

Sergiusz BASAK *

Wanda WEISS-GRADZIŃSKA *

OSZACOWANIE PARAMETRÓW PODWÓJNEJ WARSTWY ELEKTRYCZNEJ WODOROTLENKÓW Zn(II), Co(II) I Cu(II) W ROZTWORACH CHLORKU SODU

Na podstawie teorii "site binding" oraz wyników pomiarów potencjału dzeta badanych wodorotlenków w roztworach chlorku sodu o stężeniach $2 \cdot 10^{-3}$ M i $2 \cdot 10^{-2}$ M oszacowano, zmodyfikowaną metodą ekstrapolacji, wartości powierzchniowych stałych jonizacji. Określono również wartości ładunków powierzchniowych jak też potencjałów w poszczególnych płaszczyznach podwójnej warstwy elektrycznej. Najbardziej realne wyniki obliczeń uzyskano ustalając całkowitą pojemność warstwy rozmytej K_2 równą $30 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ dla obu stężeń elektrolitu. Natomiast wartość całkowitej pojemności warstwy zwartej uzmienniono w zależności od stężenia NaCl i wyniosła ona $80 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ dla $2 \cdot 10^{-3}$ i $280 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ dla $2 \cdot 10^{-2}$ M. Ustalenie jednej pojemności warstwy zwartej dla obu stężeń elektrolitów prowadziło do wyliczenia nierealnych wartości ładunku powierzchniowego.

1. Wprowadzenie

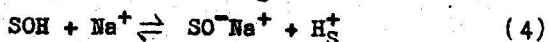
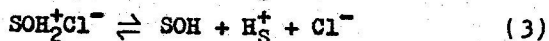
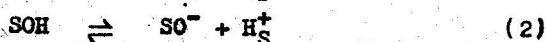
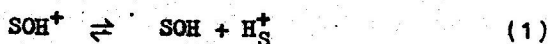
Określenie elektrycznego stanu powierzchni osadów ma podstawowe znaczenie w wszelkich badaniach procesów zachodzących na granicy międzyfazowej ciało stałe - roztwór. Stąd też dla rozwiązania zagadnień dotyczących selektywności flotacji osadów oraz mechanizmu i kinetyki sorpcji jonowych związków powierzchniowo-czynnych nie można takich pomiarów pominąć. W flotacji osadów obiektem badań są nierozpuszczalne w wodzie związki chemiczne wytrącane w różnych warunkach z roztworów wodnych i na ogół przechowywane w tych roztworach. Nie są więc to w większości związki o ściśle zdefiniowanym składzie i dokładnie ustalonych właściwościach fizykochemicznych. Każda separacja tych osadów z układu, jak też wszelkie zmiany w składzie roztworów, w których są przechowywane, może w znacznym stopniu zmienić

* Zakład Chemii Analitycznej, Akademia Medyczna, Wrocław

ich pierwotne właściwości. Dlatego też sporządzenie elektrycznej charakterystyki powierzchni wodorotlenków Zn(II) , Co(II) i Cu(II) w oparciu o pomiary ładunku powierzchniowego metodą miareczkowania potencjometrycznego okazało się zadaniem bardzo trudnym. Badane wodorotlenki nie są bowiem układami trudno rozpuszczalnymi w wodzie jak też termodynamicznie trwałymi. Wiadomo, że Zn(OH)_2 posiada w zależności od sposobu wytrącania kilka różnych odmian z których najbardziej trwałą jest ZnO (Baes, Mesmer, 1976), podobnie wodorotlenek miedzi ulega dehydratacji i przechodzi w trwały CuO , a szybkość tego procesu zależy od warunków panujących w roztworze, w którym jest przechowywany co wykazali Yoon i Salman (1971). Natomiast "różowa" odmiana Co(OH)_2 wykazuje duże powinowactwo do utleniania się do Co_2O_3 (Baes, Mesmer, 1976). Wobec powyższego ocenę elektrycznego stanu powierzchni wodorotlenków Zn(II) , Co(II) i Cu(II) przeprowadzono w oparciu o pomiary elektrokinetyczne, jako że metoda ta w najmniejszym stopniu ingeruje w układ. Uzyskane wyniki tych pomiarów posłużyły w myśl teorii "site binding" (SBM) i metody ekstrapolacji zaproponowanej przez Drzymałę (1987) do wyliczenia najważniejszych parametrów podwójnej warstwy elektrycznej (pwe). Należy jednak zaznaczyć, że otrzymane wyliczenia stanowią duże przybliżenie rzeczywistych wartości i mogą być przydatne jedynie do analiz szacunkowych. Do określenia wartości potencjału elektrokinetycznego badanych wodorotlenków wykorzystano zjawisko elektroforezy, korzystając z kwarcowej celki pomiarowej typu Riddicks o wymiarach $1 \times 25 \times 90$ mm. Sposób prowadzenia pomiarów oraz warunki wytrącenia i przygotowania osadów przedstawiono poprzednio (Basak, 1984).

