Фактори, влияещи върху количеството на включените Mn(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) в $ZnC_2O_4.2H_2O$ при изотермичната му кристализация из водно-оксалатни разтвори

Ж. Пенчева, Б. Донкова, М. Джарова

Factors effecting the quantity of Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) included in the $ZnC_2O_4.2H_2O$ during its isothermal crystallization out of aqueous-oxalate solutions. *It is ascertained that the quantity of Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) included in the $ZnC_2O_4.2H_2O$ depends on the concentration of the oxalate ions within the system, respectively on the neutral oxalate complexes' concentration of the investigated ions (MeOx). The segregation of MnOx and CuOx on the steps of growth and the surface lead to a considerable increase of the inclusion. The same effect is exerted by the higher speed of crystallization.*

Key words*: inclusion, cocrystallization, coprecipitation, oxalates,3d-elements.*

ВЪВЕДЕНИЕ

В предишни наши работи [1,2] е установено, че между количеството на включените Mn(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) в $ZnC_2O_4.2H_2O$ при изотермичната му кристализация из водно-оксалатни разтвори и стабилитетната константа на неутралните им оксалатни комплекси съществува корелация [1], както и че включването се определя от съдържанието на тези комплекси в разтвора [2].

В следващи работи [3,4,5,6], е изучен детайлно механизма на адсорбция на Mn(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) върху квазистабилна повърхност на $ZnC_2O_4.2H_2O$ при две различни концентрации на оксалатни йони т.е. при два различни комплексни състава на разтвора. При тези два състава са проследени и кинетиките на включване на Mn(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) в $ZnC_2O_4.2H_2O$ при много ниски скорости на растеж, в условията на спонтанна прекристализация т.е. при условия, близки до равновесните [7,8,9].

В настоящата работа се анализират факторите, които влияят на включването на изброените микрокомпоненти в $ZnC_2O_4.2H_2O$ при изотермичната му масова кристализация из преситени разтвори т.е. при неравновесни условия.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Начин на работа

Изотермичното снемане на пресищането в изследваната система протича при две различни фонови среди на C_2O_4(II), определящи два различни комплексни състава на разтворите. Средата с по-ниска концентрация на C_2O_4(II) ($4,6\times10^{-4}$ mol/dm^3) условно е означена като среда I, а тази , с по-висока (1×10^{-2} mol/dm^3) – среда II. При използваните концентрации на оксалатни йони макро- и микрокомпонентите се намират в среда I под формата на йони, Me(II), и неутрални комплекси $[MeC_2O_4]^0$, а в среда II - като неутрални $[MeC_2O_4]^0$ и дилигандни комплекси $[Me(C_2O_4)_2]^{-2}$.

В среда I се работи с 0,02M разтвори на $ZnSO_4$ и $K_2C_2O_4$, а в среда II – с 0,02M разтвор на $ZnSO_4$ и 0,04M разтвор на $K_2C_2O_4$. Примесът се поставя в разтвора на $K_2C_2O_4$ под формата на $MeSO_4$. Разтворите се темперират около 30 min при 25^{0}C преди да се смесят в термостатирания съд, в който протича съкристализацията. Работи се при 25 ± 0,05^{0}C и pH = 3,0±0,1. Разбъркването е с механична бъркалка (около 1000 об./ min) . През определени интервали от време се вземат проби суспензия за анализ, като филтруването се извършва с използване на Milipore мембранен филтър (0,32 μm). Анализът на филтрата за съдържание на катионите на макро- и микрокомпонентите става с използване на атомно-абсорбционен анализ.

Коефициентът на пресищане при среда I е ~ 22, а при среда II – около 45. Независимо от съществената разлика в коефициентите на пресищане в двете среди, масата на изкристализиралия макрокомпонент след снемане на пресищането при двете среди е само 2-3 % (разтворимостта на $ZnC_2O_4.2H_2O$ в среда I е $4,6\times10^{-4}$ mol/dm^3, а в среда II – $2,2\times10^{-4}$ mol/dm^3). И при двете пресищания се образуват добре оформени кристали с размер 0,5 – 4 μm и не се наблюдава агрегация .

Експериментите са провеждани както при самостоятелното присъствие на всеки от микрокомпонентите в системата, така и при съвместното им присъствие. В първия случай системите са означени като бикомпонентни, тъй като и Zn(II) участват в конкуренцията за C_2O_4(II), а във втория - като поликомпонентни.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Количеството на включения примес δ(като % от изходното съдържание в системата) се определя при снемане на пресищането α ~ 90% (в края на стръмната част на кинетичната крива). Това отговаря при среда I на време около 40 min, а при среда II – около 10 min. Получените данни, при самостоятелното присъствие на всеки от микрокомпонентите и при съвместното им присъствие , са представени в таблица 1.

