

76 01
11.04.2000

На правах рукописи

00262006 АС01

РАМАЗАНОВА Анна Геннадьевна

**АДСОРБЦИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ
ВЕЩЕСТВ ИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ
И ВОДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ МАГНЕТИТА**

02.00.04 – Физическая химия

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иваново 2000

Работа выполнена на кафедре неорганической химии
Ивановского государственного химико-технологического
университета.

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор **Кобенин В.А.**

Научный консультант:
кандидат химических наук, ведущий научный
сотрудник **Королев В.В.**

Официальные оппоненты:
доктор химических наук, профессор **Улитин М.В.**
доктор физико-математических наук, главный научный
сотрудник **Фомкин А.А.**

Ведущая организация:
Ивановский государственный университет.

Защита состоится « 25 » декабря 2000 г. в 10
часов на заседании диссертационного совета
К 063.11.01 в Ивановском государственном химико-
технологическом университете по адресу: 153460,
г.Иваново, пр.Ф.Энгельса, 7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Ивановского государственного химико-технологического
университета.

Автореферат разослан « 25 » ноября 2000 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета  **Егорова Е.В.**

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Важнейшие проблемы современной теории адсорбции из растворов на твердых поверхностях связаны с изучением структуры поверхности твердых адсорбентов, роли растворителя и природы поверхностно-активных веществ (ПАВ). Вопросы адсорбции ПАВ из различных сред на поверхности дисперсных оксидов железа актуальны для многих технологических процессов (получение магнитных жидкостей и магнитонаполненных материалов, в производстве катализаторов, в лакокрасочной промышленности и т. п.). В рамках разрабатываемого в работе модельного физико-химического подхода возможно обоснование выбора ПАВ, растворителя и условий адсорбционного модифицирования поверхности оксидов железа для надежной стабилизации высокодисперсных частиц.

Среди всего разнообразия оксидов особое место занимает высокодисперсный магнетит, который широко используется в производстве магнитных дисков, пленок, магнитных жидкостях и т.п. Однако, информация по изучению адсорбции на поверхности магнетита (Fe_3O_4) крайне ограничена.

В числе разнообразных методов исследования процессов адсорбции на поверхности твердых адсорбентов одним из самых перспективных является ИК - спектроскопия, которая на уровне качественных и количественных оценок дает непосредственную информацию о взаимодействиях на поверхности и о структуре адсорбционных комплексов. Поэтому в работе основным методом исследования выбрана ИК - спектроскопия.

Работа выполнена в соответствии с утвержденным планом научных исследований ИХР РАН по теме: «Магнетохимия растворов и гетерогенных систем. Термодинамика строения магнитных коллоидных систем» (номер гос. регистрации: 01.96 0004090); на различных этапах работа получала поддержку: грант РФФИ № 96-03-33788а «Стабилизация коллоидных систем путем модификации высокодисперсной магнитной фазы магнитным полем» и грант ФЦП «Интеграция» К 0350.

Цель работы состояла в изучении методами ИК - спектроскопии, низкотемпературной адсорбции газов и рентгеноструктурного анализа влияния напряженности магнитного поля и температуры в процессе синтеза магнетита на его кристаллическую структуру и удельную поверхность; в установлении влияния природы ПАВ и растворителей на адсорбционные свойства магнетита.

В связи с этим определены основные задачи проведенного в работе экспериментального исследования:

- провести реакцию синтеза магнетита методом химической конденсации в магнитном поле 0, 0.5, 1.0 Тл при температурах 278, 298, 348 К;
- получить изотермы адсорбции олеата натрия при 298 К из водных растворов на поверхности магнетита, синтезированного при вышеуказанных условиях;
- ИК - спектроскопическим методом исследовать поверхность магнетита;
- методом рентгеноструктурного, дисперсионного анализа и по низкотемпературной адсорбции газов установить влияние магнитного поля и температуры на кристаллическую структуру, удельную поверхность и размер кристаллитов Fe_3O_4 ;
- равновесно-адсорбционным методом провести политермическое исследование адсорбции олеата натрия из водных растворов на поверхности магнетита;
- изучить закономерности процесса адсорбции жирных кислот (стеариновой, олеиновой и линолевой) на поверхности Fe_3O_4 из растворов четыреххлористого углерода и гексана;

Научная новизна. Впервые проведено исследование влияния температуры и магнитного поля в процессе синтеза магнетита на его кристаллическую структуру и удельную поверхность методами ИК - спектроскопии, низкотемпературной адсорбции газов и рентгеноструктурного анализа. Показано, что удельная поверхность и размер кристаллитов магнетита зависят от условий его синтеза.

Показана возможность применения метода ИК - спектроскопии пропускания для количественного и качественного анализа процесса адсорбции ПАВ на поверхности высокодисперсного магнетита.