2. Określenie stałych jonizacji grup powierzchniowych

Na podstawie modelu (SBM) (James, Parks, 1982) ładunek powierzchniowy badanych wodorotlenków w roztworze NaCl tworzy się w wyniku następujących reakcji:



gdzie S oznacza Zn, Co lub Cu.

Reakcje (1) i (2) można opisać następującymi równaniami:

$$K_{a1}^{int} = \frac{\{SOH\}}{\{SOH_2^+\}} \cdot [H^+] \cdot \exp\left(\frac{-F \psi_o}{RT}\right) \quad (5)$$

i

$$K_{a2}^{int} = \frac{\{SO^-\}}{\{SOH\}} \cdot [H^+] \cdot \exp\left(\frac{-F \psi_o}{RT}\right) \quad (6)$$

gdzie: $\{\}$ oznacza aktywność grup powierzchniowych,
 $[]$ aktywność jonów wodorowych w roztworze, a F, R, T i ψ_o
 oznacza odpowiednio stałą Faradaya, stałą gazową, tempera-
 turę K i potencjał powierzchniowy.

Natomiast reakcje (3) i (4) opisują równania:

$$K_{Cl}^{int} = \frac{\{SOH\} [H^+] [Cl] \left(\exp - \frac{F}{RT}(\psi_o - \psi_b)\right)}{\{SOH_2^+ Cl^-\}} \quad (7)$$

$$K_{Na}^{int} = \frac{\{SO^- Na\} [H^+] \left(\exp - \frac{F \psi_o}{RT}\right)}{\{SOH\} [Na^+] \left(\exp - \frac{F \psi_b}{RT}\right)} \quad (8)$$

gdzie: ψ_b jest to potencjał w płaszczyźnie jonów tworzących pary jono-
 we z naładowanymi grupami powierzchniowymi.

Dla ujemnych wartości ładunku powierzchniowego z budowy (pwe) można
 określić stężenia grup powierzchniowych:

$$\{SOH\} = \frac{\sigma_o - \sigma_m}{F}, \quad \{SO^-\} = \frac{\sigma_a}{F}, \quad \{SO^- Na^+\} = \frac{\sigma_b}{F} = - \frac{\sigma_a + \sigma_o}{F},$$

a dla dodatnich ładunków powierzchniowych stężenia te określa się
 następująco:

$$\{SOH\} = \frac{\sigma_m - \sigma_o}{F}, \quad \{SOH_2^+\} = \frac{-\sigma_a}{F}, \quad \{SOH_2^+ Cl^-\} = \frac{-\sigma_b}{F} = \frac{\sigma_a + \sigma_o}{F}$$

i po podstawieniu ich do równań (5 ÷ 8) otrzymuje się dla temperatury
 25°C ostateczne zależności:

$$pK_{a2}^{int} = pH - \lg \frac{\sigma_a}{\sigma_o - \sigma_m} + 0.01691 \cdot \psi_o \quad (9)$$

$$pK_{Na}^{int} = pH - pNa - \lg \frac{(\sigma_a + \sigma_o)}{(\sigma_m - \sigma_o)} + 0.01691 (\psi_o - \psi_b) \quad (10)$$

oraz,

$$pK_{a1}^{int} = pH - \lg \frac{\sigma_a}{\sigma_o - \sigma_m} + 0.01691 \cdot \psi_o \quad (11)$$

$$pK_{Cl}^{int} = pH - pCl + \lg \frac{(\sigma_a + \sigma_o)}{(\sigma_m - \sigma_o)} + 0.01691 (\psi_o - \psi_b) \quad (12)$$

gdzie: σ_d jest ładunkiem części dyfuzyjnej (pwe),

σ_m jest ładunkiem powierzchniowym w sytuacji, gdy grupy powierzchniowe (SOH) są całkowicie zjonizowane. W równaniach (9-12) ψ_o i ψ_b są podstawiane w mV a ładunki w $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. W (SBM) przyjmuje się że zależność ładunku i potencjału opisują równania wyprowadzone dla kondensatora molekularnego

