

Влияние на комплексообразуването върху равновесните коефициенти на съкристализация в системата $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{O}_4(\text{II}) - 3\text{d-елементи}$

Ж.Пенчева, Б. Донкова, М. Джарова

Influence of complex formation onto the equilibrium cocrystallization coefficients in the system $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{O}_4(\text{II}) - 3\text{d-elements}$. This paper describes the determination of the equilibrium cocrystallization coefficients D_{ion}^0 of Mn and Co, and D_{comp}^0 of Mn, Co and Ni, taking into consideration the influence of two parallel-running processes – ion exchange and adsorption of neutral complexes. An equation for calculating the D_{exp} for Mn and Co, at different complex compositions of the solution, using the D_{ion}^0 and D_{comp}^0 , has been propounded.

Key words: equilibrium coefficient, cocrystallization, oxalates.

ВЪВЕДЕНИЕ

При съкристализация из водни разтвори важна характеристика на процеса е равновесният коефициент на съутяване D , който при изоморфни системи, каквито са изследваните в настоящата работа, се означава като равновесен коефициент на съкристализация. В [1] е показано, че теоретичното определяне на този коефициент е силно затруднено поради необходимостта от отчитане влиянието на редица фактори върху стойността му, а в изследваните системи и от наличие на комплексообразуване. От практическа гледна точка познаването на стойността на равновесния коефициент D е важно, защото той лимитира минималното или максималното съдържание на микрокомпонента в твърдата фаза. Ето защо създаването на методика за изчислението му, макар и в ограничен интервал от стойности на параметри, влияещи върху стойността му, е от значение и именно това е целта на настоящата работа.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

В [2,3] са определени експерименталните коефициенти (D_{exp}) на съкристализация на $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Ni}(\text{II})$ с $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при две различни концентрации на оксалатни йони. В настоящата работа са използвани експерименталните резултати от тези две работи.

Поради наличие на комплексообразуване в изследваната система равновесните коефициенти са определяни в две среди, условно означени като среда I и среда II, различаващи се по концентрацията на $\text{C}_2\text{O}_4(\text{II})$. За среда I тази концентрация се определя от разтворимостта на $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а за среда II – от внесения излишък на оксалатни йони. Среда I се приготвя като 0,01 М K_2SO_4 се насища с $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Тоталните концентрации на Zn и оксалатни йони в тази среда са $4.6 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. За приготвянето на среда II разтвор на 0.01 М $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ се насища с $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и тоталната концентрация на Zn е $2 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, а тоталната концентрация на $\text{C}_2\text{O}_4(\text{II})$ е практически $1 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$. Чрез използване на програмен продукт и стойностите на стабилитетните константи [4,5] във всяка среда е оценен комплексният състав на разтвора в началото на процеса, който в условията на прекристализация остава практически постоянен и е идентичен с този в условията на изследване на адсорбцията, който е даден в [6]. При използваните концентрации на оксалатни йони макро- и микрокомпонентите се намират в среда I под формата на йони, $\text{Me}(\text{II})$, и неутрални комплекси $[\text{MeC}_2\text{O}_4]^0$, а в среда II - като неутрални $[\text{MeC}_2\text{O}_4]^0$ и дилигандни комплекси $[\text{Me}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{-2}$.

ИЗЧИСЛЕНИЯ

Експерименталните коефициенти на съкристализация D_{exp} са изчислени по формулата:

$$D_{\text{exp}} = (n_{\text{Me}} \cdot C_{\text{Zn}}) / (n_{\text{Zn}} \cdot C_{\text{Me}}) \quad (1),$$

където: n_{Zn} и n_{Me} са моловете макро- и микрокомпонент в твърдата фаза; C_{Zn} и C_{Me} – тоталните моларни концентрации на макро- и микрокомпонента в разтвора, mol/dm^3 . Коефициентите D_{exp} , определени в среда I, се означават с D_{exp}^I , а тези в среда II – с D_{exp}^{II} .