Получены изотермы адсорбции стеариновой, олеиновой, линолевой кислот и олеата натрия из растворов четыреххлористого углерода, гексана и воды на поверхности магнетита. Экспериментально установлено, что параметры изотерм адсорбции зависят от условий получения адсорбента, природы ПАВ и растворителя. Показано, что адсорбция поверхностно-активных веществ, протекает по механизму объемного заполнения пористого пространства адсорбента раствором адсорбата.

Практическая значимость. Полученные результаты могут быть использованы в фундаментальных исследованиях процессов адсорбции ПАВ из растворов на поверхности металлов и их оксидов. Представленные в работе данные полезны при разработке новых и оптимизации существующих

методов синтеза устойчивых магнитных коллоидных систем. Кроме этого результаты работы используются в процессе преподавания спецкурсов студентам высшего химического колледжа РАН.

Апробация работы. Основные положения, результаты и выводы, содержащиеся в диссертации, докладывались на VI международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Иваново, 1995 г.), 1-региональной межвузовской конференции «Актуальные проблемы химии, химической технологии и химического образования. Химия-96» (Иваново, 1996 г.), 1 международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы химии и химической технологии. Химия-97» (Иваново, 1997 г.), VII международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Иваново, 1998 г.), II международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы химии и химической технологии. Химия-99» (Иваново, 1999 г.), международной научной конференции «Жидкофазные системы и нелинейные процессы в химии и химической технологии» (Иваново, 1999 г.), международной студенческой конференции «Развитие, окружающая среда. Химическая инженерия» (Иваново, 2000 г.), Всероссийском семинаре «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбция» (Плес, 2000), международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации» (Иваново, 2000 г.), 9-ой международной конференции по магнитным жидкостям (Плес, 2000).

По теме диссертации опубликовано 17 печатных работ, в том числе 4 статьи и тезисы 13 докладов на научных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, приложения и списка использованных литературных источников.

Краткое содержание работы

Во введении обоснована актуальность исследуемой темы, сформулирована цель работы, охарактеризована научная новизна и практическая значимость.

В обзоре литературы рассмотрены особенности процесса адсорбции на границе раздела фаз твердое тело – жидкость. Обсуждены различные факторы, влияющие на процесс адсорбции: химия поверхности адсорбента, природа растворителя и растворенного вещества, температура. Особое внимание уделено закономерностям процесса адсорбции на поверхности оксидов металлов.

Представлен анализ работ по изучению поверхности и адсорбционных комплексов методом ИК - спектроскопии. Отмечено, что данный метод наиболее универсален при исследовании адсорбционных систем, так как он дает прямую информацию о структуре и свойствах поверхностных соединений.

В экспериментальной части дано обоснование выбора методов и объектов исследования, охарактеризованы применяемые в работе вещества и методы их очистки, описан синтез высокодисперсного магнетита. Приводятся методики определения удельной поверхности магнетита, его адсорбционной способности. Представлено описание поверхности и адсорбционных комплексов магнетита. Обоснован выбор уравнения для описания изотерм адсорбции. Приведены экспериментальные данные и оценены погрешности их определения.

Измерения величины предельной адсорбции проводили равновесно-адсорбционным методом. Равновесные концентрации исследуемых растворов олеата натрия определяли методом кондуктометрического титрования, с использованием контактной ячейки с плоскими платиновыми электродами и моста переменного тока Р5058. Погрешность при определении равновесных концентраций не превышала 1.5 %.

Равновесные концентрации растворов исследуемых жирных кислот в растворах четыреххлористого углерода и гексана определяли спектрофотометрически с помощью спектрофотометра «Srescord-M80» по изменению интегральной интенсивности полосы поглощения $-\text{CH}_2-$ валентных колебаний с максимумом 2928 см^{-1} . Интегральную интенсивность, равную площади этой полосы, находили интегрированием молярного коэффициента поглощения в заданных пределах волнового числа с помощью программной кассеты «DATA HANDLING» для «Srescord-M80». Относительная ошибка определения интегральной интенсивности полосы поглощения не превышала 0.1 %.

Статистическая обработка всех экспериментальных данных проводилась при помощи линейного метода наименьших квадратов. Степень влияния факторов на отклик оценивалась величиной коэффициента множественной корреляции (R) и дисперсией адекватности ($S_{ад}$).

Влияние условий формирования высокодисперсных частиц магнетита на его кристаллическую структуру и удельную поверхность

Сопоставление результатов низкотемпературной адсорбции газов, данных рентгеноструктурного и дисперсионного анализа, позволило установить влияние

магнитного поля и температуры на удельную поверхность и размер кристаллитов магнетита.

Изучение кристаллической структуры и удельной поверхности магнетита осуществляли непосредственно на водной суспензии методом рентгеноструктурного анализа. Результаты влияния условий синтеза магнетита на его относительную удельную поверхность (ОУП) представлены в таблице 1. Согласно данным таблицы 1 повышение температурного режима синтеза магнетита с 278 до 348 К приводит к значительному уменьшению удельной поверхности образующихся кристаллитов.