$$\psi_o - \psi_b = \frac{\sigma_o}{K_1} \cdot 1000 \quad (13)$$

i

$$\psi_b - \psi_a = \frac{-\sigma_d}{K_2} \cdot 1000 \quad (14)$$

gdzie: K_1 i K_2 są to odpowiednio całkowite pojemności zwartej i dyfuzyjnej części (pwe) (K w $\mu\text{F}/\text{cm}^2$), a ψ_a oznacza potencjał warstwy dyfuzyjnej (w mV).

Natomiast do wyliczenia wartości ładunku w warstwie dyfuzyjnej korzysta się z równania Gouya + Chapmana, które dla 25°C przyjmuje postać:

$$\sigma_d = -11.74 \cdot C^{1/2} \sinh(0.01946 \cdot \psi_d), \quad (15)$$

gdzie: C stężenie elektrolitu w kmol/m^3 .

Zazwyczaj do oszacowania parametrów pwe według modelu (SBM) korzysta się z zależności σ_o lub σ_d od pH (James i Parks 1982, Sprycha, Szczypa 1984). Ostatnie prace Drzymały (1987), Sprychy i Szczypy (1987) proponują zastosowanie wartości potencjału dzeta do tego celu. W metodzie podanej przez Drzymałę (1987) ekstrapoluje się do $\sigma_d = 0$ następujące funkcje:

$$pQ_{a2} = \text{pH} - \lg \frac{\sigma_d}{-(\sigma_d + \sigma_m)} + 0.01691 \psi_d \quad (16)$$

$$pQ_{a1} = \text{pH} + \lg \frac{\sigma_d}{-(\sigma_d + \sigma_m)} + 0.01691 \psi_d \quad (17)$$

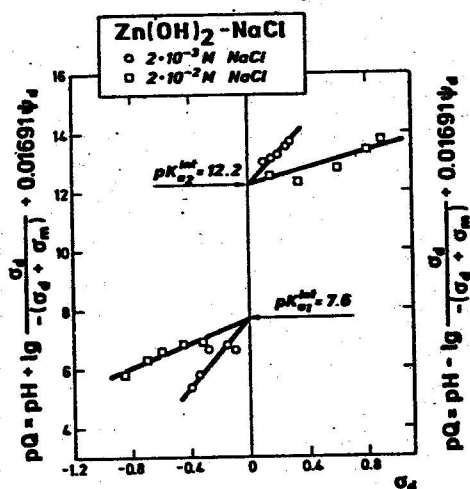
gdyż przy σ_d dążącym do 0 $pQ_{a1,2}$ dążą do pK_{a1}^{int} , pK_{a2}^{int} .

W równaniach (16) i (17) za potencjał ψ_d podstawia się zmierzony potencjał dzeta ζ , a maksymalny ładunek powierzchniowy σ_m został oszacowany dla $\text{Zn}(\text{OH})_2$ i $\text{Co}(\text{OH})_2$ na podstawie danych krystalograficznych (Kuhn 1957). Wyniósł on dla dwu tych osadów ok. $120 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Z uwagi na brak danych krystalograficznych dla $\text{Cu}(\text{OH})_2$ tę samą wartość przyjęto dla tego osadu. W tabelach (1-3) przedstawiono wartości potencjału dzeta wyznaczonych dla wodorotlenków $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ i $\text{Cu}(\text{II})$ w roztworach NaCl dla dwóch jego stężeń:

$2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ i $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. Zależność pQ od σ_d obrazują rysunki (1-3) a odczytane dla nich wartości pK_{a1}^{int} i pK_{a2}^{int} wynoszą odpowiednio dla $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 7.6; 12.2, dla $\text{Co}(\text{OH})_2$ 10; 12.8 i dla $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 7.5; 11.5. Wartość pK_{a2}^{int} dla $\text{Co}(\text{OH})_2$ z uwagi na małą ilość danych wyliczono z zależności podanej przez Jamessa i Parksa (1982)

