

Адсорбция на Cu в системата $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O - M^{2+}$ ($M^{2+} = Cu, Mn, Co, Ni$) – $4.5 \cdot 10^{-4} M C_2O_4^{2-} - H_2O$

Ж.Пенчева, Б.Донкова, М.Джарова

Adsorption of copper in the system $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O - M^{2+}$ ($M^{2+} = Mn, Co, Ni$) – $4.5 \cdot 10^{-4} M C_2O_4^{2-} - H_2O$. The second-order rate law best described the kinetics of $[CuC_2O_4]^0$ irreversible adsorption, as counts the role of $[CuC_2O_4]^0$ in the adsorption process, the dependence of rate on the free places on the surface, the concentration and the form of Cu in the solution. The analysis of the results from the mathematical processing show that the adsorption of Cu proceeds via $[CuC_2O_4]^0$ but in the presence of other microcomponents the sorbed quantity decreases. It is shown that the decrease of the concentration of $[CuC_2O_4]^0$ is not the only reason for this effect.

Key words: adsorption, oxalates, copper, 3d-elements.

ВЪВЕДЕНИЕ

Изследването на адсорбцията на Cu(II) върху цинков оксалат в присъствието на двувалентните катиони на други 3d-елементи се явява продължение на нашите изследвания [1,2,6,7], целящи установяване на механизма на включване на Mn (II), Co (II), Ni (II) и Cu (II) в $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ при изотермичната му кристализация из водно-оксалатни разтвори, в които е налице значително комплексобразуване [4, 5]. В [7] са представени резултатите за адсорбцията на Mn (II), Co (II), Ni (II) върху $ZnC_2O_4 \cdot 2 H_2O$. Определени и съставени са сорбционните характеристики на всеки от трите катиона при индивидуалното му и съвместното му присъствие с останалите, както и в присъствие на силния комплексобразуващ йон Cu (II). В [7] е дискутирана обаче, само сорбцията на Mn, Co и Ni, като за количествена характеристика е използван равновесният повърхностен коефициент.

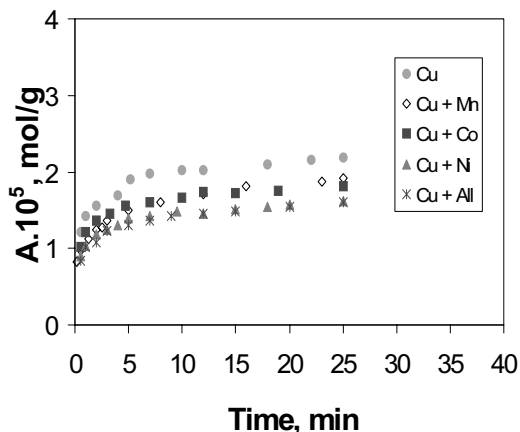
Съгласно [6] механизмът на адсорбция на Cu върху $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ се различава от този на Mn, Co и Ni - има необменен характер и медта се свързва необратимо върху повърхността. под формата на неутрален оксалатен комплекс. Ето защо равновесният повърхностен коефициент не може да бъде използван като количествена характеристика. В [6] за такава е предложена скоростната константа на процеса на необратима адсорбция на $[CuC_2O_4]^0$, описващ се с уравнение от II порядък. Целта на настоящата работа е да се определи количествените закономерности на адсорбция на Cu в присъствие на Mn, Co и Ni при концентрация на оксалатните йони $4.5 \cdot 10^{-4} M$. Освен като количествена информация, важна за получаването на прекурсори на базата на цинков оксид, получените резултати биха потвърдили или допълнили направените в [1,2,7] изводи за механизма на адсорбция върху $ZnC_2O_4 \cdot 2 H_2 O$ не само на Cu, но и на Mn, Co и Ni.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Като сорбент е използвана финнодисперсна утайка от $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$, получена по методика за бързо смесване [3] и подложена допълнително на въздействието на ултразвук. Относителната ѝ повърхност, измерена по BET е $18 \pm 2 m^2/g$. Чрез електронно-микроскопско изследване е охарактеризирана морфологията на повърхността ѝ и е установено, че повърхността на стъпалата на растеж е около 10 % от общата повърхност. Чрез изотопен обмен по $^{65}Zn(II)$ е определено съдържанието на Zn(II) в повърхностния слой – $(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} mol/g$, от които $\approx 1,2 \cdot 10^{-5} mol/g$. са върху стъпалата на растеж. Средата е $4.5 \cdot 10^{-4} M K_2SO_4$, наситен по отношение на цинков оксалат при $pH = 3.00 \pm 0.05$ и температура $25^\circ C$. Системата, в която Cu(II) е единственият сорбиращ се елемент условно е означена като бикомпонентна, тъй като тя съдържа и Zn (II), образуващи също стабилни оксалатни комплекси. Като трикомпонентна е означена системата, съдържаща освен мед още един сорбиращ се

