



САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Институт Химии

На правах рукописи

Ларионов

Максим Игоревич

**Исследование кислотно-основных и адсорбционных
свойств веществ оксидной природы**

02.00.11 – коллоидная химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

вед. науч. сотр.,

доктор химических наук,

Грибанова Е.В.

Санкт-Петербург

2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. ВВЕДЕНИЕ	5
II. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	8
II.1 Кислотно-основные центры на поверхности твёрдого тела	8
II.2 2-рК – модель.....	11
II.3 Использование фундаментальных характеристик ионов и атомов для прогнозирования кислотно-основных свойств веществ	14
II.3.1 Связь кислотно-основных свойств с зарядом и радиусом атомов...	15
II.3.2 Связь кислотно-основных свойств с потенциалом ионизации и сродством к электрону атомов	16
II.3.3 Связь кислотно-основных свойств с электроотрицательностью атомов.....	17
II.4 Классификация методов определения кислотно-основных свойств поверхности твёрдых тел [27].....	19
II.5 Методы определения кислотно-основных характеристик оксидов	22
II.5.1 Потенциометрическое титрование	22
II.5.2 Индикаторный метод.....	23
II.6 Кислотно-основная модель поверхности твёрдого оксида.....	25
II.7 Смачивание	28
II.7.1 Основные положения смачивания	28
II.7.2 Влияние заряда поверхности на смачивание	30
II.8 Ферриты.....	35
II.9 Адсорбция из растворов на поверхность адсорбента.....	38
II.9.1 Механизмы адсорбции	38
II.9.2 Адсорбция ионов.....	39
II.9.3 Применение различных сорбентов для очистки воды от ионов тяжёлых металлов и анионов.....	40

II.10	Возможности применения сельскохозяйственных отходов в промышленности.....	43
III.	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	47
III.1	Объекты и методики исследования.....	47
III.1.1	Объекты исследования.....	47
III.1.2	Методика потенциометрического титрования	48
III.1.3	Методика определения углов смачивания	49
III.1.4	Статистическая обработка результатов смачивания.....	51
III.2	Синтез объектов исследования.....	52
III.2.1	Получение пиролизного композита.....	52
III.2.2	Синтез феррошпинели	52
III.2.3	Синтез феррошпинели, модифицированной ионами Zn^{2+}	53
III.2.4	Синтез сорбента на основе феррошпинели и пиролизного композита.....	53
III.3	Методы анализа образцов	54
III.3.1	Состав пиролизного композита.....	54
III.3.2	Состав образцов «basic», «Zn», «яровая» и «рис».....	54
III.4	Исследование адсорбции ионов Cu^{2+} , Pb^{2+} и Cr^{3+}	57
III.5	Определение удельной поверхности образцов по БЭТ	58
III.6	Квалификация исходных реагентов	59
IV.	ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	60
IV.1	Потенциометрическое титрование.....	60
IV.1.1	Титрование кварца.....	62
IV.1.2	Титрование корунда	66
IV.1.3	Титрование марганцево-цинковой феррошпинели.....	72
IV.2	Смачивание.....	76
IV.2.1	Смачивание корунда	77

IV.2.2 Смачивание кварца.....	85
IV.2.3 Смачивание марганцево-цинковой феррошпинели.....	89
IV.3 Сравнение данных потенциометрии и смачивания.....	91
IV.4 Применение зависимостей $\theta=f(\text{pH})$ для расчёта кислотно-основных характеристик.....	95
IV.5 Адсорбция.....	111
IV.5.1 Адсорбция ионов меди (II).....	111
IV.5.2 Адсорбция ионов свинца (II).....	118
IV.5.3 Адсорбция ионов хрома (III).....	125
V. ВЫВОДЫ.....	132
VI. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	134
VII. БЛАГОДАРНОСТЬ.....	142
VIII. ПРИЛОЖЕНИЕ.....	143

I. ВВЕДЕНИЕ

Одна из острых проблем, которые стоят перед человеком со времени появления промышленного производства – это очистка воды. Загрязнённая вода представляет собой одну из важнейших проблем, особенно в странах, являющимися промышленными центрами мира. Употребление неочищенной воды наносит непоправимый вред организму человека, приводящий к появлению различных заболеваний и способствующий даже возникновению мутаций. Промышленные стоки миллионами тонн выбрасываются в окружающую среду. Происходит загрязнение почвы и воды, сокращение ареала обитания живых организмов и даже приводящий к вымиранию видов. Если домашний скот и культурные растения выращиваются на загрязнённых территориях, то это может приводить к накоплению вредных веществ в мясе, овощах и фруктах. Употребление таких продуктов также способно привести к появлению тяжёлых заболеваний, способствующих также и ослаблению генофонда.

К основным загрязнителям относятся ионы тяжёлых металлов, радионуклиды, органические соединения (в том числе и поверхностно-активные вещества ПАВ), нефть и нефтепродукты. Для очистки воды чаще всего используются такие сорбенты как активированный уголь, силикагель, алюмосиликаты. Однако в силу все увеличивающейся актуальности проблемы очистки, человечество продолжает искать новые типы эффективных адсорбентов.

Одним из перспективных направлений в сфере очистки воды является использование в качестве высокодисперсных сорбентов магнитных материалов [1,2], в частности ферромагнитных шпинелей, которые могут быть получены различными способами [3]. По сравнению с другими адсорбентами они обладают высокой механической прочностью и адсорбционной ёмкостью. За счёт наличия магнитного поля такие вещества с лёгкостью могут быть извлечены после окончания процесса адсорбции

магнитными ловушками. Фактически до настоящего времени магнитные материалы используются как носители магнитных свойств, адсорбционные же свойства обеспечиваются различными покрытиями. Как адсорбент использовался практически только магнетит. Различные способы модификации поверхности для улучшения адсорбционных свойств используются давно. Однако процесс модификации поверхности может быть трудоёмким и дорогостоящим, что приводит к повышению себестоимости адсорбента при недостаточном повышении его качеств.

Для получения дешёвых сорбентов в некоторых работах [4-6] предлагалось использовать сельскохозяйственные отходы: лузга и стебли различных зерновых культур. Данное направление оказывается перспективным в странах активно занимающихся сельским хозяйством, поскольку после переработки остаётся большое количество отходов, которые выбрасываются или зарываются в землю. В результате высокотемпературной обработки сельскохозяйственных отходов получается пиролизный остаток, содержащий смесь различных неорганических веществ (по данным [7], диоксид кремния и углерод). Эти вещества обладают высокой дисперсностью, а также низкой ценой, т.к. не надо тратить усилия на добычу, переработку и измельчение полезных ископаемых.