Для магнетита, синтезированного в магнитном поле, значения $S_{уд}$ ниже для всех температурных режимов синтеза. С увеличением напряженности магнитного поля с 0.5 до 1.0 Тл эти значения уменьшаются. Наиболее резкое уменьшение $S_{уд}$ наблюдалось в интервале температур 278 - 298 К. Таким образом, влияние магнитного поля в процессе получения магнетита на кристаллизацию последнего наиболее наглядно проявлялось при 278 К. В этом случае магнитное воздействие приводит к уменьшению относительной удельной поверхности частиц. Однако, при 348 К наблюдается обратная зависимость. Как видно из данных табл. 1, повышение температуры синтеза приводит к росту кристаллитов. Влияние магнитного поля в процессе синтеза магнетита обнаружено впервые.

Таблица 1.

Параметры, характеризующие свойства поверхности магнетита.

условия синтеза		$S_{уд}$, м ² /г	ОУП, %	размеры кристаллитов, А ⁰
индукция, Тл	Т, К			
0	278	103	140.9	56.6
0.5		56	127.8	66.2
1.0		68	107.4	70.4
0	298	129	100.0	76.0
0.5		100	98.2	76.2
1.0		88	96.4	77.3
0	348	52	65.7	90.3
0.5		64	62.1	90.6
1.0		65	59.8	92.5

С целью определения среднего размера конденсированных частиц магнитной фазы был проведен дисперсионный анализ полидисперсных систем магнетита,

синтезированного при различных температурах и при воздействии магнитного поля микроскопическим методом, определен средний размер частиц и функции распределения частиц по их размерам.

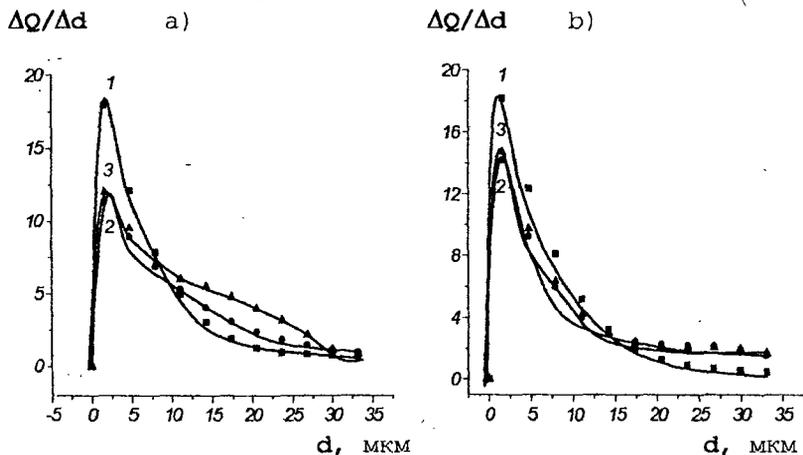


Рис.1. Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам при синтезе магнетита в различных условиях: а) без магнитного поля, б) в магнитном поле; 1-278 К, 2-298 К, 3-348 К.

Исследование водной суспензии магнетита (рис.1,а) показало, что для частиц, синтезированных в магнитном поле, высота максимума с ростом температуры синтеза уменьшается, т.е. полидисперсность растет. Для частиц магнетита, синтезированных в различных условиях, наибольшая высота максимума приходится на температуру 278 К и наименьшая на 298 К. Более резкое увеличение полидисперсности и размеров частиц происходит в отсутствии магнитного поля. Следует отметить, что зависимости, полученные микроскопическим методом, коррелируют с результатами рентгеноструктурного анализа, полученными на микроуровне. Приведенные данные со всей очевидностью свидетельствуют о влиянии магнитного поля и температуры на дисперсность суспензий магнетита. Вывод о влиянии условий синтеза магнетита на структуру его поверхности подтверждают данные по низкотемпературной адсорбции газов.

Из данных таблицы 1 следует, что увеличение температурного режима синтеза магнетита от 298 до 348 К вызывает уменьшение его удельной поверхности более чем в 2 раза (от 129 до 52 м²/г). Наличие магнитного поля также вызывает уменьшение величины удельной поверхности.

Адсорбция олеата натрия на поверхности магнетита, синтезированного при различных условиях

Одной из характеристик поверхности является адсорбционная способность адсорбента. С целью выявления причин влияния магнитного поля и температуры в процессе синтеза магнетита на его адсорбционную способность была проведена адсорбция олеата натрия из водных растворов. На основании экспериментальных данных были построены изотермы адсорбции (рис.2). Параметры изотерм адсорбции определяли на основании уравнения теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ):

$$a = a_m \exp\{ -[(RT/E_a) \ln(c_s/c)]^n \} ,$$

где a , c - величина адсорбции адсорбата и его концентрация в растворе; c_s - концентрация насыщенного раствора адсорбата; a_m - предельная адсорбция адсорбата, $a_m = V_n/V_m$; V_n , E_a - объем пористого пространства и характеристическая энергия адсорбента; V_m - молярный объем адсорбата; n - параметр, связанный со структурой пористого пространства твердого адсорбента. Величины предельной адсорбции a_m олеата натрия на магнетите и характеристические энергии адсорбции E_a , которые были определены по уравнению ТОЗМ, представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Параметры изотерм адсорбции олеата натрия из водного раствора на поверхности магнетита, синтезированного при различных условиях.