3d-елемент. Всички 3d- елементи се внасят под формата на двувалентни катиони (в условията на експеримента това е стабилната им валентност.) Когато не се конкретизира формата на елемента, се използва неговият химичен символ. Мултикомпонентната система съдържа Zn, Mn, Co, Ni и Cu. Понятието "поликкомпонентна система" се отнася както за три -, така и за мултикомпонентна система. Анализите са извършвани чрез атомно - абсорбционна спектроскопия с грешка до 10 %.

Кинетичните криви на адсорбция на Cu в би-, три- и мултикомпонентна системи са представени на фиг 1.



Фиг.1. Кинетични криви на адсорбция на Cu в би-, три- и мултикомпонентни системи

Съгласно [6], отчитайки комплексобразуването в системата [4,5] Cu е практически под формата на неутрален комплекс, $[\text{CuC}_2\text{O}_4]^0$, (~ 90%). Сорбцията му има необменен характер и около първата минута започва необратим процес на свързване върху повърхността. Ето защо експерименталните резултати са обработени с уравнение от II-ри порядък, отчитащо зависимостта на скоростта на този процес от концентрацията на $[\text{CuC}_2\text{O}_4]^0$ в разтвора и свободните места върху повърхността. Уравнението има следния вид:

$$\ln \left[\frac{(C_{\text{Cu}(t)} - C_{\text{Cu}(\infty)})}{(C_{\text{Cu}(in)} - C_{\text{Cu}(\infty)})} \cdot \left(\frac{C_{\text{Cu}(in)}}{C_{\text{Cu}(\infty)}} \right) \right] = -K_0 \cdot \alpha_{[\text{CuOx}]^0} \cdot C_{\text{Cu}(\infty)} \cdot V \cdot t \quad (1)$$

където:

$C_{\text{Cu}(in)}$ - изходна концентрация на $[\text{CuC}_2\text{O}_4]^0$ в разтвора mol.l⁻¹

$C_{\text{Cu}(t)}$ - концентрация на $[\text{CuC}_2\text{O}_4]^0$ в разтвора в момент t, mol.l⁻¹

$C_{\text{Cu}(\infty)}$ - концентрация на $[\text{CuC}_2\text{O}_4]^0$ в разтвора при насищане на повърхността.

Определя се чрез екстраполация на съответния участък от кинетичната крива .

K_0 - скоростна константа на процеса, mol.l⁻¹ . min⁻¹

t - време, min

V – обем на разтвора, l

$\alpha_{[\text{CuOx}]^0}$ - молна част на $[\text{CuC}_2\text{O}_4]^0$ в разтвора.

От тангенса на правата в координатите на уравнение (1) експериментално ще се определя величината K_{exp} , за която е в сила:

$$K_{exp.} = K_0 \cdot \alpha_{CuOx} \quad (2)$$

От уравнение (2), когато α е известна (само в бикомпонентни системи), може да се определи K_0 , а след това в поликомпонентни системи от получените стойности на $K_{exp.}$ може да се оцени α_{CuOx} .

Кинетичните криви във всички изследвани системи добре се линеаризират в координатите на уравнение (1). При това за всяка от системите се установява една характеристична стойност на величината на сорбция, означена като A_{lim} , И под, и над тази стойност участъците от кинетичните криви се линеаризират, но се получават две различни стойности на $K_{exp.}$. За участъците под A_{lim} получените стойности на $K_{exp.}$ са означени като $K_{exp.,I}$, а за участъците над A_{lim} - с $K_{exp.,II}$ (табл.1).

Таблица 1
Стойности на A_{lim} , $K_{exp.,I}$ $K_{exp.,II}$ в би- и поликомпонентни системи.