Изучение поверхностных и электроповерхностных свойств твердых тел всегда было проблемой, интересной и важной не только с теоретической, но и с практической точки зрения, поскольку именно эти свойства определяют качество адсорбентов, катализаторов, полупроводников, в роли которых чаще всего используются оксиды. Поверхность большинства металлов в обычных условиях также покрыта оксидной пленкой.

Известно, что поверхностные свойства оксидов и оксидных соединений определяются свойствами их поверхностных OH^- -групп, зависящих от типа атома металла и координации его с атомами кислорода в кристаллической структуре соединения [8]. Исходя из данных кристаллографии, даже для идеального кристалла на разных гранях могут

существовать атомы металла, координированные с различным числом атомов кислорода. Соответственно, кислотно-основные свойства ОН-групп, связанных с такими атомами металла, могут существенно различаться.

Существование целого ряда кислотно-основных центров на поверхности различных оксидов было неоднократно доказано методами ИК-спектроскопии [9-12], ЭПР-спектроскопии [13], а также методом адсорбции красителей [14,15].

В силу взаимосвязи молекулярных и электронных процессов на поверхности, состояние гидроксильного покрова косвенно оказывает влияние и на электрофизические параметры поверхности оксидного полупроводника или полупроводника, покрытого оксидной пленкой.

Исследования показали, что для характеристики кислотно-основных свойств поверхности оксидов хорошие результаты дает метод измерения углов смачивания [16,17]. Измерения зависимости угла смачивания от рН контактирующего раствора показали, что эти зависимости являются полиэкстремальными для всех исследованных оксидов, что можно объяснить только существованием на поверхности нескольких типов кислотно-основных центров. Этот вывод был в значительной степени подтвержден параллельными опытами по потенциометрическому исследованию порошков изучаемых оксидов [16,17].

Целью работы было детальное исследование зависимости углов смачивания от состава раствора, а также возможности применения углов смачивания для расчёта кислотно-основных характеристик поверхности ряда оксидов. В задачу данного исследования входило также изучение поверхностных и адсорбционных свойств различных твердых тел оксидной природы, в том числе различных образцов адсорбентов на основе нано феррошпинели состава $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$.

II. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.

II.1 Кислотно-основные центры на поверхности твердого тела

Поверхность твёрдого тела неоднородна. И представляет собой набор «поверхностных центров» льюисовского и бренстедовского типа, достаточно прочно связанных с твёрдым телом [18].

Центры Льюиса (апротонные центры) – электронодонорные и электроноакцепторные орбитали. Поверхность твёрдого тела – это фазовая граница с системой оборванных химических связей атомов, возникающих при нарушении периодичности решетки твердого тела [19]. В результате обрыва на поверхности появляется широкий набор разгибридизованных атомных орбиталей (образование базисных апротонных центров Льюиса). Вакантная связывающая орбиталь с большим сродством к электрону, занятая связывающая орбиталь с низким потенциалом ионизации и др. Для ионных решеток оксидов сколы кристаллических решеток происходят по тем же граням кристалла, которые возникают при его росте. Поэтому для оксидов характерно образование на поверхности следующих первичных (базисных) центров донорно-акцепторного типа:

- заселённые двухэлектронные орбитали атома кислорода [$\text{ЭO}^{\uparrow\downarrow}$], способные отдавать электронную пару (основание Льюиса),
- вакантные орбитали атома металла [$\text{Э}^{n+}\square$], способные принимать электронную пару (кислота Льюиса),
- одноэлектронные уровни металла и кислорода как акцепторного, так и донорного типа (Э^+ и ЭO соответственно).

Центры Бренстеда (протонные центры) – гидратно-гидроксильный покров поверхности. Свежеобразованная поверхность твердого тела с разорванными связями обладает избыточной энергией, поэтому практически мгновенно происходит насыщение связей за счет адсорбции молекул из окружающей среды (базисные апротонные центры переходят в протонные центры Бренстеда). Поверхность более стабильна при покрытии ионами OH^-

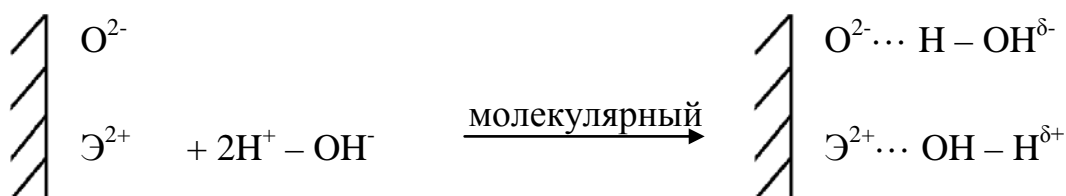
и молекулами воды, чем это было бы при хемосорбции других ионов (например O^{2-}) [20].

Адсорбция воды может протекать по следующим механизмам:

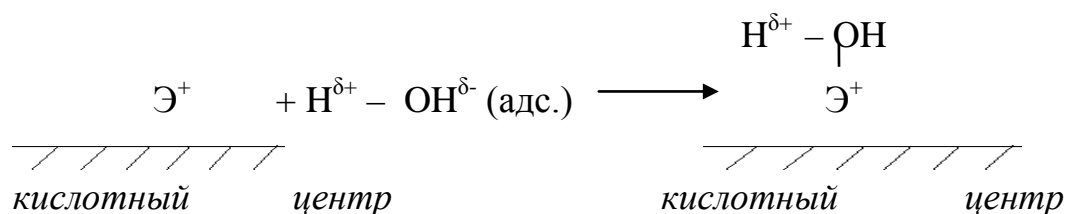
- молекулярный механизм без разрыва химической связи в молекулах воды. Протонные центры Бренстеда могут быть биографического характера и в этом случае молекулы воды связываются с гидроксильными группами водородной связью:



Если адсорбция молекул воды протекает на льюисовских базисных центрах, то молекулярный механизм осуществляется за счёт координационного связывания молекул воды с льюисовскими кислотно-основными центрами:



При этом поверхностный ион («первичный, базисный» апротонный центр Льюиса) прочно связывает молекулу воды. Например, катион (кислота Льюиса) прочно связывает OH^- -группу воды, связь протона с OH^- -группой воды ослабляется и протон может быть легко отдан (образуется «вторичный» протонный кислотный центр Бренстеда).