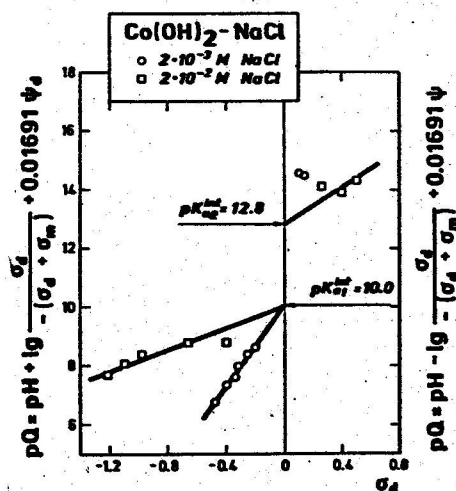
$$pH_{i.e.p.} = \frac{pK_{a1}^{\text{int}} + pK_{a2}^{\text{int}}}{2} \quad (18)$$

Wyznaczone z pomiarów potencjału ζ wartości $pH_{i.e.p.}$ wynosiły 9.65; 11.4 i 9.4 odpowiednio dla $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ i $\text{Cu}(\text{OH})_2$.



Rys. 1. Zależność parametru pQ od σ_d i stężenia NaCl dla wodorotlenku cynku.

Fig. 1. Variation of parameter pQ with σ_d and electrolyte concentration for zinc hydroxide in aqueous sodium chloride solution

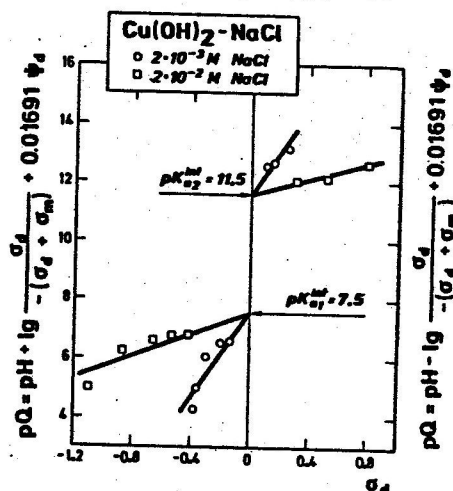


Rys. 2. Zależność parametru pQ od σ_d i stężenia NaCl dla wodorotlenku kobaltu

Fig. 2. Variation of parameter pQ with σ_d and electrolyte concentration for cobalt hydroxide in aqueous sodium chloride solution

Rys. 3. Zależność parametru pQ od σ_d i stężenia NaCl dla wodorotlenku miedzi

Fig. 3. Variation of parameter pQ with σ_d and electrolyte concentration for copper hydroxide in aqueous sodium chloride solution



3. Obliczenie ψ_o

Potencjał powierzchniowy ψ_o wyznaczono dla wartości pH większych od $pH_{i.e.p.}$ z przekształconej zależności (9)

$$\psi_o = (-pH + pK_{a2}^{int} + \lg \frac{\sigma_d}{\sigma_o - \sigma_m}) / 0.01691. \quad (19)$$

a dla $pH < pH_{i.e.p.}$ z równania (11):

$$\psi_o = (-pH + pK_{a1}^{int} - \lg \frac{\sigma_d}{\sigma_o - \sigma_m}) / 0.01691 \quad (20)$$

Uzyskane wartości ψ_o przedstawiono w tabelach (1-3). Podano w nich również wartości nachylenia liniowej funkcji ψ_o od pH, które obliczono metodą najmniejszych kwadratów.

Wartości te zawierają się w przedziale od 51.4 mV/pH do 39.8 mV/pH.

Tabela 2. Parametry podwójnej warstwy elektrycznej obliczone na podstawie potencjałów dzeta według modelu SBM dla $\text{Co}(\text{OH})_2$ w roztworze NaCl

