

Адсорбция на Cu в системата $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O - M^{2+}$ ($M^{2+} = Cu, Mn, Co, Ni$) – $1 \cdot 10^{-2} M C_2O_4^{2-} - H_2O$

Ж. Пенчева, Б. Донкова, М. Джарова

Adsorption of copper in the system $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O - M^{2+}$ ($M^{2+} = Cu, Mn, Co, Ni$) – $1 \cdot 10^{-2} M C_2O_4^{2-} - H_2O$. At $C_{Ox} = 1 \cdot 10^{-2} mol/l$ The sorption proceeds via $[CuC_2O_4]^0$ when copper is only additive and in the presence of Mn. Limiting stage in this cases is the decomposition of $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$. In the systems with Co or Ni the copper sorption proceeds via more complex mechanism, probably with formation of mixed complexes in the solution. This leads to an increase of the amount of adsorbed Cu compared with the system that contains Cu without any other additives.

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

ВЪВЕДЕНИЕ

В [7] е изследвано влиянието на някои 3d- елементи върху адсорбцията на Cu при концентрация на оксалатни йони $4,5 \cdot 10^{-4} M$, която определя значителна конкуренция между двувалентните катиони на 3d- елементите за образуване на неутрални комплекси, участващи в процеса на адсорбция. В настоящата работа е изучена адсорбцията на Cu при концентрация на $C_2O_4^{2-}$ $1 \cdot 10^{-2} M$, която осигурява образуването на моно- и дилигандни комплекси на всички 3d-елементи в изследваните системи [3,4,6]. Същевременно в разтвора отсъства йонната им форма. Между катионите на 3d-елементите при тази концентрация на лигандите липсва конкуренция за образуване на оксалатни комплекси, поради което те биха могли да си въздействат единствено ако се съревновават за места върху повърхността на цинковия оксалат. Изследването на закономерностите на адсорбция на Cu при тези условия е целта на настоящата работа.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Методиката на работа е аналогична на тази, описана в [7], като вместо $4,5 \cdot 10^{-4} M K_2SO_4$ за среда се използва $1 \cdot 10^{-2} M K_2C_2O_4$. Системата, в която Cu е единственият адсорбиращ се елемент, е означена като бикомпонентна.. Като трикомпонентна е означена системата, съдържаща освен Cu още един адсорбиращ се 3d-елемент. Във всички системи изследваните 3d-елементи се внасят под формата на сулфати (MSO_4). Когато не се конкретизира формата на елемента, се използва неговият химичен символ. Мултикомпонентната система съдържа Mn, Co, Ni и Cu. Понятието "поликкомпонентна система" се отнася, както за три -, така и за мултикомпонентна система. Кинетичните криви на адсорбция на Cu в би-, три- и мултикомпонентна системи са представени на фиг.1.

В тази среда ходът на кинетичните криви в бикомпонентната и трикомпонентната система с Mn е идентичен, като след ~3мин. процесът на адсорбция протича със значително по-ниска скорост (фиг.1). Промяната в хода на кривата отговаря на момент, в който тоталната изходна концентрация на Cu е намалела с около 16%. Оценената молна част на $[CuC_2O_4]^0$ е ~ 0,2 [5,6]. Това дава основание да се предположи, че първият участък описва бързия процес на адсорбция на наличния в разтвора $[CuC_2O_4]^0$, а вторият - кинетиката на разлагане на дилигандния комплекс. В този участък последният процес се явява лимитиращ етап на общия процес на сорбция и както се вижда протича с много ниска скорост, което е показано и в [5]. Ето защо в първите минути количеството на $[CuC_2O_4]^0$, получен от $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$, може да се пренебрегне. Тогава концентрацията на $[CuC_2O_4]^0$ в разтвора в момент t ще бъде разлика между изходната му концентрация, която е 0,2 от тоталната концентрация на Cu ($0,2 C_{in}$) и адсорбиралото се количество Cu към