- диссоциация с разрывом химической связи, при котором электронная пара целиком переходит к одному из атомов с образованием двух ионов

противоположного знака (к каждому атому кислорода присоединяется водород, а к атомам металла – гидроксильная группа):



Образование вторичных центров брэнстедовского типа — процесс обратимый: при нагревании происходит дегидратация поверхности, и регенерируются первичные центры Льюиса (рис.1). Кислотная сила поверхностного центра зависит от структурной модификации твердого тела (типа координации с ближайшим окружением: катионным и анионным), а также определяется суммарным эффектом сил отталкивания и притяжения гидратно-гидроксильного покрова.

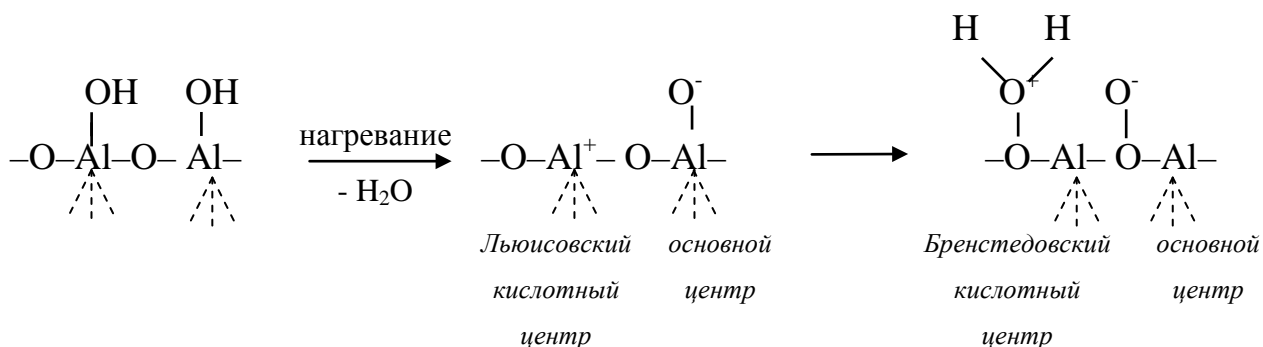
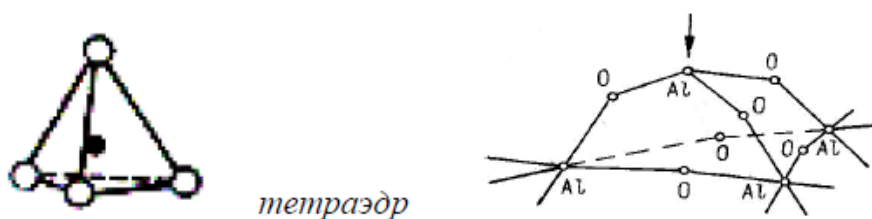


Рис.1. Кислотно-основные пары поверхностных центров.

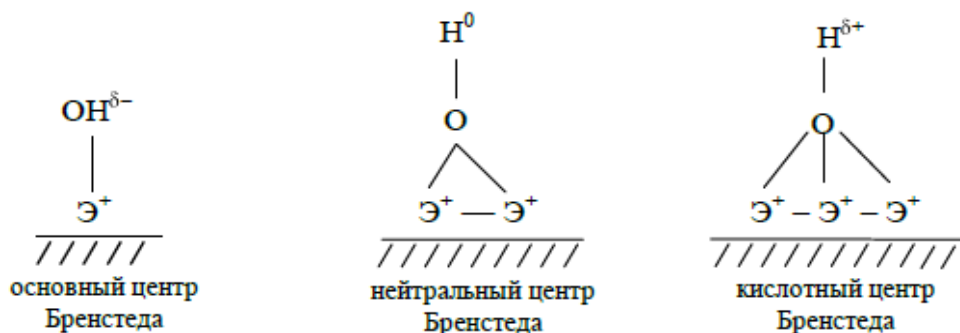
Так, учет влияния анионного окружения в ионном оксиде на кислотность катиона показывает, что поверхность октаэдрических структур обогащена кислородом, который экранирует заряд катиона металла. Поэтому, кислотная сила катиона понижена, вершинные OH⁻-группы обладают более основными свойствами по сравнению с расположенными на гранях и ребрах.



Для тетраэдрических оксидных структур координационное число катиона по кислороду меньше, степень экранирования заряда катиона меньше, кислотность катиона повышена, вершинные OH^- - группы обладают повышенной способностью к отдаче протона. На гранях и ребрах OH^- -группы находятся в окружении большего числа электроотрицательных атомов кислорода соседних тетраэдров.



Аналогичным образом можно рассмотреть влияние катионного окружения на кислотность аниона. Так, например, протонизация OH^- -группы увеличивается при повышении числа окружающих катионов.



Кислород OH^- -группы стремится образовать связь с несколькими атомами металла, так как располагается в местах, где должны были находиться атомы кислорода в бесконечной кристаллической решетке оксида. С увеличением катионного окружения наблюдается оттягивание электронной плотности в связи $\text{O}-\text{H}$ на катионы металла, из-за чего положительный заряд на атоме водорода повышается (кислотность центра повышается).

II.2 2 – рК модель

В настоящее время результаты потенциометрического титрования оксидов металлов интерпретируются, в основном, с использованием, так называемой модели ДЭС связанных центров (2-pK модель) [21]. В этой модели предполагается, что на поверхности оксида существует только один тип кислотно-основных центров. Заряд на поверхности образуется по следующим реакциям:



Константы равновесия реакций (1) и (2):

$$K_{a1}^{int} = \frac{\gamma_0[-SOH]a_s(H^+)}{\gamma_+[-SOH_2^+]} \quad (3)$$

$$K_{a2}^{int} = \frac{\gamma_-[-SO^-]a_s(H^+)}{\gamma_0[-SOH]}, \quad (4)$$

где $[-SOH]$, $[-SO^-]$ и $[-SOH]$ – концентрации нейтральных, отрицательно- и положительно заряженных центров на поверхности соответственно; γ – их коэффициенты активности; $a_s(H^+)$ – активность ионов водорода на поверхности.