Dane eksperymentalne		Wartości obliczone		Nabyl- lenie		Wartości obliczone dla $K_2 =$ $-30\mu F/cm^2$		Wartości obliczone dla $K_1 = 80\mu F/cm^2$ $K_2 = 30\mu F/cm^2$		dla $K_1 = 280\mu F/cm^2$ $K_2 = 30\mu F/cm^2$	
pH	$\gamma_{Co^{2+}}$ (ΔV)	σ_d ($\mu C/cm^2$)	pH	ψ_0 (mV)	ψ_b (mV)	σ_0 ($\mu C/cm^2$)	pK_{Na}^{int}	σ_0 ($\mu C/cm^2$)	pK_{Na}^{int}	σ_0 ($\mu C/cm^2$)	pK_{Na}^{int}
11.85	-1.0	$2 \cdot 10^{-2} M$	14.61	-116.1	-12.1	-8.3	8.32	-27.1	7.69		
11.93	-12.0	NaCl	14.50	-112.8	-16.1	-7.7	8.56	-29.1	7.92		
						w.śr. = 8.44 $\pm$ 0.17					
11.79	-5.0	$2 \cdot 10^{-2} M$	14.08	-83.7	-16.6	-5.4	10.07	-18.8	9.45		
11.65	-12.8	NaCl	13.89	-77.4	-26.7	-4.1	10.59	-14.2	9.98		
12.7	-15.0		14.33	-105.7	-31.4	-5.9	10.56	-20.8	9.93		
						w.śr. = 9.79 $\pm$ 0.29					
			$pK_{H_2}^{int} = 12.8$				pK_{Cl}^{int}				pK_{Cl}^{int}
8.41	42.0	$2 \cdot 10^{-3} M$	6.76	233.5	57.9	14.0	13.22	49.2	13.95		
9.20	36.0	NaCl	7.33	193.9	49.3	11.6	13.36	40.5	14.04		
9.68	32.0		7.60	173.7	43.6	10.4	13.46	36.4	14.13		
10.0	28.8		7.98	152.1	40.5	8.9	13.47	31.2	14.13		
10.68	24.0		8.38	119.7	32.5	7.0	13.60	24.4	14.23		
11.15	18.0		8.65	97.9	24.3	5.9	13.79	20.6	14.40		
						w.śr. = 13.48 $\pm$ 0.2					
9.1	34.8	$2 \cdot 10^{-2} M$	7.69	171.2	75.2	7.7	11.18	26.9	11.86		
9.53	32.0	NaCl	8.05	147.1	68.7	6.3	11.23	21.9	11.90		
10.6	29.0		8.40	123.3	61.9	4.9	11.26	17.2	11.93		
10.75	20.0		8.83	83.2	42.1	3.8	11.67	13.2	12.31		
11.1	12.0		8.82	82.0	25.0	4.6	12.31	15.9	12.93		
			$pK_{H_2}^{int} = 10.0$				w.śr. = 12.19 $\pm$ 0.54				

4. Oszacowanie ψ_b , σ_o , pK_{Na}^{int} i pK_{Cl}^{int}

Do wyliczenia wartości ψ_b , σ_o , pK_{Na}^{int} i pK_{Cl}^{int} potrzebna jest znajomość całkowitych pojemności K_1 i K_2 . Teoria (SBM) nie podaje metody ustalania i wyboru tych wielkości. Przyjmuje się, że pojemność K_2 powinna być niezależna od stężenia elektrolitów i wynosić około $20 \mu F/cm^2$ (James, Parks 1982). Natomiast wartość K_1 według literatury zawiera się w przedziale od $80 \mu F/cm^2$ do $280 \mu F/cm^2$ (Drzymała 1987, James, Parks 1982). Jako kryteria doboru odpowiednich pojemności K_1 i K_2 mogą posłużyć obliczone na ich podstawie wartości pK_{Na}^{int} lub pK_{Cl}^{int} . Jeśli dla jakich pojemności K_1 i K_2 otrzymana wartość pK_{Na}^{int} lub pK_{Cl}^{int} nie zależy od zmian stężenia elektrolitu, to można uznać, że wybór jest prawidłowy. Dla badanych wodorotlenków nie udało się znaleźć "realnej" pojemności K_1 i K_2 spełniającej powyższe kryterium. Najlepsze wyniki obliczeń uzyskano przyjmując dla K_2 wartość $30 \mu F/cm^2$, a dla K_1 obliczenia wykonano dla obu skrajnych wartości literaturowych. Rezultaty tych obliczeń przedstawiono w tabelach (1-3). Wartości ψ_b , σ_o , pK_{Na}^{int} , pK_{Cl}^{int} wyznaczone z równań odpowiednio (14), (13), (10) i (12).

Dla oszacowania wartości pK_{Na}^{int} i pK_{Cl}^{int} przyjęto zgodnie z sugestiami zawartymi w pracach Drzymały (1987), Sprychy i Szczypy (1984) oraz Smita (1986) założenie o zmienności pojemności K_1 w zależności od stężenia elektrolitu. Uzyskane obliczeniowe średnie wartości powierzchniowych stałych jonizacji dla $K_1 = 80 \mu F/cm^2$ dla $C = 2 \cdot 10^{-3} M$ i $K_1 = 280 \mu F/cm^2$ dla $C = 2 \cdot 10^{-2} M$ wraz z ekstrapolowanymi pK_{a1}^{int} i pK_{a2}^{int} dla wodorotlenków $Zn(OH)_2$, $Co(OH)_2$ i $Cu(OH)_2$ zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Wartości powierzchniowych stałych jonizacji dla wodorotlenków $Zn(II)$, $Co(II)$ i $Cu(II)$.