този момент. При тези допускания бързият процес трябва да се описва със следното уравнение:

$$\ln \frac{C_t - C_\infty}{C_{in} - C_\infty} \cdot \frac{0,2C_{in}}{(C_t - 0,8C_{in})} = -K_0 \cdot (C_\infty - 0,8C_{in}) \cdot V \cdot t, \quad (1)$$

където :

C_{in} - изходна концентрация на Си в разтвора mol.l⁻¹

C_t - концентрация на Си в разтвора в момент t, mol.l⁻¹

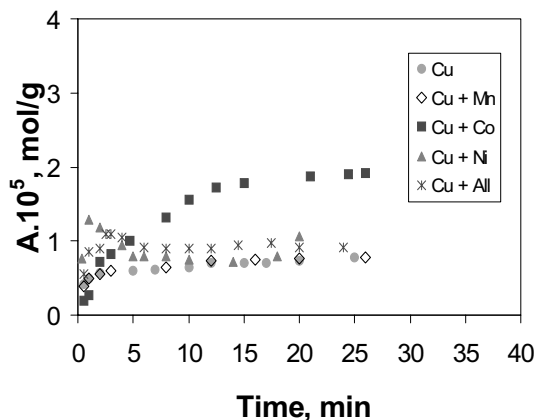
C_∞ - концентрация на Си в разтвора при насищане на повърхността. Определя се чрез екстраполация на съответния участък от кинетичната крива

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

t - време, min

V - обем на разтвора, l

Началните участъци от кинетичните криви в бикомпонентната и трикомпонентна система с Mn добре се линейризират в координатите на уравнение (1) и получените стойности за K_0 са представени в таблица 1.



Фиг.1. Кинетични криви на адсорбция на Си в би-, три- и мултикомпонентна системи .

ДИСКУСИЯ

При концентрация на оксалатни йони $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l се образува преимуществено дилигандният комплекс на Си, което води до намаляване концентрацията на неутралния. Същевременно в разтвора отсъства йонната форма на всички изследвани 3d-елементи, а са налице техните моно- и дилигандни комплекси [3,4,5,6]. При това вече липсва конкуренция за оксалатни йони и ако механизмът на адсорбция е същият като този, дискутиран в [7], 3d-елементите биха могли да си въздействат единствено, ако неутралните им комплекси се съревновават за места върху повърхността на адсорбента. За разлика от [7], обаче, в тази среда ходът на кинетичните криви в различните системи силно се различава (фиг. 1 и фиг.1 [7]), което показва наличието и на други фактори, влияещи върху адсорбцията, а вероятно и други механизми на самия адсорбционен процес.

Кинетичните криви на адсорбция на мед в бикомпонентната система и в трикомпонентната с манган са напълно идентични и се линеаризират добре в координатите на у-ние (1). Получените стойности на K_0 и в двете системи (табл.1) практически са равни на стойностите на $K_{0,i}$, изчислени в [7]. Стойностите на A_{lim} обаче са различни (табл. 1 и табл.1[7].). В [7] тази величина достига до $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/g}$, докато в настоящата работа е $\sim 0,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/g}$. Най-вероятната причина за това е изчерпването на $[\text{CuC}_2\text{O}_4]^0$ и бавната му генерация от $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ при разлагането на последния.

Таблица1

Стойности на A_{lim} и K_0 в бикомпонентната и трикомпонентната система с Mn.