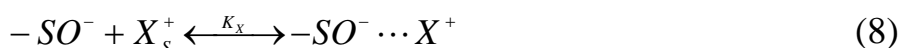
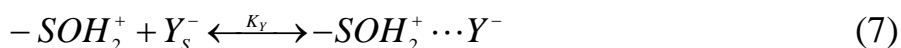
Если предположить, что $\frac{\gamma_-}{\gamma_+} \approx 1$ и $\frac{\gamma_0}{\gamma_+} \approx 1$, то уравнения (3) и (4) могут

быть записаны следующим образом:

$$K_{a1}^{int} = \frac{[-SOH]a_s(H^+)}{[-SOH_2^+]} \quad (5)$$

$$K_{a2}^{int} = \frac{[-SO^-]a_s(H^+)}{[-SOH]} \quad (6)$$

В присутствии фонового электролита XY может происходить образование поверхностных комплексов:



Поверхностные концентрации ионов выражаются, согласно распределению

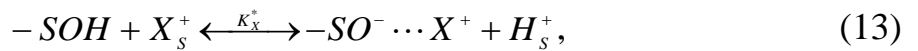
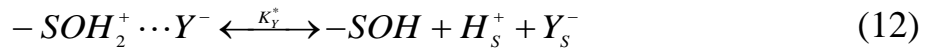
$$\text{Больцмана: } Y_s^- = Y_v^- e^{z\bar{\psi}_1} \text{ и } X_s^+ = X_v^+ e^{-z\bar{\psi}_1}, \quad (9)$$

где $\bar{\psi}_1$ – потенциал первой плоскости Гельмгольца. Соответственно, константы равновесия реакций (7), (8) равны:

$$K_Y = \frac{[-SOH_2^+ \cdots Y^-] e^{-\bar{\psi}_1}}{[-SOH_2^+] a_Y} \quad (10)$$

$$K_X = \frac{[-SO^- \cdots X^+] e^{\bar{\psi}_1}}{[-SO^-] a_X} \quad (11)$$

Реакции образования поверхностного заряда с учетом фонового электролита можно записать так:



а константы этих реакций:

$$pK_Y^* = pH + \lg \frac{[-SOH_2^+ \cdots Y^-]}{[-SOH]} - \lg a_Y + 0,43(\bar{\psi}_0 - \bar{\psi}_1) \quad (14)$$

$$pK_X^* = pH - \lg \frac{[-SO^- \cdots X^+]}{[-SOH]} + \lg a_X + 0,43(\bar{\psi}_0 - \bar{\psi}_1) \quad (15)$$

Если не учитывать влияние потенциала ДЭС, то:

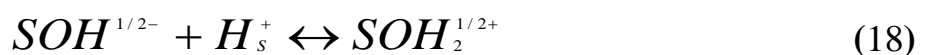
$$pQ_Y^* = pH + \lg \frac{[-SOH_2^+ \cdots Y^-]}{[-SOH]} - \lg a_Y \quad (16)$$

$$pQ_X^* = pH - \lg \frac{[-SO^- \cdots X^+]}{[-SOH]} + \lg a_X, \quad (17)$$

где Q_Y^* и Q_X^* – кажущиеся константы равновесия.

Все расчёты данной теории сделаны в предположении существования только одного типа кислотно-основных центров на поверхности.

В 1-рК модели рассматривается поверхность, на которой присутствует один тип одноосновных групп, диссоциирующих только по одной ступени [22]:



II.3 Использование фундаментальных характеристик ионов и атомов для прогнозирования кислотно-основных свойств веществ

Количественно сила кислот и оснований оценивается константой протолитических равновесий (pK_a), которую определяют экспериментально. Однако не для всех атомно-молекулярных частиц можно это легко реализовать на практике (из-за неустойчивости или технической трудности получения в чистом виде) и в справочной литературе можно найти сведения только для ограниченного числа веществ. Кроме того, представленные различными авторами данные являются усредненными результатами различных методов (а если одним методом, то в разных средах), поэтому имеют определенную долю субъективности и зачастую не совпадают. В связи с этим работы, направленные на поиск способов прогнозирования и расчета кислотно-основных параметров, вызывают повышенный интерес и актуальны [23].

В основе прогнозирования кислотно-основных свойств твердых тел лежат представления об электростатических и поляризационных явлениях, протекающих при образовании химической связи различного типа. Расчет проводится по фундаментальным параметрам электронной структуры атомов и ионов (заряд, радиус, потенциал ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность), периодическое изменение которых закладывает периодичность в изменение кислотно-основных свойств одготипных соединений:

- при рассмотрении поляризации ионов (образование ионной связи по В. Косселю, 1916 г) используются значения заряда и радиуса ионов,

- при рассмотрении поляризации связи (образования ковалентной связи по Д.Льюису, 1916 г) используются значения потенциала ионизации, сродства к электрону, электроотрицательности.

Связь кислотно-основных свойств веществ с фундаментальными параметрами атомов и ионов нашла выражение в ряде полуэмпирических зависимостей. Но везде прослеживается одинаковая тенденция повышения

кислотности (при прочих равных условиях): при повышении заряда катиона и уменьшении его радиуса; при увеличении радиуса аниона; при увеличении сродства к электрону или потенциала ионизации атома.

II.3.1 Связь кислотно-основных свойств с зарядом и радиусом ионов

Исходя из модели образования химической связи по ионному типу (В. Коссель, 1916 г.) следует, что связь между противоположно заряженными ионами осуществляется за счет сил электростатического притяжения–отталкивания, на которые накладываются деформационные (поляризационные) явления. То есть под воздействием электрического поля, создаваемого ионами, происходит деформация внешней электронной оболочки элементарного иона относительно ядра.

Ионы в соединении поляризуются взаимно, т.е. процесс поляризации ионов является двусторонним, поэтому зависит от типа электронной оболочки ионов, их заряда и радиуса. Для катионов (из-за их малых размеров) существенным является поляризующее действие (оттягивание электронного облака от соседней частицы). Для анионов существенным является поляризуемость. Поляризуемость анионов и поляризующее действие катионов зависят от тех же факторов (заряда и радиуса).