Условия синтеза	a_m , моль/г	E_a , кДж/моль	V_n , м ³ /г
278 К без поля	$4.24 \cdot 10^{-3}$	6.90	$9.68 \cdot 10^{-8}$
0.5 Тл	$3.37 \cdot 10^{-3}$	7.25	$7.69 \cdot 10^{-8}$
1.0 Тл	$2.39 \cdot 10^{-3}$	7.26	$5.46 \cdot 10^{-8}$
298 К без поля	$3.24 \cdot 10^{-3}$	6.72	$7.40 \cdot 10^{-8}$
0.5 Тл	$2.39 \cdot 10^{-3}$	7.38	$5.46 \cdot 10^{-8}$
1.0 Тл	$2.17 \cdot 10^{-3}$	7.41	$4.96 \cdot 10^{-8}$
348 К без поля	$2.49 \cdot 10^{-3}$	6.85	$5.69 \cdot 10^{-8}$
0.5 Тл	$1.88 \cdot 10^{-3}$	7.34	$4.29 \cdot 10^{-8}$
1.0 Тл	$2.97 \cdot 10^{-3}$	6.62	$6.78 \cdot 10^{-8}$

Из данных рис. 2 следует, что полученные изотермы адсорбции олеата натрия на магнетите относятся к L-типу по известной классификации экспериментальных изотерм из растворов. Такого типа изотермы характеризуют процессы адсорбции с параллельной ориентацией молекул адсорбата относительно поверхности. Из табл. 2 видно, что параметры изотерм адсорбции олеата натрия на поверхности магнетита зависят от условий его синтеза. Так, рост индукции

магнитного поля (от 0 до 1.0 Тл) и температуры в процессе кристаллизации магнетита вызывает уменьшение величины предельной адсорбции ПАВ. Величина характеристической энергии адсорбции при этом увеличивается. Значения объема пор адсорбента уменьшаются как с увеличением температуры, так и с увеличением индукции магнитного поля.

С целью выяснения термодинамических закономерностей процесса адсорбции ПАВ на поверхности магнетита, была проведена адсорбция олеата натрия из водных растворов при десяти температурах в интервале 278–358 К.

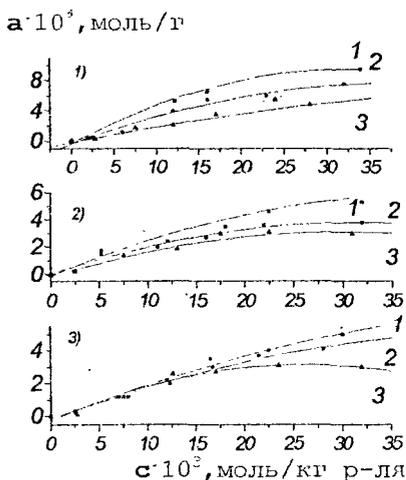


Рис. 2. Изотермы адсорбции олеата натрия из водных растворов на поверхности магнетита, синтезированного при: 1) 278 К, 2) 298 К, 3) 348 К. 1-0 Тл, 2-0.5 Тл, 3-1.0Тл

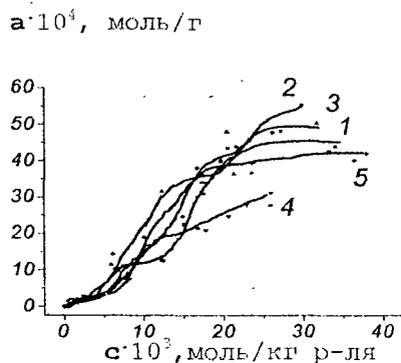


Рис.3. Изотермы адсорбции олеата натрия из водных растворов при различных температурах процесса адсорбции: 1-278 К, 2-298 К, 3-308 К, 4-338 К, 5-358 К.

Равновесные концентрации растворов определяли методом кондуктометрического титрования. По экспериментальным данным строили изотермы адсорбции (рис.3). Результаты расчетов приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Параметры изотерм адсорбции олеата натрия из водных растворов на поверхности магнетита.