В предишна наша работа [6] при изследване адсорбцията на манган и кобалт е показано, че: 1. в среда I тя се определя от два успоредно протичащи процеса – йонен обмен и адсорбция на неутрални оксалатни комплекси, $[\text{MeOx}]^0$; 2. в среда II, в която са налице моно- и дилигандни комплекси, последните не участват в процеса на адсорбция. Тъй като адсорбцията е първият етап от включването на микрокомпонента, може да се приеме, че процесите определящи съкристализацията в условията на прекристализация са същите, които определят адсорбцията. Ето защо равновесният коефициент D може да се представи чрез D_{ion} и/или D_{comp} , отчитащи различния начин на включване на микрокомпонента – чрез йонен обмен и чрез адсорбция на неутрални комплекси. Тъй като в среда II отсъстват йони, изчисленият по ур. (1) коефициент D_{exp}^{II} ще се определя само от адсорбцията на неутралните комплекси и може да бъде означен като $D_{\text{comp(exp)}}^{II}$.

$$D_{\text{exp}}^{II} = D_{\text{comp(exp)}}^{II} \quad (2),$$

При изчисляване на $D_{\text{comp(exp)}}^{II}$ се използват тоталните концентрации на макро- и микрокомпонентите в разтвора. При замяна на тези концентрации с концентрациите на съответните неутрални комплекси се получава истинският коефициент на съкристализация, означаван като D_{comp}^0 , който вече не зависи от състава на средата

$$D_{\text{comp}}^0 = D_{\text{comp(exp)}}^{II} \cdot (\alpha_{[\text{ZnOx}]^0}^{II} / \alpha_{[\text{MeOx}]^0}^{II}) \quad (3),$$

където $\alpha_{[\text{ZnOx}]^0}^{II}$ и $\alpha_{[\text{MeOx}]^0}^{II}$ са молните части на неутралните комплекси на макро- и микрокомпонентите в среда II.

В среда I, при ниската концентрация на оксалатни йони, и макро-, и микрокомпонентите са под формата на йони и неутрални комплекси. В случаите когато освен адсорбция на неутрални комплекси протича и йонен обмен, изчисляваният по у-ние (1) D_{exp}^I може да се представи като сума от две съставлящи

$$D_{\text{exp}}^I = D_{\text{ion(exp)}}^I + D_{\text{comp(exp)}}^I \quad (4),$$

където $D_{\text{ion(exp)}}^I$ е коефициентът, характеризиращ равновесното включване чрез йонен обмен, а $D_{\text{comp(exp)}}^I$ характеризира равновесното включване чрез неутрални комплекси. При това

$$D_{\text{comp(exp)}}^I = D_{\text{comp}}^0 \cdot (\alpha_{[\text{MeOx}]^0}^I / \alpha_{[\text{ZnOx}]^0}^I) \quad (5),$$

където: $\alpha_{[\text{MeOx}]^0}^I$ и $\alpha_{[\text{ZnOx}]^0}^I$ са молните части на неутралните комплекси на макро- и микрокомпонентите в среда I. D_{comp}^0 е определеният по у-е (3) истински коефициент. След съответното заместване в у-ние (4) може да се определи $D_{\text{ion(exp)}}^I$ в среда I

$$D_{\text{ion(exp)}}^I = D_{\text{exp}}^I - D_{\text{comp}}^0 \cdot (\alpha_{[\text{MeOx}]^0}^I / \alpha_{[\text{ZnOx}]^0}^I) \quad (6),$$

Стойността на $D_{\text{ion(exp)}}^I$ зависи от състава на средата. За да се получи истинската стойност на коефициента на съкристализация, свързан с йонен обмен, D_{ion}^0 , е необходимо да се отчетат концентрациите на йоните на макро- и микрокомпонентите в разтвора:

$$D_{\text{ion}}^0 = D_{\text{ion(exp)}}^I \cdot (\alpha_{\text{Zn(II)}} / \alpha_{\text{Me(II)}}) \quad (7),$$

където: $\alpha_{\text{Zn(II)}}$ и $\alpha_{\text{Me(II)}}$ са молните части на йоните съответно на макро- и микрокомпонентите в среда I. Стойностите на съответните молни части α , използвани в уравнения 3,5,6 и 7 са оценени в [6].

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Всички изследвани системи след 30-45 дни стигат до стационарно състояние, което се запазва в рамките на наблюдавания тримесечен период. Стойностите на D_{exp} за Mn, Co и Ni в системата $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{O}_4(\text{II}) - \text{Me}$ (Me = Mn, Co, Ni) за 93-тия ден в двете среди, при различна начална концентрация на микрокомпонента и различна гъстота на суспензията, са усреднени и средните аритметични стойности $\bar{D}_{\text{exp}}^I$ и $\bar{D}_{\text{exp}}^{II}$, съответно за среда I и среда II [2,3], са представени в табл. 1. Експерименти за определяне на равновесни коефициенти на включване на никел са провеждани само в среда I, тъй като в [6] е показано, че в среда II никелът се свързва необратимо върху повърхността на цинковия оксалат.