Таблица1Количеството на включения примес δ (като % от изходното съдържание в системата) при α ~ 90% .

Микроком-понент	Среда I		Среда II	
	Бикомпо-нентна система	Поликомпо-нентна система	Бикомпо-нентна система	Поликомпо-нентна система
Cu	81±2	82±2	42±2	46±2
Mn	33±2	18±2 (1)	54±2	53±2
Co	34±2	21 ±2 (1)	37±2	33±2
Ni	37±2	37±2	40±2	36±2

(1) – Mn и Co се включват в $ZnC_2O_4.2H_2O$ в тази система само до α ~ 30% .

Съпоставянето на данните от таблица 1 за среда I, в която е налице конкуренция за C_2O_4(II) между всички двувалентни йони в системата, със съответните стабилитетни константи на монооксалатните им комплекси (таблица 2 [10,11]) показва , че количеството на включения микрокомпонент е пропорционално на стабилитетната константа на неутралния му комплекс, което е в съответствие с установената роля на този комплекс при адсорбция на изследваните микрокомпоненти върху квазистабилна повърхност на $ZnC_2O_4.2H_2O$ при ниска концентрация на C_2O_4(II) [4]. Аналогичен извод е направен и в [2].

Таблица 2 Стабилитетни константи на моно- и диоксалатните комплекси на Zn(II), Cu(II), Mn(II), Co(II) и Ni(II).

	Zn(II)	Cu(II)	Mn(II)	Co(II)	Ni(II)
lgK_1	4,85	6,70	3,82	4,70	5,30
lgK_1K_2	7,55	8,90	5,25	5,80	5,51

В среда I в бикомпонентните, а и в поликомпонентната системи , количеството на включения Mn е много близко до това на включения Co. На пръв поглед този резултат като че ли противоречи на направения по-горе извод, ако се съпоставят стойностите на стабилитетните константи на неутралните комплекси на Mn(II) и Co(II) (табл.2). Причината за значителното включване на Mn е в установената в [2,13] сегрегация на неутралния му комплекс върху стъпалата на растеж, чийто локален адсорбционен коефициент е висок и в значителна степен определя включването при скоростите, които се реализират в условията на експеримента . $[CoC_2O_4]$ не сегрегира [4], а се адсорбира само върху терасите на растящите кристали с коефициент значително по-малък от равновесния, поради малкото време на контакт на терасите с разтвора. Сегрегацията върху стъпалата на растеж, както и максималната стойност на стабилитетната константа на неутралния меден комплекс са причина количеството на включената мед да е най-голямо и да е едно и също и в би- и в поликомпонентната системи.

При снемане на пресищането концентрацията на C_2O_4(II) намалява и при α ~ 30% Mn(II) и Co(II) практически не могат да образуват неутрални комплекси в присъствието на Cu(II) , Ni(II) и Zn(II), чиито комплекси са значително по-стабилни. Така обемът на кристалите от $ZnC_2O_4.2H_2O$ се оказва нехомогенен по отношение на тези два елемента – те са концентрирани само във вътрешните слоеве, а във външните са включени само Cu(II) и Ni(II).

В среда II , в която няма конкуренция за C_2O_4(II) , количествата на неутралните комплекси на Mn(II) и Co(II) и в бикомпонентни, и в поликомпонентни системи са близки [4] и може да се очаква, че количествата на включените два микрокомпонента ще са близки.. Количеството на включения Mn , обаче, е значително по-голямо от това на Co , (табл.1) . Причината за тази голяма разлика е по-високата скорост на кристализация в този вид системи (пресищането се снема почти четири пъти по-бързо в сравнение със среда I). При по-високи скорости адсорбцията върху терасите е по-малка, а обемът наследява главно това, което е адсорбирано върху стъпалата на растеж.

За $[CuC_2O_4]$ също е характерна сегрегация върху стъпалата на растеж, но количеството на включената Cu е по-ниско в сравнение с това в среда I и с това на Mn в среда II. Причината е , че дилигандният комплекс на Cu е значително по-стабилен от дилигандните комплекси на Mn(II) , Co(II) и Ni(II) и неговата концентрация в среда II е по-голяма от тази на монолигандния (за останалите микрокомпоненти преобладава монолигандният) [4].

Адсорбцията на Ni(II) в среда II има по-специфичен характер и включването на този микрокомпонент при тези условия няма да бъде анализирано в тази работа.