T, К	c_s , моль/кг р-ля	a_{ad} , моль/г	E_a , кДж/моль	V_a , м ³ /г
288	0.45	$2.19 \cdot 10^{-3}$	5.79	$4.44 \cdot 10^{-6}$
293	0.61	$1.67 \cdot 10^{-3}$	6.95	$3.53 \cdot 10^{-6}$
298	0.95	$3.24 \cdot 10^{-3}$	6.72	$7.39 \cdot 10^{-6}$
303	1.30	$2.62 \cdot 10^{-3}$	7.74	$6.43 \cdot 10^{-6}$
308	1.42	$1.92 \cdot 10^{-3}$	9.71	$4.93 \cdot 10^{-6}$
313	1.50	$2.21 \cdot 10^{-3}$	8.55	$5.64 \cdot 10^{-6}$
318	1.55	$3.20 \cdot 10^{-3}$	7.86	$8.25 \cdot 10^{-6}$
338	1.60	$1.49 \cdot 10^{-3}$	9.19	$3.88 \cdot 10^{-6}$

Изотермы (рис.3) и рассчитанные параметры изотерм свидетельствуют о том, что процесс адсорбции олеата натрия на магнетите носит сложный характер. Так, адсорбция должна уменьшаться с ростом температуры, однако, в интервале 278–298 К (рис.3) наблюдается обратный ход зависимости. Такой вид изменения адсорбции иногда имеет место. Согласно анализу литературных данных, этот процесс представляет собой диффузию молекул адсорбата через узкие сужения в расположенные за ними полости. Чтобы попасть в полость, молекулы должны преодолеть некоторый энергетический барьер, поэтому, измеряемая величина адсорбции увеличивается с ростом температуры. С другой стороны, при больших степенях заполнения адсорбат в микропорах образует кластеры, в результате в полостях происходит деформация поверхности, т.е. разрушение агрегатов. Процесс деформации поверхности эндотермический. Этот вклад в суммарный процесс адсорбции может быть преобладающим.

По экспериментальным изотермам адсорбции олеата натрия из водных растворов на поверхности магнетита были рассчитаны изостерические (дифференциальные) теплоты адсорбции. Для расчетов термодинамических характеристик процессов адсорбции в качестве стандартного состояния адсорбата было выбрано состояние органического соединения в насыщенном растворе, заполняющем адсорбционное пространство пор оксида металла, который находится в равновесии с раствором конечной концентрации c_s , в общем случае отличной от растворимости адсорбата в исследуемом растворителе c_s .

Зависимость изостерической теплоты адсорбции от величины адсорбции представлена на рисунке 4. При малых величинах адсорбции ($0.5 \cdot 10^{-3} \div 1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/г) теплоты адсорбции экзотермичны. С ростом величины адсорбции от

$1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/г теплота адсорбции становится эндотермичной. Это связано, вероятно, с высокими эндотермичными значениями теплот десольватации адсорбата и адсорбента, а так же с процессом деформации поверхности магнетита. Эти выводы согласуются с литературными данными, представленными в обзоре литературы.

$-\Delta_a H$, кДж/моль

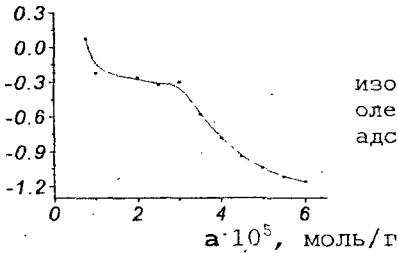


Рис. 4. Зависимость изостерической теплоты адсорбции олеата натрия от величины адсорбции.

Адсорбция жирных кислот из органических растворителей на поверхности магнетита

С целью изучения влияния природы ПАВ и растворителя на процесс адсорбции проводили изучение адсорбции стеариновой, олеиновой и линолевой кислот из растворов четыреххлористого углерода и гексана. Стеариновую и линолеовую кислоты адсорбировали из растворов четыреххлористого углерода, олеиновую кислоту из растворов CCl_4 и гексана. Равновесные концентрации кислот определяли ИК-спектроскопическим методом на двухлучевом спектрофотометре «Spesord-M80». Изотермы адсорбции жирных кислот представлены на рис. 5, параметры изотерм адсорбции в таблице 4.

Таблица 4.

Параметры изотерм адсорбции жирных кислот.

ПАВ	T, K	C_a , моль/кгг-ля	a_m , моль/г	E_a , кДж/моль	V_n , м ³ /г
стеариновая кислота (из CCl_4)	298	0.40	$2.11 \cdot 10^{-3}$	13.05	$2.44 \cdot 10^{-7}$
олеиновая кислота (из CCl_4)	298	3.54	$4.49 \cdot 10^{-1}$	8.55	$1.42 \cdot 10^{-4}$
линолевая кислота (из CCl_4)	298	3.57	$1.07 \cdot 10^{-3}$	9.07	$3.32 \cdot 10^{-7}$
олеиновая кислота (из C_6H_{14})	298	3.54	$6.36 \cdot 10^{-4}$	9.40	$2.02 \cdot 10^{-6}$