Таблица 1. Стойности на $\bar{D}_{\text{exp}}$ за Mn, Co и Ni в среда I и среда II.

Микрокомп. → Коефициент ↓	Манган	Кобалт	Никел
$\bar{D}_{\text{exp}}^I$	0.055 ± 0.005	0.74 ± 0.05	1.7 ± 0.2
$\bar{D}_{\text{exp}}^{II}$	0.13 ± 0.03	0.9 ± 0.1	

Стойностите на $\bar{D}_{\text{exp}}^I$ и $\bar{D}_{\text{exp}}^{II}$ от таблица 1 са използвани в уравнения 2-7. В резултат са получени истинските равновесни коефициенти на съответните микрокомпоненти, свързани с йонен обмен и адсорбция на неутрални комплекси, които са представени в таблица 2.

Таблица 2. Експериментални и истински равновесни коефициенти, свързани с йонен обмен и с адсорбция на неутрални комплекси за Mn, Co и Ni.

Вид на равновесния коефициент	Среда I			Среда II	
	Mn	Co	Ni	Mn	Co
$D_{\text{comp(exp)}}^{II}$				0.13 ± 0.03	0.9 ± 0.1
$D_{\text{comp(exp)}}^I$	0.020 ± 0.004	0.56 ± 0.12	1.7 ± 0.2		
D_{comp}^0	0.08 ± 0.02	0.70 ± 0.10	1.3 ± 0.2	0.08 ± 0.02	0.70 ± 0.10
$D_{\text{ion(exp)}}$	0.035 ± 0.007	0.18 ± 0.03			
D_{ion}^0	0.009 ± 0.002	0.14 ± 0.03			

Резултатите, представени в табл.2, показват, че и за манган, и за кобалт стойностите на D°_{ion} са значително по-ниски от тези на D°_{comp} . Следователно в условията на прекристализация, при ниска концентрация на оксалатни йони, включването на тези 3d-елементи в цинков оксалат чрез неутрални комплекси ще има значителен дял, независимо от ниската молна част на $[\text{MeOx}]^{\circ}$ в разтвора. Аналогичен извод за доминиращата роля на $[\text{MeOx}]^{\circ}$ беше направен и при изучаване на адсорбцията на същите елементи върху финодисперсна утайка от цинков оксалат [6]. Определените в същата работа равновесни повърхностни коефициенти на адсорбция $D^{\circ}_{\text{S(ion)}}$ и $D^{\circ}_{\text{S(comp)}}$ са близки по стойност и в рамките на грешката са практически еднакви с определените в настоящата работа обемни равновесни коефициенти D°_{ion} и D°_{comp} . Това е указание, че при прекристализация и в двете среди равновесното включване в системите $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{O}_4(\text{II}) - \text{Me}$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Co}$) се определя главно от равновесно адсорбиране в първия повърхностен слой S и в адсорбционния слой A микрокомпонент. В слой S той се адсорбира чрез йонен обмен, докато в слой A -чрез неутрални оксалатни комплекси. От друга страна, въз основа на извода, направен в [6], както и от близките стойности между повърхностните и обемните равновесни коефициенти в среда II, може да се заключи, че дилигандните комплекси, които са налице при висока концентрация на оксалатни йони, не участват директно във включването и при прекристализация.

Анализът на резултатите, получени в настоящата работа и на тези от изучаването на адсорбцията на Mn и Co върху цинков оксалат дихидрат [6] дават основание да се предложи общо уравнение за изчисляване както на обемните равновесни коефициенти на съкристализация, така и на повърхностните равновесни коефициенти на адсорбция на тези елементи при концентрации на оксалатни йони в интервала $4 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$:

$$D_{\text{exp}} = D^{\circ}_{\text{ion}} \cdot (C_{\text{Me(II)}}/C_{\text{Zn(II)}}) + D^{\circ}_{\text{comp}} \cdot (C_{[\text{MeOx}]^{\circ}}/C_{[\text{ZnOx}]^{\circ}}) \quad (8)$$

където значението на използваните величини е същото, като в уравнения 1-7.