Адсорбтив	A_{lim} ($10^{-5} mol.g^{-1}$)	$K_{exp.,I}$ ($10^4 mol^{-1}.min^{-1}$)	$K_{exp.,II}$ ($10^3 mol^{-1}.min^{-1}$)
Cu	1,5 ± 0,1 1,3 ± 0,2 ^[6]	3,3 ± 0,6 4,0 ± 1,0 ^[6]	2,0 ± 0,4 3,0 ± 1,0 ^[6]
Cu + Mn	1,2 ± 0,1	4,2 ± 0,8	2,5 ± 0,5
Cu + Co	1,5 ± 0,1	2,5 ± 0,5	1,4 ± 0,3
Cu + Ni	1,2 ± 0,1	2,1 ± 0,4	1,3 ± 0,3
Cu + All	1,2 ± 0,1	2,0 ± 0,4	1,2 ± 0,3

ДИСКУСИЯ

При концентрация на оксалатни йони $4,5 \cdot 10^{-4} mol/l$ съществува конкуренция между двувалентните 3d-катиони при образуване на комплекси. Стабилитетните константи на неутралните комплекси на изследваните в тази работа катиони намаляват в следния ред $\beta_{[MnOx]}^0 < \beta_{[CoOx]}^0 < \beta_{[ZnOx]}^0 < \beta_{[NiOx]}^0 < \beta_{[CuOx]}^0$. Оценено е чрез програмен продукт [7], че в бикомпонентните системи на Mn, Co и Ni са налице само йони и неутрални комплекси. В поликомпонентните системи поради още по-голямата конкуренция също ще са налице само тези две форми на горните три елемента, а манганът е практически само като Mn^{2+} . Медта, която образува най-стабилни моно- и дилигандни комплекси в бикомпонентна система се намира основно под формата на $[CuC_2O_4]^0$ (~ 90%) и $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$ (~ 10%), а в поликомпонентните системи молните части на тези форми ще са по-ниски.

В [6], в която е изучена адсорбцията на мед само в бикомпонентна система, е показано, че 12-13% от повърхността на сорбента е по-активна в процеса на необратимо свързване на Cu. За A_{lim} е получена стойност $(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-5} mol/g$, която е близка до количеството Zn(II), съдържащо се в стъпалата на растеж, което ~ $1,2 \cdot 10^{-5} mol/g$. Това дава основание да се предположи, че сорбцията на Cu се определя от необратимо свързване на $[CuC_2O_4]^0$ върху стъпалата на растеж и това е по-бързият процес. За втория, по-бавен процес, се предполага, че е свързване на $[CuC_2O_4]^0$ върху запълнените вече стъпала като втори и следващи слоеве.

Получените в настоящата работа стойности на $K_{exp.,I}$ и $K_{exp.,II}$ (табл.1) в рамките на грешката са еднакви с тези от [6]. Както беше отбелязано, $\alpha_{[CuOx]}^0$ в бикомпонентната система е ~0,9. С използване на тази величина и усреднените стойности на $K_{exp.,I}$ и $K_{exp.,II}$ от настоящата работа и работа [6] по уравнение(2) са

пресметнати $K_{0,I} = (4,0 \pm 0,8) \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ и $K_{0,II} = (2,5 \pm 0,5) \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Тези стойности ще бъдат използвани при оценката на $\alpha_{[\text{CuOx}]^0}$ в поликомпонентни системи по уравнение (2).

Кинетичните криви на адсорбция във всички поликомпонентни системи в тази среда се линеаризират добре в координатите на у-ни (1). Следователно стойностите на $\alpha_{[\text{CuOx}]^0}$ остават относително постоянни т.е. и в тези системи, както и в бикомпонентната, процесите на комплексобразуване в разтвор не са скоростопределящи. С изключение на трикомпонентната система с манган, стойностите на K_{exp} са по-ниски от тези в бикомпонентната (табл.1), което е свързано с намалената стойност на $\alpha_{[\text{CuOx}]^0}$. В трикомпонентната система с манган K_{exp} са практически еднаква с тези в бикомпонентната система. Това е логичен резултат, ако се отчете, че $\beta_{[\text{MnOx}]^0}$ е значително по-ниска от $\beta_{[\text{CuOx}]^0}$ [4, 5]. Ето защо Mn практически не може да образува неутрални комплекси в присъствие на такъв силен комплексобразувател и в тази система той се намира само под формата на йони (Mn^{2+})

По уравнение (2) са оценени $\alpha_{[\text{CuOx}]^0}$ за останалите системи, като са използвани и $K_{\text{exp},I}$ и $K_{\text{exp},II}$, при което се получават близки стойности за дадена система. В системата с кобалт $\alpha_{[\text{CuOx}]^0}$ е $\approx 0,6$ т.е. налице е конкуренция за оксалатни йони, за разлика от системата с манган. Напълно закономерно в трикомпонентната система с никел $\alpha_{[\text{CuOx}]^0}$ е по-ниска - около 0,5. Същата стойност се получава и в мултикомпонентната, което показва, че в нея в комплексобразуването участват само, Cu(II), Ni(II) и Zn(II), а Co(II) и Mn(II) не успяват да образуват комплекси или молните им части са много малки