Согласно данным таблицы 4 величины предельной адсорбции олеиновой и стеариновой кислот, адсорбированных из растворов CCl_4 , различаются почти на два порядка, причем для олеиновой кислоты величина предельной адсорбции выше ($a_{\text{д.ол.к.}} = 9 \cdot 10^{-1}$ моль/г, $a_{\text{ст.к.}} = 2.11 \cdot 10^{-3}$ моль/г). Как видно из рис.5, изотерма линолевой кислоты идет выше изотермы стеариновой кислоты, однако величины a_m обеих кислот близки (табл.4). Изотерма адсорбции олеиновой кислоты из растворов CCl_4 имеет S-образный вид. В области низких концентраций ($5 \cdot 10^{-5} \div 3.5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг р-ля), которая удовлетворительно описывается уравнением ТОЗМ, происходит мономолекулярное заполнение поверхности магнетита поверхностно-активными веществами (рис.5). С увеличением концентрации олеиновой кислоты на изотерме адсорбции наблюдается рост величины адсорбции до достижения второго плато. Второй перегиб на изотерме при концентрации 0.13 моль/кг р-ля может быть связан с изменением ориентации молекул на поверхности, а также с полимолекулярным заполнением поверхности адсорбента. Данные выводы подтверждаются литературными данными по ИК-спектроскопическому исследованию поверхности оксидов железа, с адсорбированной олеиновой кислотой. На изотермах адсорбции стеариновой и линолевой кислот перегибы не так ярко выражены.

Характеристическая энергия адсорбции, рассчитанная из уравнения ТОЗМ, имеет хорошую сходимость с данными, полученными для олеата натрия адсорбированного из водных растворов на поверхности магнетита (табл.2,3). При замене растворителя с четыреххлористого углерода на гексан происходит значительное уменьшение величины предельной адсорбции (табл.4). Это связано с различием в сольватирующей способности растворителей. Четыреххлористый углерод в сравнении с гексаном является более инертным, апротонным, неполярным растворителем, с низкой энергией межмолекулярного взаимодействия и малой адсорбционной активностью.

$a \cdot 10^4$, моль/г

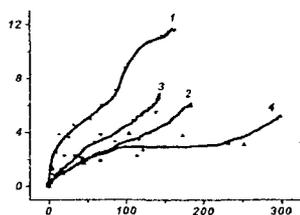


Рис.5. Изотермы адсорбции 1-олеиновой, 2-стеариновой и 3-линолевой кислот из CCl_4 , и 4-олеиновой кислоты из гексана на поверхности магнетита.

$c \cdot 10^3$, моль/кг р-ля

Адсорбция олеиновой кислоты из гексана осложняется сольватационными процессами, как в объеме раствора, так и в поверхностном слое адсорбента. В этой системе также имеет место конкурирующая адсорбция олеиновой кислоты и гексана на поверхности магнетита.

ИК – спектроскопическое исследование процессов адсорбции ПАВ на поверхности магнетита

В работе экспериментально получены спектры магнетита, жирных кислот и олеата натрия до и после процесса адсорбции. На рис.6 представлены спектры пропускания магнетита, олеата натрия и олеиновой кислоты.

Широкая полоса в спектре магнетита (рис.6,а) в области от 3200-3600 см^{-1} , относится к поглощению молекулами адсорбированной воды и гидроксильными группами, связанными взаимной водородной связью. Двойной пик (рис.6,а) с максимумами интенсивности 580 и 430 см^{-1} можно отнести к колебаниям кристаллической решетки магнетита (Fe_3O_4). Интегральные интенсивности полос относятся как 2:1, что соответствует стехиометрическому соотношению оксидов трех- и двухвалентного железа ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$). В процессе адсорбции изменений полос в этой области не происходит.

Из рис.6(б, в) видно, что спектры жирных кислот и олеата натрия в результате процесса адсорбции и образования поверхностных соединений претерпевают некоторые изменения. Так, характерные полосы с максимумами 2925 и 2870 см^{-1} , относятся к СН-валентным колебаниям в молекуле жирных кислот и олеата натрия, и в процессе адсорбции не изменяются. Узкая полоса с максимумом 1710 см^{-1} относится к валентным колебаниям С=О карбоксильной группы олеиновой кислоты. Для олеата натрия эти колебания дают полосу с максимумом 1695 см^{-1} . Олеат натрия дает интенсивную полосу антисимметричного валентного колебания группы С=О при 1560 см^{-1} . Симметричное валентное колебание группы $\text{CH}_2\text{-CO-}$ имеет полосу при частоте 1420 см^{-1} , и она значительно слабее. В области спектра 1200-1300 и 850-1000 см^{-1} олеат натрия, в отличие от олеиновой кислоты, не поглощает излучение.

Спектры олеата натрия в адсорбированном состоянии отличаются от спектров в молекулярном состоянии. Это говорит о том, что в структуре молекулы олеата натрия в адсорбированном состоянии происходят существенные изменения. Спектры характеризуются уширением полос в области от 1300 до 1750 см^{-1} и вырождением пиков с максимумами 1560 и 1460 см^{-1} . Полученные данные свидетельствуют об образовании адсорбционных комплексов олеат-иона на поверхности магнетита. Причем ионы олеата

вытесняют с поверхности магнетита адсорбированные молекулы воды, что подтверждается исчезновением широкой полосы в спектре магнетита в области от 3200 – 3600 см^{-1} . Отсутствие полос 1695 см^{-1} у олеат-иона и 1710 см^{-1} у олеиновой кислоты, вероятно, связано с разрывом двойной связи валентных колебаний C=O в этих соединениях. Исчезновение этих полос свидетельствует об образовании хемосорбированной связи на поверхности адсорбента.