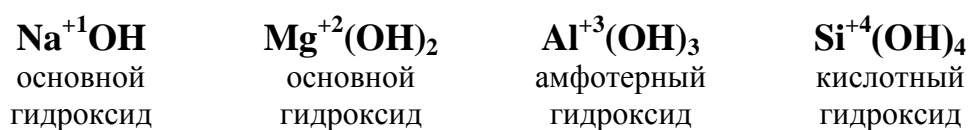
В количественную оценку кислотно-основных свойств веществ по поляризации электронного облака иона заложено значение «ионного потенциала Ψ_i », то есть соотношение заряда центрального иона (Z_i) и его радиуса (r_i), предложенное Картледжем в 1928 г.:

$$\Psi_i = \frac{Z_i}{r_i}$$

Изменение «ионного потенциала Ψ_i » подчиняется периодическим закономерностям и возрастает при увеличении заряда иона (слева направо по периоду) и уменьшении его радиуса (слева направо по периоду и снизу вверх по группе). В такой же периодической закономерности изменяются и

кислотно-основные свойства центрального иона в веществе, а также самого вещества в целом:

- Если центральный ион является катионом (кислотой Льюиса), то с ростом Ψ_i возрастает его кислотная сила (способность оттягивать на себя электронное облако от соседней частицы). Центральный ион является катионом в оксидах ($\text{Э}_n\text{O}_m$), гидроксидах и оксокислотах общей формулой $\text{H}_n\text{ЭO}_m$. Поэтому, например, в ряду гидроксидов III периода слева направо наблюдается усиление кислотных свойств с ростом заряда и уменьшением радиуса катиона (то есть, с ростом значения Ψ_i):



Паркс (1965 г.) [24] и Джун (1979 г.) [25] показали на 300 оксидах и гидроксидах, что изменение их кислотно-основных свойств находится в зависимости от ионного потенциала катиона и описывается полуэмпирическим уравнением

$$J = 18,6 - \frac{11,5Z_i}{r_i}$$

где Z_i – заряд катиона, r_i - сумма диаметра иона кислорода и радиуса катиона, Å

- Если центральный ион является анионом (основанием Льюиса), то с ростом Ψ_i возрастают его основные свойства (способность к передаче электронов соседней частице). Центральный ион является анионом в бескислородных кислотах общей формулой $\text{H}_n\text{Э}$. Поэтому в однотипных рядах таких соединений наблюдается усиление основных свойств (рост значений pK_a) с уменьшением радиуса и ростом заряда аниона (то есть, с ростом значения Ψ_i).

II.3.2 Связь кислотно-основных свойств с потенциалом ионизации и сродством к электрону атомов

В модели ковалентной связи (Д. Льюис 1916 г.) рассматривается связь атомов различных химических элементов за счет обобществленных электронных пар. При этом на общее электронное облако накладывається притяжение со стороны соседних атомов, в результате чего оно смещается (поляризация связи). Мера прочности связи электронов с атомным остовом определяется электронным строением элементов и может быть выражена через энергетические характеристики атома: потенциал ионизации и сродство к электрону. Их изменение имеет ярко выраженный периодический характер [26].

Разные соотношения параметров «потенциал ионизации» и «сродство к электрону» используются для выявления их взаимосвязи с кислотно-основными свойствами веществ. Физико-химическая суть многих корреляций неоднозначна, четко не определена.

II.3.3 Связь кислотно-основных свойств с электроотрицательностью атомов

Тенденция атома частично присоединять дополнительный электрон и частично удерживать уже имеющиеся электроны (то есть электроотрицательность ЭО) выражается полусуммой потенциала ионизации (J) и сродства к электрону (A):

$$\text{ЭО} = \frac{1}{2} (J + A)$$

Несмотря на то, что электроотрицательность не позволяет проводить точные количественные расчеты (элементу в соединении нельзя приписать постоянную ЭО, так как она зависит от многих факторов: валентного состояния элемента, конкретного окружения и др.), её использование помогает спрогнозировать, сопоставить и объяснить различия веществ по кислотно-основным свойствам. Так, исходя из определения понятия «электроотрицательность» следует, что ЭО атома является характеристикой элемента проявлять основные свойства в соединении с соседними атомами. Чем больше значение ЭО атома элемента, тем сильнее удерживает он свои

электроны, легче притягивает электроны от соседних атомов, то есть в большей степени стремится стать анионом в соединении (основание Льюиса) и повысить основные свойства вещества в целом (значение pK_a увеличивается).

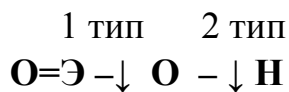
Прогнозировать кислотную силу соединения можно и по разнице электроотрицательностей ($\Delta\text{ЭО}$) атомов элементов, участвующих в образовании связей. Общая закономерность в изменении кислотно-основных свойств однотипных групп соединений такова: кислотная сила возрастает по мере уменьшения $\Delta\text{ЭО}$ элементов, участвующих в связях.

Для объяснения этой закономерности в случае гидроксидов (основных, амфотерных и кислотных) общей формулой $H_n\text{Э}O_m$ используется следующий подход.

Центральный элемент Э может находиться в окружении ионов кислорода двух типов:

- гидроксидных, связанных одновременно с атомами водорода и атомами элемента ($\text{Э} - \text{O} - \text{H}$),
- негидроксидных, связанных только с атомами элемента ($\text{O}=\text{Э}-\text{O}-\text{H}$).

Кислотно-основные свойства определяются преимущественным направлением диссоциации веществ: либо по связи $\text{Э}-\text{O}$ (1 тип), либо по связи $\text{O}-\text{H}$ (2 тип):

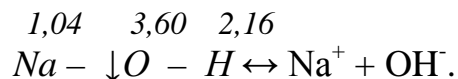


Это направление зависит от разности электроотрицательностей элементов, участвующих в этих связях:

$$\Delta\text{ЭО}_{\text{связей}} = \Delta\text{ЭО}_{\text{O-Э}} - \Delta\text{ЭО}_{\text{O-H}}$$

При увеличении ЭО центрального элемента уменьшается значение $\Delta\text{ЭО}_{\text{O-Э}}$, что приводит к уменьшению полярности связи $\text{Э}-\text{O}$ (прочность связи растет), на фоне чего полярность связи $\text{O}-\text{H}$ возрастает (прочность связи падает) и способность соединения диссоциировать как кислота (по типу 2) возрастает.

