, G. Okamoto, N. Sato, *Trans. Jap. Inst. Metals* **16**, 519 (1975).
- Shying, M. E., T. E. Florence, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32**, 3493 (1970); **34**, 213 (1972).
- Takeuchi, T., C. K. Hanson, M. E. Wadsworth, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33**, 1089 (1971).
- Pryor, M. J., U. R. Evans, *J. Chem. Soc. (London)* 3330 (1949).
- Surana, V. S., I. H. Warren, *Trans. Inst. Min. Metall. (Sect. C)* **78**, C 133 (1969).
- Valverde, N., *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **80**, 333 (1976).
- Packter, A., H. S. Dhillon, *J. Chem. Soc. (A)* 2588 (1969).
- Gastuche, M.-C., L. Vielvoys, *Bull. Soc. Chim. France* 1216 (1960).
- Nitschmann, H., *Helv. Chim. Acta* **21**, 1609 (1938).
- Spooner, R. C., *Metal Finishing* (1968) Dec., 44; (1969) Jan., 80.
- Vermilyea, D. A., W. Vedder, *Trans. Farad. Soc.* **66**, 2644 (1970).
- Furrer, G., W. Stumm, unveröffentlichte Ergebnisse.
- Rubio, J., E. Matijević, *J. Colloid Interface Sci.* **68**, 408 (1979).
- Grauer, R., unveröffentlichte Ergebnisse.
- Parfitt, R. L., V. C. Farmer, J. D. Russell, *J. Soil Sci.* **28**, 29 (1977).
- Subramanyan, N., V. Kapali, S. V. Iyer, *Corr. Sci.* **11**, 115 (1971).
- Zecher, D. C., *Materials Performance* **15**, 33 (April 1976).
- Milička, L., *Z. physik. Chem.* **246**, 133 (1971).
- Subramanyan, N., A. R. Yamuna, *Brit. Corr. J.* **4**, 32 (1969).
- Tipping, E., *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 191 (1981).
- Wiedmer, E., R. Grauer, *Aluminium* **50**, 268 (1974).
- Žutić, V., unveröffentlichte Ergebnisse.
- Engell, H. J., *Z. phys. Chem. N. F.* **7**, 158 (1958).
- Vermilyea, D. A., *J. electrochem. Soc.* **113**, 1067 (1966).

54. Diggle, J. W., Dissolution of Oxide Phases, in: Oxide and Oxide Films, Vol. 2 (Ed. J. W. Diggle). Marcel Dekker, New York (1973).
55. Valverde, N., C. Wagner, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **80**, 330 (1976).
56. Dibble, W. E., W. A. Tiller, Geochim. Cosmochim. Acta **45**, 79 (1981).

Eingegangen am 15. Februar 1982;
akzeptiert am 2. August 1982

Anschrift der Verfasser:

Priv.-Doz. Dr. R. Grauer
Eidgen. Institut für Reaktorforschung (EIR)
CH-5303 Würenlingen

Prof. Dr. W. Stumm
Eidgen. Anstalt für Wasserversorgung,
Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG)
CH-8600 Dübendorf