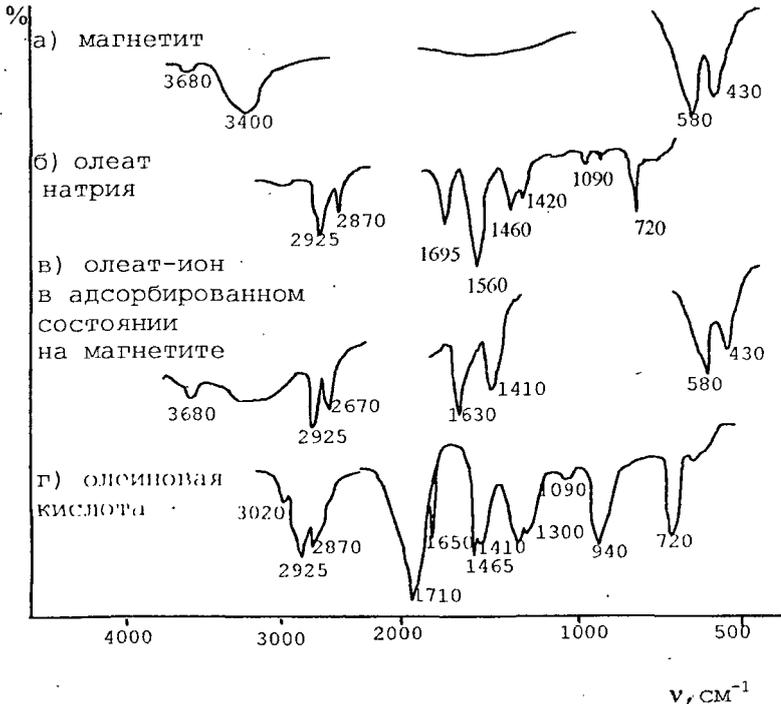


Рис. 6. ИК-спектры исследуемых веществ.

Основные результаты работы и выводы

1. Проведено изучение кристаллической структуры и удельной поверхности магнетита методами рентгеноструктурного анализа и низкотемпературной адсорбции газов. Установлено, что условия синтеза магнетита оказывают существенное влияние на параметры его поверхности.
2. Впервые обнаружен эффект влияния магнитного поля в процессе синтеза магнетита на его удельную поверхность и размеры кристаллитов Fe_3O_4 . Показано, что наличие магнитного поля вызывает уменьшение удельной

поверхности и рост размеров кристаллитов магнетита, при этом кристаллическая структура магнетита не изменяется. Показано, что повышение температурного режима синтеза магнетита с 278 до 298 К приводит к значительному уменьшению удельной поверхности образующихся кристаллитов.

3. Проведено систематическое исследование закономерностей процессов адсорбции олеата натрия, стеариновой, олеиновой и линолевой кислот на магнетите из водных растворов, растворов четыреххлористого углерода и гексана. Получены изотермы адсорбции поверхностно-активных веществ и зависимость теплоты адсорбции олеата натрия от количества адсорбированного вещества.
4. Установлено, что процесс адсорбции ПАВ протекает по сложному механизму. При низких концентрациях адсорбата в растворе происходит объемное заполнение пористого пространства магнетита адсорбционными растворами различного состава, а адсорбционные равновесия укладывались в рамки теории объемного заполнения микропор. В области высоких концентраций протекает процесс конденсации адсорбционных растворов ПАВ в макропорах и на поверхности частиц магнетита.
5. Проведено ИК – спектроскопическое исследование поверхности магнетита и адсорбционных комплексов. Показано, что магнетит имеет сложную кристаллическую структуру, состоящую из оксидов железа (II) и (III) в соотношении 1:2, на поверхности которого присутствуют молекулы воды.
6. Выявлено, что стеариновая, олеиновая и линолевая кислоты хемосорбированы на поверхности магнетита. Причем величина предельной адсорбции олеиновой кислоты выше, чем для остальных кислот. Экспериментально установлено, что процесс адсорбции поверхностно-активных веществ сопровождается предварительной десорбцией воды с поверхности магнетита.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Савина Л.Н., Яшкова В.И., Рамазанова А.Г., Королев В.В. / Адсорбция олеиновой и стеариновой кислот из растворов CCl_4 на поверхности магнетита. // Сб.: Тез. докл. VI межд. конф. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». – Иваново, 1995 г. – с. N-29.
2. Завадский А.Е., Рамазанова А.Г., Королев В.В. / Влияние условий формирования высокодисперсных частиц магнетита на его кристаллическую структуру и удельную