- Если в соединении общей формулой H_nEO_m $m=n$, то имеются только гидроксидные атомы кислорода и связи $E-O-H$. Так, например, в NaOH наиболее полярная связь Na-O ($\Delta EO_{O-Na} = 2,56$, а $\Delta EO_{O-H} = 1,44$), поэтому соединение диссоциирует с отщеплением гидроксид-иона



По мере уменьшения значения ΔEO связи « $E-O$ » возрастает кислотная сила соединения: $Si(OH)_4$ проявляет амфотерные свойства ($\Delta EO_{Si-O} = 1,81$), а гидроксиды неметаллов, близких по ЭО к кислороду, проявляют свойства кислот.

- Если в соединении общей формулой H_nEO_m $m \neq n$, то кроме гидроксидных атомов кислорода имеются и негидроксидные ($O=E-O-H$), за счет чего деформация связи $E-O$ еще более возрастает и кислотная сила вещества увеличивается с ростом разницы ($m-n$).

Таким образом,

- если в структуре гидроксида имеются только гидроксидные атомы кислорода, то независимо от числа связей O-H кислотные свойства вещества выражены слабо;

- появление в молекулах одного негидроксидного атома кислорода (связь $E=O$) делает вещества средними по кислотной силе;

- наличие в составе двух и более подобных атомов кислорода превращает вещества в сильные кислоты.

II.4 Классификация методов определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел [27]

Полное описание кислотно-основных свойств поверхности твердых тел предполагает:

- определение интегральной (общей) кислотности;

- дифференциацию кислотно-основных центров по силе и типу; количественную оценку их содержания; соотнесение со структурно-химическими параметрами соответствующих функциональных групп.

Сила кислотных центров характеризует способность среды отдавать протон или определяется способностью поверхности переводить адсорбированные молекулы основания из нейтральной в сопряженную кислотную форму.

Концентрация кислотных центров измеряется количеством основания, реагирующего с твердой кислотой, и выражается числом (или в молях) на единицу веса или единицу удельной поверхности адсорбента. Тип кислотно-основных центров (КОЦ) зависит от природы поверхности, ее биографии, обработки, способа хранения.

Все методы определения кислотности и основности поверхности можно разделить на три большие группы.

Первая группа включает в себя методы, основанные на ионном обмене и адсорбции из водных сред. Суспендированный в воде адсорбент или катализатор титруют основанием (для определения кислотности) или кислотой (для определения основности). При катионообменной адсорбции щелочи протон поверхности замещается на ионы щелочного металла (Li^+ , Na^+ , K^+). Точку конца титрования определяют либо с помощью индикатора, либо потенциометрически. Таким путем определяют число кислотных центров. Силу кислотных центров можно определить, изменяя pH среды при ионном обмене: так, в растворе солей щелочных металлов (NaCl , CH_3COONa) только сильно кислотный водород поверхности обменивается на Na^+ ; под действием щелочи (NaOH) обмену подвергается и слабокислый водород поверхностных OH -групп.

Внутри этой группы различают такие способы:

1. Обменная адсорбция из водных растворов солей.
2. Титрование водных растворов (потенциометрическое и кондуктометрическое).

Эти методы основаны на представлении, что кислотные свойства поверхности определяются подвижностью водорода поверхностных ОН-групп, характеризуемой способностью обмениваться на другие ионы.

Для определения концентрации центров водную суспензию адсорбента или катализатора титруют растворами солей или щелочей. Концентрацию центров определяют потенциметрическим или кондуктометрическим титрованием, а их силу характеризует pH раствора (суспензии). Однако вода не является инертной средой, и при адсорбции молекул воды на льюисовских центрах возникают дополнительные БКИ, отсутствовавшие в исходном твердом теле.

3. Адсорбция индикаторов Гаммета из водной среды.

Вторая группа методов основана на адсорбции на поверхности твердых тел слабых оснований или кислот из неводных сред. При этом суспензию образца в выбранном растворителе титруют для выявления точки эквивалентности, чтобы определить количество кислотных центров, либо проводят адсорбцию цветных индикаторов Гаммета для определения силы центров.

В этой группе различают:

1. Титрование поверхности слабым основанием (кислотой) в неводных средах.

2. Адсорбцию индикаторов Гаммета из неводных сред.

Третья группа методов — адсорбция кислот и оснований из газовой фазы. По количеству адсорбированного основания или кислоты судят о количестве центров на поверхности, а по прочности связи с поверхностью — об их силе. Адсорбция проводится в вакууме или при обычном давлении, в потоке или в статическом режиме; можно использовать и импульсную методику. В качестве адсорбатов применяют пиридин, хинолин, аммиак для определения кислотности; фенол, оксид углерода (IV) для определения основности.

В этой группе используют следующие экспериментальные методы:

1. Вакуумный (объемный или весовой) метод.
2. Метод термопрограммированной десорбции.
3. Импульсный хроматографический метод.

Применяемые методы исследования кислотно-основных характеристик твердого тела можно классифицировать иначе, разделив их на физические и адсорбционно-химические. К физическим методам относятся спектроскопические (ИК-, УФ- и видимая спектроскопия), ЯМР, ЭПР, дающие информацию о поверхностных состояниях в широкой области энергий; к этой же группе методов можно отнести методы термопрограммированной десорбции, позволяющие определить энергии связи адсорбированных на поверхности частиц. Адсорбционно-химические — это методы, основанные на адсорбции на границах раздела газ — твердое тело или раствор — твердое тело.

Перед экспериментаторами, в зависимости от задач исследования и имеющихся возможностей, стоит проблема выбора методики изучения кислотно-основных свойств поверхности твердого тела для определения интегральной кислотности, получения распределения активных центров по кислотной силе, оценки их содержания, идентификации и дифференциации по принадлежности к апротонному или протонному типу и, наконец, соотнесения со структурно-механическими параметрами соответствующих функционалов.

II.5 Методы определения кислотно-основных характеристик оксидов

II.5.1 Потенциометрическое титрование

Расчёт кислотно–основных характеристик твёрдого тела чаще всего выполняется по данным потенциометрического титрования. Конкретное значение констант диссоциации и поверхностной концентрации получают обработкой кривых титрования, используя ту или иную модель. Если качественный состав известен, существующие методы расчёта позволяют оценить и константы диссоциации и поверхностные концентрации. Когда состав поверхности не

известен или на ней локализовано множество типов поверхностных групп с близким значением констант диссоциации, этими методами можно оценить лишь общую поверхностную концентрацию и некоторую усреднённую константу диссоциации.