Адсорбтив	$A_{lim} (10^{-5} \text{ mol/g})$	$K_0 (10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$
Cu	$0,7 \pm 0,1$	$4,2 \pm 0,8$
Cu + Mn	$0,7 \pm 0,1$	$3,8 \pm 0,8$

От равенството на стойностите на K_0 , определени за един и същ интервал на величини на адсорбцията (до $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/g}$), в две среди с различни коцентрации на $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ т.е. с различен комплексен състав, може да се направи изводът, че механизмът на адсорбция на Cu в бикомпонентна система е еднакъв в двете среди, а именно - необратимо свързване на $[\text{CuC}_2\text{O}_4]^0$ върху стъпалата на растеж. От друга страна, от идентичността на двете кинетични криви (фиг. 1) следва , че и в присъствие на манган механизмът остава същият. В [6], обаче, е показано, че в присъствие на Cu адсорбцията на Mn протича с по-ниска скорост и достига по-ниски стойности . Вероятното обяснение е, че $[\text{CuC}_2\text{O}_4]^0$, който се свързва необратимо върху стъпалата на растеж, измества обратимо сорбиращия се и с нисък повърхностен коефициент $[\text{MnC}_2\text{O}_4]^0$ [6]. Преди това, обаче, до първата минута , когато процесът на адсорбция на Cu е все още обратим, $[\text{CuC}_2\text{O}_4]^0$ се адсорбира с по-висок адсорбционен коефициент и това води до намаляване на скоростта на адсорбцията на $[\text{MnC}_2\text{O}_4]^0$. Това от своя страна пък е в съответствие с по-ниската разтворимост на медния оксалат в сравнение с тази на мангановия и потвърждава направената в [6] корелация между разтворимостите на 3d-оксалатите и повърхностните коефициенти на обратима сорбция. Като се има предвид че $A_{lim} \sim 0,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/g}$, може да се приеме, че около 50% от площта на стъпалата или $\sim 5\%$ от общата повърхност са заети от $[\text{CuC}_2\text{O}_4]^0$. Запълването на такава малка част от повърхността, обаче, води до значително намаляване на равновесния повърхностен сорбционен коефициент на Mn - с около 40% или 1,5 пъти [6]. Този факт не само потвърждава направените в [1,5,6] заключения за сегрегация на $[\text{CuC}_2\text{O}_4]^0$ и $[\text{MnC}_2\text{O}_4]^0$ върху стъпалата на растеж, но и показва, че тази сегрегация е значителна.

В трикомпонентната система с Co кинетиката на адсорбция на Cu (фиг. 1) силно се различава от тази в разгледаните по-горе две системи – отсъства побавният втори етап. Напротив, след първата минута процесът продължава с относително висока скорост и величините на адсорбция, които се достигат са съизмерими с тези в бикомпонентната система в [7], (в която молната част на $[\text{CuC}_2\text{O}_4]^0 \sim 0,9$) при едни и същи условия на експеримента. Този факт показва, че в тази трикомпонентна система молната част на инертния дилиганден комплекс на медта $\alpha[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ е значително по-ниска в сравнение с тази в бикомпонентната. Причината за това най-вероятно е образуването на смесен комплекс с участието на Cu и Co, термодинамично по-стабилен от горния, но лабилен за разлика от него. Кинетичните криви на адсорбция на Cu и Co [6] са различни , което показва , че този комплекс не участва директно в процеса , а разлагайки се генерира неутрални комплекси на Cu и Co, които се адсорбират. В полза на това предположение е

фактът, че след първата минута съотношението между сорбиращите се мед и кобалт остава относително постоянно - 2:1. Сведения за съществуване на такъв смесен комплекс в литературата не бяха открити. Поради това въпросът за механизма на адсорбция на Cu в тази система остава дискуссионен и изисква допълнително изучаване.

Особеност на сорбционния процес в трикомпонентната система с никел е наличието на максимум в кинетичната крива около първата минута (фиг. 1). Логично обяснение може да се даде ако се направи аналогия с бикомпонентната система на Ni при концентрация на $C_2O_4^{2-} \cdot 1.10^{-2} M$ [6]. Това предполага, че адсорбцията протича чрез смесен медно-никелов комплекс, който на повърхността се разлага, като никелът и част от медта се свързват необратимо вече под формата на неутрални комплекси. Причината за значителната десорбция на Cu (~50%) (след максимума) вероятно е свързана с това, че необратимият процес на адсорбция на $[CuC_2O_4]^0$ се извършва само върху стъпалата на растеж. Това би означавало, че се десорбира $[CuC_2O_4]^0$, който не е върху тях или, че част от площта на стъпалата е заета от $[NiC_2O_4]^0$, което е в съответствие с направения в [6] извод за сегрегация на $[NiC_2O_4]^0$ върху този структурен елемент на повърхността. Следователно и в тази среда, както и при ниската концентрация на $C_2O_4^{2-}$ [7], вероятно съществува конкуренция между Cu и Ni за места върху стъпалата на растеж, независимо от различния механизъм на адсорбция на Cu в двете среди.