Както беше отбелязано експерименти за определяне на равновесни коефициенти на включване на никел са провеждани само в среда I, тъй като в [6] е показано, че в среда II никелът се свързва необратимо върху повърхността на цинковия оксалат. В същата работа е установено, че при ниска концентрация на оксалатни йони $4.6 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, никелът се адсорбира само под формата на неутрални комплекси в слой A и че отсъства йонен обмен между първия повърхностен слой S и наличните в разтвора Ni(II) . Ето защо представените в табл. 2 обемни равновесни коефициенти, D°_{exp} са равни на $D^{\circ}_{\text{comp(exp)}}$. По у-ние (3) е пресметната стойността на D°_{comp} (табл. 2). При това, както и в горните две системи с манган и кобалт, така и в тази, $D^{\circ}_{\text{comp(exp)}}$ и D°_{comp} са практически равни на съответните равновесни повърхностни коефициенти $D^{\circ}_{\text{S(comp)}}$ и $D^{\circ}_{\text{S(ion)}}$ [6]. Това показва, че и в тази система кристалите наследяват от повърхността равновесно адсорбиране микрокомпонент и че други процеси на практика не влияят върху включването при прекристализация. Уравнение, аналогично на уравнение (8), за връзката между D_{exp} и D°_{comp} на никел може да се предложи, но то би могло да се приложи в много тесен концентрационен интервал на оксалатни йони - до $\sim 8 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. Над тази концентрация вече се образува и дилигандният комплекс на никела и съответно започва необратимото му свързване на повърхността.

Следователно, чрез определянето на равновесните коефициенти на съкристализация само при два подходящо избрани комплексни състава на разтворите и използването на програмен продукт за оценяване на последните и чрез използване на предложената в настоящата работа система за изчисления, в определен концентрационен интервал на $\text{C}_2\text{O}_4(\text{II})$ могат да бъдат изчислени

равновесните коефициенти на съкристализация в системата $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{O}_4(\text{II}) - \text{Me}$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) без да се провеждат продължителни експерименти.

ИЗВОДИ

1. При отчитане протичането на два успоредни процеса, определящи включването при прекристализация – йонен обмен и адсорбция на неутрални комплекси, са определени истинските коефициенти на съкристализация D_{ion}^0 на Mn и Co и D_{comp}^0 на Mn , Co и Ni .

2. Предложено е уравнение за изчисляване на равновесния коефициент на съкристализация, D_{exp} , за Mn и Co при различен комплексен състав на разтвора, в определен интервал от концентрации на $\text{C}_2\text{O}_4(\text{II})$ чрез използване на D_{ion}^0 и D_{comp}^0 .

3. В системата $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{O}_4(\text{II}) - \text{Me}$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Co}$) D_{ion}^0 е значително по-малък от D_{comp}^0 , поради което при прекристализация обемът наследява адсорбираното от повърхностните слоеве A и S , а дифузията на йони в по-вътрешни слоеве може да бъде пренебрегната.

4. Близките стойности между съответните обемни (D^0) и повърхностни (D_s^0) коефициенти дават основание равновесните коефициенти на съкристализация в изследваните системи да се определят с достатъчна точност и от кинетичните криви на адсорбция.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Kirkova, E., M.Djarova, B.Donkova. Inclusion of Isomorphous Impurities during Crystallization from Solutions. - Prog. Crystal Growth and Charact. 32 (1996) 111-134
- [2]. Пенчева Ж., Б. Донкова, М. Джарова, Научни трудове, РУ "Ангел Кънчев", Русе, 2008, 33-37.
- [3]. Пенчева Ж., Б. Донкова, М. Джарова, Научни трудове, РУ "Ангел Кънчев", Русе, 2008, 38-42.
- [4]. U.U. Lur'e - Spravochnik Analiticheskoi Khimii (Handbook of Analytical Chemistry), Khimiya, Moscow, 1979.
- [5]. Martell, A. Stability Constants of Metal-ion Complexes. Section II: Organic Ligands, London, The Chemical Society, Burlington House, 1964.
- [6]. Pencheva J., B. Donkova, M. Djarova, S. Maksimova, Cryst. Res. Technol. 40, № 4-5, 2005

За контакти:

д-р Жасмина Александрова Пенчева, катедра "Ремонт, надежност и химични технологии", Русенски университет "Ангел Кънчев", Тел.: 082/ 888 733, 888 459.

Докладът е рецензиран.