Основной недостаток методов расчёта – в них совершенно не учитывается энергетическая неоднородность поверхности всех сорбентов [28]. В ряде методов влияние поверхности вообще не учитывается, либо его учёт связан с введением некоторой модели поверхности [29,30]. И в том, и в другом случае предполагается, что константы диссоциации поверхностных групп не зависят от места закрепления их на поверхности. Такое предположение теоретически справедливо только для идеального сорбента с энергетически однородной поверхностью. Хотя уже в ранних [15,20], а потом и в более поздних работах [19] было обосновано и доказано, что даже для идеального кристалла энергетическое состояние ОН-групп на гранях, рёбрах и углах существенно отличается, вследствие чего на поверхности твёрдых тел существуют большое количество ОН-групп, различающихся значениями констант диссоциации. Как указывалось ранее, окружение поверхностных групп играет существенную роль в определении констант диссоциации, поэтому расчёты, полученные из таких моделей [28-30], оказываются неправдоподобными и далёкими от реальности.

В работе [28] предложен метод спектрального представления констант диссоциации поверхностных групп, с помощью которого можно определить число типов поверхностных групп, общие поверхностные концентрации кислотных и основных групп, а также получить концентрации групп в заданном диапазоне констант диссоциации. В расчётах используются только уравнения материального баланса, законы сохранения заряда и действующих масс. На систему накладываются два ограничения: все поверхностные групп одноосновны, область определения констант диссоциации ограничивается сверху и снизу предельными значениями.

II.5.2 Индикаторный метод

Индикаторный метод – наиболее старый и экспериментально простой способ измерения кислотности поверхности твердого тела [31]. Он основан на том, что, адсорбируясь, индикатор может менять окраску, которая является мерой кислотности (основности) поверхности сорбента. Полное описание кислотно-основных свойств поверхности твёрдого вещества подразумевает определение концентрации и силы активных центров, т.е. получение их распределения с дифференциацией на кислоты и основания, а также установление величины её функции кислотности (H_0).

Изучение свойств и строения кислотно-основных индикаторов в водных растворах показывает, что, несмотря на сложность процессов, определяющих изменение окраски, их можно описать с помощью классического уравнения кислотно-основного равновесия:



которое характеризуется константой диссоциации:

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{Ind^-}}{a_{HInd}} \quad (19)$$

зависящей от многих параметров: pH , ионная сила раствора, фазовое состояние исследуемых систем, природа растворителя; a_{H^+} , a_{Ind^-} , a_{HInd} – термодинамические активности протона, основной и кислотной форм индикатора соответственно.

Появление окраски, соответствующей кислотной форме адсорбированного индикатора, указывает на то, что функция кислотности поверхности H_0 ниже значения pK_a применяемого индикатора. Аналогично при десорбции на твёрдом основании кислотного индикатора появляется окраска, характерная для его сопряженной основной формы. Это говорит о том, что на поверхности твёрдого тела имеются центры основной силы, достаточной для передачи пары электронов молекуле кислоты. Наблюдая за изменением цвета индикаторов в определенном интервале значений pK_a , можно оценить кислотно-основную силу поверхности твердого вещества. Промежуточная окраска адсорбированного на поверхности индикатора соответствует равному содержанию его кислотной и основной форм, т.е. $[Ind^-] / [HInd] = 1$. И тогда приближенно можно принять, что в момент изменения цвета $H_0 \approx pK_a$. Таким образом, подбирая и применяя большое число

индикаторов с различными значениями pK_a , можно охватить интервал твёрдых веществ с большим различием в функции кислотности, сравнительно просто оценить относительную силу кислотно-основных центров, присутствующих на поверхности, и, определив концентрацию, получить распределение их по типу и силе. Количественный анализ центров на поверхности осуществляется методами спектрофотометрии в УФ и видимой областях спектра и pH -метрии.

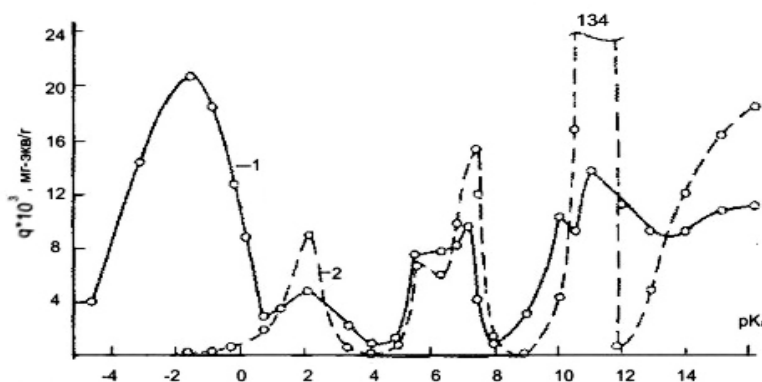


Рис.2. Активные центры на силикагеле при 20°C (1) и подвергнутом обработке при 200°C (2) по данным [32].

Кривые распределения центров адсорбции $q = f(pK_{Ind})$ на поверхности кремнезёмов в водной среде

показали, что распределение активных центров на поверхности носит немонотонный и неоднородный характер, что проявляется в дискретности и достаточно чёткой дифференциации полос адсорбции с максимумами разной интенсивности, отвечающими определённому значению pK_a . Наличие полос в спектрах адсорбции говорит о присутствии на поверхности различных энергетических групп центров, которые могут быть охарактеризованы интервальными значениями pK_a , определяющими их тип и силу.

II.6 Кислотно-основная модель поверхности твёрдого оксида

Таким образом, как обсуждалось выше, всякая реальная поверхность твёрдого тела представляет собой совокупность центров Льюиса (апротонных) и Бренстеда (протонных) как кислотного, так и основного типа, что можно представить в виде формальной схемы (рис. 3) на примере гипотетического оксида. Идея создания кислотно-основной модели поверхности твёрдого оксида принадлежит американскому ученому С. Моррисону [20]. В качестве шкалы кислотности выбрана pK_a – шкала,

которая ограничена предельными значениями констант диссоциации молекул воды по кислотному и основному механизмам:

$$-1,76 < pK_a < +15,76$$

Кисотно-основные центры размещены на шкале по увеличению донорных свойств слева направо. На шкале выделены три области:

– область бренстедовских центров. Она состоит из OH^- -групп разной кислотной силы, а также из молекул воды в различной степени протонизированных и координационно связанных с основными и кислотными центрами Льюиса по кислотному и основному механизмам в соответствии со значениями pK воды - кислоты (-1,76) и pK воды - основания (+15,76);

– две области льюисовских центров, не способных энергетически удерживать координационно связанную молекулу воды.