	$Zn(OH)_2$	$Co(OH)_2$	$Cu(OH)_2$
pK_{a1}^{int}	7.6	10.0	7.5
pK_{a2}^{int}	12.2	12.8	11.5
pK_{Na}^{int}	9.3	9.1	8.5
pK_{Cl}^{int}	10.6	12.8	10.4

5. Podsumowanie

Wykazano, że zmierzone wartości potencjału dzeta dla wodorotlenków $Zn(II)$, $Co(II)$ i $Cu(II)$ mogą być wykorzystane w oparciu o teorię "site binding" i specjalną metodę ekstrapolacji do wyznaczenia najważniejszych parametrów podwójnej warstwy elektrycznej. Zaobserwowana zmienność całkowitej pojemności warstwy zwartej K_1 w zależności od stężenia $NaCl$ może świadczyć o niestabilnej równowadze termodynamicznej w obrębie tej warstwy jak też o niedoskonałości przyjętego modelu budowy podwójnej warstwy elektrycznej dla tej grupy związków. Propozycje zmian w opisie pojemności warstwy zwartej przedstawił ostatnio Smit (1986), ale zagadnienie to wymaga dalszych badań.

Podziękowanie

Praca ta została sfinansowana z funduszy Centralnego Programu Badań Podstawowych O3-08. Autorzy dziękują dr inż. Janowi Drzymale za cenne wskazówki w trakcie opracowywania wyników i za użyczenie programu komputerowego oraz prof. dr hab. inż. Witoldowi Charewiczowi za umożliwienie wykonania pomiarów na dzetametrze i opiekę naukową nad pracą.

Literatura

- Baes Ch.F., Mesmer R.E., 1976, The hydrolysis of cations, Willey-Interscience Publication, New York.
- Basak S., 1984, Praca doktorska, Politechnika Wrocławska, Wrocław.
- Drzymała J., 1987, Coll. and Polym. Sci. 265, 613.
- James R.O., Perks G.A., 1982, Surface and Colloid Science ed. Matijević E., Willey - Interscience, New York.
- Kuhn A., 1957, Chemia Koloidów PWN Warszawa
- Smit W., 1986, J. Coll. Interf. Sci., 113, 288.
- Sprycha R., 1984, J. Coll. Interf. Sci., 102, 173.
- Sprycha R., Szczypa J., 1984, J. Coll. Interf. Sci., 102, 228.
- Sprycha R., Szczypa J., 1987, J. Coll. Interf. Sci., 115, 540.
- Yoon R.N., Salman T., 1971, Can. Met. Quarterly, 10, 171.

ABSTRACT

Basak S., Weiss-Gradzińska W., 1988. An estimation of electrical double-layer parameters for zinc, cobalt, and copper hydroxides in aqueous sodium chloride solutions., Physicochem. Probl. Miner. Process., 20; 251-262. (polish text).

The zeta potential(ζ) measurements and the site binding theory were utilized for calculations of electrical double layer (edl) parameters. For an estimation of the complexation constants for zinc, cobalt, and copper hydroxide precipitates - aqueous sodium chloride solution interface it was assumed that the integral capacity of the outer zone of the(edl) $K_2=30 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ is the same for both ionic strengths while the integral capacity of the inner part of the(edl) K_1 increases from $80 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ for $2 \cdot 10^{-3}\text{M NaCl}$ to $280 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ for $2 \cdot 10^{-2}\text{M NaCl}$. The use of the same K_1 value for both ionic strengths gives unrealistic surface charge (σ_0).

СОДЕРЖАНИЕ

С.Басак, В.Вайсс-Градзинска, 1988. Оценка параметров двойного электрохимического слоя гидроксидов цинка, кобальта и меди в водных растворах NaCl. Физикохимические вопросы обогащения, 20; 251-262.

На основании теории "сайте биндинг" и результатов измерения дзета-потенциалов этих гидроксидов показаны главные параметры двойного электрического слоя.