- поверхность. // Сб.: Тез. докл. 1 региональной межвузовской конф. «Актуальные проблемы химии, химической технологии и химического образования. Химия-96». -Иваново, 1996 г.-с.37.
3. Завадский А.Е., Королев В.В., Яшкова В.И., Рамазанова А.Г. / Рентгенографический анализ влияния температуры и магнитного воздействия на кристаллизацию магнетита. // Сб.: Тез. докл. 1 межд. научно-технической конф. «Актуальные проблемы химии и химической технологии. Химия-97». -Иваново, 1997 г.-с.100.
 4. Королев В.В., Завадский А.Е., Яшкова В.И., Балмасова О.В., Железнов К.Н., Рамазанова А.Г. / Влияние магнитного поля и температуры на процесс кристаллизации ультрамикроскопических частиц магнетита. // Доклады АН.- 1998.- т.361, №3.- с.362-365.
 5. Korolyov V.V., Yshkova V.I., Balmasova O.V., Ramazanova A.G. / The adsorption of sodium oleate from aqueous solution on the surface of magnetite. // Abstracts VII International Conference. The problems of solvation and complex formation in solutions. Ivanovo.1998.-P.418.
 6. Korolyov V.V., Zavadsky A.E., Yshkova V.I., Balmasova O.V., Ramazanova A.G. / The influence of a magnetic field and the temperature on the crystallization process of ultramicroscopic magnetite particles. // Abstracts VII International Conference. The problems of solvation and complex formation in solutions. Ivanovo.1998.-P.419.
 7. Королев В.В., Рамазанова А.Г., Яшкова В.И., Балмасова О.В., Соболева О.Е. / Термодинамика адсорбции олеата натрия из водных растворов на поверхности магнетита. // Сб.: Тез. докл. II межд. научно-технической конф. «Актуальные проблемы химии и химической технологии. Химия-99». -Иваново, 1999 г. -с.43.
 8. Рамазанова А.Г., Королев В.В., Блинов А.В. / Политермическое исследование адсорбции олеата натрия из водных растворов на поверхности магнетита. // Сб.: Тез. докл. межд. научной конф. «Жидкофазные системы и нелинейные процессы в химии и химической технологии». -Иваново, 1999 г. -с.15.
 9. Королев В.В., Яшкова В.И., Рамазанова А.Г. / Адсорбция олеиновой и стеариновой кислот из растворов четыреххлористого углерода на поверхности магнетита. // Известия вузов. Химия и хим. технология.- 2000.- т.43, вып.1.-с.108-111.
 10. Романов А.С., Рамазанова А.Г. / ИК - спектроскопическое исследование адсорбции олеиновой кислоты на поверхности магнетита. // Сб.: Тез. докл. межд. студ.

- конф. «Развитие, окружающая среда. Химическая инженерия».-Иваново, 2000 г.- с.194.
11. Королев В.В., Рамазанова А.Г., Кобенин В.А. / Исследование адсорбционных свойств высокодисперсных магнитных адсорбентов. // Сб.: Тез. докл. Всеросс. семинара «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции».- Плесс, 2000.-Иваново.-2000.-С.17-27.
 12. Железнов К.Н., Королев В.В., Балмасова О.В., Яшкова В.И., Рамазанова А.Г. / Влияние температуры и магнитного поля в процессе синтеза магнетита на его дисперсный состав и электрофоретическое поведение. // Сб.: Тез. докл. межд. научной конф. «Кинетика и механизм кристаллизации».- Иваново, 2000 г.-с.76.
 13. Рамазанова А.Г., Яшкова В.И., Балмасова О.В., Королев В.В. / Влияние температуры на адсорбцию олеата натрия из водных растворов на поверхности высокодисперсного магнетита. // Сб.: Тез. докл. межд. научной конф. «Кинетика и механизм кристаллизации».-Иваново, 2000 г.- с.94.
 14. Рамазанова А.Г., Яшкова В.И., Балмасова О.В., Королев В.В. / Исследование адсорбции олеиновой и стеариновой кислот из растворов четыреххлористого углерода ИК - спектроскопическим методом. // Сб.: Тез. докл. межд. научной конф. «Кинетика и механизм кристаллизации».- Иваново, 2000 г.-с.95.
 15. Королев В.В., Рамазанова А.Г. / Исследование адсорбционных свойств высокодисперсных магнитных адсорбентов на примере магнетита. // Сб.: Тез. докл. 9-ой межд. конф. по магнитным жидкостям. - Плес, 2000.- Иваново, 2000.-Т.1.- С.11-16.
 16. Королев В.В., Рамазанова А.Г., Яшкова В.И., Балмасова О.В. / Адсорбция олеата натрия из водных растворов на поверхности магнетита. // Журн. физ. химии.-2000.- Т. 74, №11.- С.2061-2064.
 17. Завадский А.Е., Королев В.В., Рамазанова А.Г., Яшкова В.И., Балмасова О.В., Кобенин В.А. / Рентгенографический анализ влияния температуры и магнитного воздействия на кристаллизацию магнетита. // Известия вузов. Химия и хим. технология.-2000.- Т.43, №5.-С.140-143.

Ответственный за выпуск

Рамазанова А.Г.