Сравняването на данните от табл.1 за среда I и среда II показва, че при съутаяването на Mn(II) , Co(II) , Ni(II) и Cu(II) с $ZnC_2O_4.2H_2O$ в поликомпонентна система, в условията на изотермична кристализация в среда II при коефициент на пресищане ~ 45 (pH=3,0 и температура – 25^0C) се получават кристали, в които и четирите изучени микрокомпонента са разпределени в целия обем, за разлика от

съутаяването в среда I. Освен това в тази среда количеството на включената Cu е съизмеримо с това на останалите микрокомпоненти, докато в среда I е 2-3 пъти по-високо.

ИЗВОДИ

1. Концентрацията на C_2O_4(II) оказва различно влияние върху количеството на включените Mn(II) , Co(II) , Ni(II) и Cu(II) в $ZnC_2O_4.2H_2O$. Ниската концентрация благоприятства съутаяването на Cu(II) , а високата – на Mn(II) и Co(II) . Включването на Ni(II) почти не се влияе от концентрацията на C_2O_4(II).

2. При ниска концентрация на C_2O_4(II) определяща е конкуренцията за оксалатни йони за образуване на монолигандни комплекси, участващи в процеса на включването,.

3. Сегрегацията на [MnC_2O_4] върху стъпалата на растеж е причина за неочаквано високото включване на Mn(II) и при високи, и при ниски концентрации на C_2O_4(II).

4. Скоростта на кристализация влияе върху включването на Mn(II) , Co(II) , Ni(II) и Cu(II) в $ZnC_2O_4.2H_2O$. Ниските скорости благоприятстват съутаяването на Co(II) и Ni(II), а високите – на Mn(II) и Cu(II).

5. При ниска концентрация на оксалатни йони Mn(II) и Co(II) са разпределени неравномерно в обема на кристалите $ZnC_2O_4.2H_2O$. При това количеството на съутаената Cu е 2-3 пъти по-голямо от това на останалите микрокомпоненти.

6. При високи концентрации на C_2O_4(II) – всички изследвани микрокомпоненти са разпределени сравнително равномерно по целия обем на кристалите и при определени изходни концентрации може да бъде получен $ZnC_2O_4.2H_2O$ с желано съдържание на Mn(II) , Co(II) , Ni(II) и Cu(II) или само на някои от изброените 3d-катиони.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Пенчева Ж., Б.Донкова, М.Джарова, Ив.Атанасов, Научни трудове на РУ “А.Кънчев”, Русе, 1999, т.37, серия 10, 99 – 101

[2] Donkova B., J. Pencheva, M. Jarova, Cryst.Res. Technol.39, No 3, 2004, 207.

[3] Pentcheva J., E. Kirkova, M. Djarova, in: Proceedings of the 11th Symposium on Industrial Crystallization,Garmisch-Partenkirchen, 18-20 September 1990, Ed. Mersmann, 1990, 677.

[4] Pencheva J., B. Donkova, M. Djarova, S. Maksimova, Cryst. Res. Technol. 40 , № 4-5, 2005, 370.

[5] Пенчева Ж.,Б.Донкова, М.Джарова,Научни трудове , РУ "Ангел Кънчев", Русе, 2008, 33-37.

[6] Пенчева Ж.,Б.Донкова, М.Джарова,Научни трудове , РУ "Ангел Кънчев", Русе, 2008, 38-42.

[7] Пенчева Ж., Б.Донкова, М.Джарова, Научни трудове на РУ “А.Кънчев”, Русе, 2007, т.46, серия 2, 33– 37

[8] Пенчева Ж., Б.Донкова, М.Джарова, Научни трудове на РУ “А.Кънчев”, Русе, 2007, т.46, серия 2, 38– 42

[9] Пенчева Ж., Б.Донкова, М.Джарова, Научни трудове на РУ “А.Кънчев”, Русе, 2009, т.48, серия 9, 120– 42

[10] U. U. Lur’e - Spravochnik Analiticheskoi Khimii (Handbook of Analytical Chemistry), Khimiya, Moscow 1979.

[11] Martell - Stability Constans of Metal-ion Complexes. Section II: Organic Ligands, The Chemical Society, London 1964

[12] Berdonosova D.G., J.A.Pencheva, E.V. Burlakova, Radiokhimiya, 26, 1984, 16-20.

[13] Berdonosova D.G., J.A.Pencheva, I.V.Melikhov, Radiokhimiya, 26, 1984, 153-156.

За контакти:

Доц. д-р Жасмина Пенчева, Катедра “Ремонт, надеждност, механизми, машини, логистични и химични технологии”, Русенски университет “Ангел Кънчев”, тел.: 082-888 733, 082-888 459, e-mail: jasmina@uni-ruse.bg=

Докладът е рецензиран.