Ходът на кинетичната крива при едновременното присъствие на Mn, Co и Ni наподобява този от трикомпонентната система с Ni (фиг. 1). Както общият ход, така и относително по-ниските стойности на адсорбция на Cu, са указания, че влиянието на Ni е по-силно от това на Co. Това би означавало, че смесеният комплекс на медта с никела е по-стабилен от този с кобалта, а също така и че скоростта му на адсорбция и образуване е висока. Така че, след нарушаване на изходното равновесие образуването на смесения медно-никелов комплекс ще преобладава и ще определя поведението на системата.

В заключение може да се отбележи, че при концентрация на оксалатни йони $1.10^{-2} M$, когато в системата присъстват и дилигандните комплекси на Cu(II), Mn(II), Co(II) и Ni(II), а вероятно и смесени комплекси, механизмът на адсорбция на Cu върху $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ в трите трикомпонентни системи е различен, като за изяснен може да се приеме само този, в присъствие на Mn. Изясняването на механизма в останалите две системи, както и в мултикомпонентната, е обект на следващи изследвания. Представянето и анализът на експерименталните резултати в системите с Co и Ni в настоящата работа има за цел само да даде информация за сложния и многообразен характер на процесите в тези системи.

ИЗВОДИ

1. Обработката на кинетичните криви на адсорбция на Cu в бикомпонентна система и в трикомпонентна с Mn в координатите на уравнение, изводът на което се основава на направените в [5] заключения, не само потвърждава извода от същата работа за механизма на адсорбция на Cu при концентрация на $C_2O_4^{2-} \cdot 1.10^{-2} M$, но и показва, че в присъствието на Mn този механизъм се запазва. В системите с Co и Ni механизмът на адсорбция на Cu остава дискуссионен.

2. Установено е, че при концентрация на оксалатни йони $1.10^{-2} M$ влиянието на изследваните 3d-елементи върху количеството на адсорбираната Cu е различно. Манганът не оказва влияние. В присъствието на Ni и особено на Co адсорбцията на Cu се увеличава, като най-вероятната причина за това е образуването на смесени комплекси с различна роля в цялостния сорбционен процес. В мултикомпонентните системи Ni има доминиращо влияние.

3. Съпоставянето на резултатите от това изследване с тези от [1, 6] дава до-

пълнителна информация за особеностите на адсорбционния процес на Cu, Mn и Ni върху $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$. Установена е висока селективност за Mn(II), $[MnC_2O_4]^0$ и $[NiC_2O_4]^0$ върху стъпалата на растеж и отсъствие на такава за Co(II) и $[CoC_2O_4]^0$.

4. Показано е, че за процеса на адсорбция в оксалатни системи на 3d-елементи, при висока концентрация на $C_2O_4^{2-}$ съществена роля имат не само неутралните комплекси, а процесите на комплексообразуване като цяло.

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]. U. U. Lur'e - *Spravochnik Analiticheskoi Khimii* (Handbook of Analytical Chemistry),
- [4]. Martell - *Stability Constants of Metal-ion Complexes. Section II: Organic Ligands*, The Chemical Society, London 1964
- [5]. 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.
- [6]. Pencheva J., B. Donkova, M. Djarova, S. Maksimova, *Cryst. Res. Technol.* 40, № 4-5, 2005
- [7]. 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