Характерно за всички поликомпонентни системи, с изключение на трикомпонентната с кобалта, е, че се получават по-ниски стойности на A_{lim} в сравнение с бикомпонентната система (Табл.1). Това означава, че бързият процес завършва при по-ниска степен на запълване на повърхността, в частност на стъпалата. В трикомпонентната система с Ni, както и в мултикомпонентната най-вероятната причина за това е адсорбцията върху този структурен елемент на $[\text{NiC}_2\text{O}_4]^0$ т.е. $[\text{NiC}_2\text{O}_4]^0$ и $[\text{CuC}_2\text{O}_4]^0$ конкурират за места върху стъпалата на растеж. Неочакван е този резултат т.е. намаляването на A_{lim} , обаче, за трикомпонентната система с манган, в която отсъства $[\text{MnC}_2\text{O}_4]^0$ и съгласно [7] адсорбцията на Mn има йонообменен характер. Най-вероятно активната повърхност на стъпалата е намаляла вследствие променената им структура след йонообменния процес. Съгласно [7] адсорбцията на мангана в тази система е изключително малка и този ефект върху A_{lim} показва значителна избирателност на йонообменния процес на Mn^{2+} върху стъпалата.

В заключение може да се обобщи, че във всичките изследвани системи адсорбцията на Cu в среда с ниска концентрация на $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ протича по единен механизъм, и че процесите на комплексобразуване не са скоростопределящи.

ИЗВОДИ

1. При ниска концентрация на $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ($4.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$), когато в системата 3d-елементите са под формата на двувалентни йони и неутрални комплекси, механизмът на сорбцията на Cu в присъствие на Mn, Co и Ni се запазва - процес на необратимо свързване на $[\text{CuC}_2\text{O}_4]^0$ върху стъпалата на растеж. Количеството на адсорбираната мед се понижава, като причините са следните: намаляване молната част на $[\text{CuC}_2\text{O}_4]^0$ в присъствието на другите 3d-елементи; конкуренция за места върху стъпалата на растеж между $[\text{CuC}_2\text{O}_4]^0$, $[\text{NiC}_2\text{O}_4]^0$ и Mn(II); комплексно влияние на тези фактори в мултикомпонентни системи, като доминиращо е влиянието на Ni.

3. Резултат от обработката на кинетичните криви в координатите на уравнение от II порядък е установяването на висока селективност на йонообменната

адсорбция на Mn(II) върху стъпалата на растеж и отсъствие на такава при йонообменната адсорбция на Co(II).

4. Резултатите в настоящата работа показват, че комплексобразуването във всички изследвани системи не е скоростоопределящ етап в процеса на сорбция .

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Berdonosova D.G., J.A.Pencheva, I.V.Melikhov, *Radiokhimiya*, 26, 1984 , 153.
- [2]. Donkova B., J. Pencheva, M. Jarova, *Cryst.Res. Technol.*39, No 3, 2004, 207.
- [3]. C. Liteanu, H. Lingner, *Talanta*, 17, 1045 (1970).
- [4]. U. U. Lur'e - *Spravochnik Analiticheskoi Khimii* (Handbook of Analytical Chemistry), Khimiya, Moscow 1979.
- [5]. Martell - *Stability Constants of Metal-ion Complexes. Section II: Organic Ligands*, The Chemical Society, London 1964
- [6]. Pencheva J., E. Kirkova, M. Djarova, in: *Proceedings of the 11th Symposium on Industrial Crystallization*, Garmisch-Partenkirchen, 18-20 September 1990, Ed. Mersmann, 1990, 677.
- [7]. Pencheva J., B. Donkova, M. Djarova, S. Maksimova, *Cryst. Res. Technol.* 40 , № 4-5, 2005
- [8]. Пенчева Ж., Б. Донкова, М. Джарова, *Научни трудове* , РУ "Ангел Кънчев", Русе, 2008, под печат

За контакти:

д-р Жасмина Александрова Пенчева, катедра "Ремонт, надеждност и химични технологии", Русенски университет "Ангел Кънчев"; тел.: 082/ 888 733, 888 459;
e-mail: jasmina@ru.acad.bg.

Докладът е рецензиран