Значениям $pK_a=7,0$ соответствуют центры нейтрального характера. Для них безусловно равенство кислотных и основных свойств. Изменение донорной способности нейтрального центра ведет к перераспределению электронной плотности в поверхностной OH^- - группе и формированию кислотных и основных центров.



Рис. 3. Формальная схема расположения кислотно – основных центров поверхности по силе и типу.

Слева от точки нейтральности ($pK_a=7,0$) расположены кислоты Бренстеда. Их кислотность возрастает с уменьшением донорной способности

энергетических уровней орбиталей атома Э^+ , выходящих на поверхность. Происходит сдвиг электронной плотности от атома водорода на орбиталь кислорода и повышается кислотность поверхностного центра по Бренстеду (что соответствует $pK_a < 7,0$). При полном переходе электрона от атома водорода на орбиталь кислорода происходит отрыв протона и образование основного центра Льюиса (ЭO^{2-}), на котором в области значений $pK_a \sim -1,76$ возможна адсорбция молекул воды по кислотному типу. Дальнейшее упрочение связи «элемент-кислород» приведёт к образованию свободного основания Льюиса (ЭO^{2-}).

Справа от точки нейтральности ($pK_a = 7,0$) расположены основания Бренстеда. Их основность возрастает с увеличением донорной способности элемента. Происходит сдвиг электронной плотности от атома элемента на орбиталь кислорода, что отвечает упрочению связи в ОН^- -группе и увеличению основности центра по Бренстеду (соответствует $pK_a > 7,0$). При полном переходе электрона от атома Э^+ на орбиталь кислорода происходит отрыв ОН^- -группы и образование кислотных центров Льюиса (Э^+), на которых в области значений $pK_a \geq +15,76$ адсорбируются молекулы воды по координационному механизму.

С современной точки зрения реальная поверхность любого твердого тела гетерогенна и бифункциональна (несет на себе одновременно как кислотные, так и основные центры разной силы; центры Льюиса и Бренстеда переходят друг в друга в зависимости от характера внешних воздействий).

Набор центров разных типов, силы и концентрации формирует дискретно-локальный кислотно-основной спектр, индивидуальный для поверхности каждого твердого тела. Индивидуальность спектра обуславливается предысторией получения и обработки твердого тела. Обычно диэлектрики обладают преимущественно бренстедовским типом кислотности.

В работах [33,34], выполненных на кафедре коллоидной химии СПбГУ, было показано, что, анализируя предложенными в [33] методами кривые кислотно-основного потенциометрического титрования дисперсий оксидных материалов, можно сделать оценку величин констант диссоциации (pK_a) кислотно-основных центров поверхности твердого тела и даже их содержания. При этом, по причине амфотерности большинства исследуемых оксидных материалов, образующиеся на их поверхности ОН-группы могут диссоциировать и по кислотному, и по основному типам, вследствие чего для одного и того же центра поверхности должны при титровании быть определены две величины pK_a (pK_a^1 и pK_a^2)

Как уже упоминалось ранее [33,34], существуют определенные сложности при соотнесении значений pK_a , получаемых из данных потенциометрического титрования, к тому или иному типу поверхностных ОН-групп. Основная проблема заключается в том, что на данный момент не существует общепризнанного метода или критерия, с помощью которого можно экспериментально проверить получаемые характеристики. Было предложено использовать для этой цели данные по зависимости угла смачивания от pH раствора.

II.7 Смачивание

II.7.1 Основные положения смачивания

Смачивание представляет собой процесс молекулярного взаимодействия двух (иммерсионное смачивание) или трёх (контактное смачивание) соприкасающихся фаз.

Важнейшей характеристикой процесса смачивания, наряду с теплотой смачивания, является краевой угол (угол смачивания), образованный твёрдой поверхностью и касательной, проведённой к поверхности жидкости в точке трёхфазной границы (ТФГ) (рис.4).

Краевой угол θ всегда отсчитывается в сторону жидкой фазы. Равновесная величина краевого угла θ определяется уравнением Юнга:

$$\cos \theta = \frac{(\sigma_{SA} - \sigma_{SL})}{\sigma_{LA}} \quad (20)$$

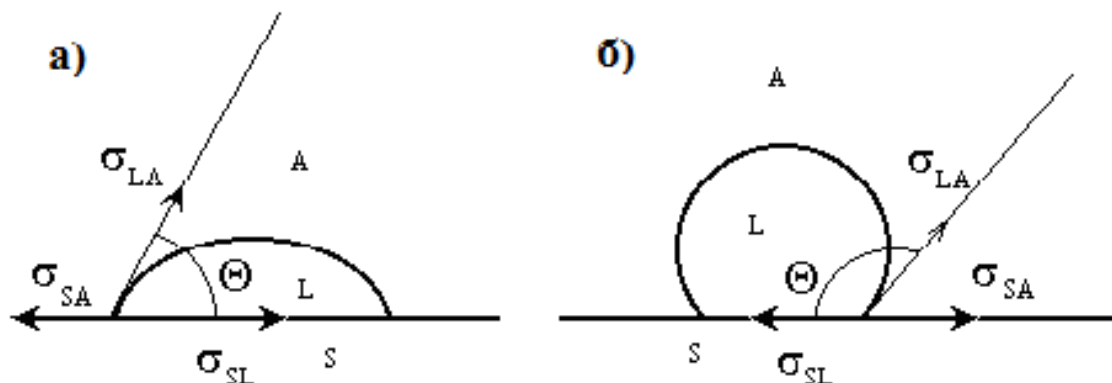


Рис.4. Краевые углы θ : а) в случае смачивания, б) в случае не смачивания.

где σ_{SA} , σ_{SL} , σ_{LA} - удельные свободные поверхностные энергии границ твёрдое тело-газ, твёрдое тело-жидкость, жидкость-газ соответственно.

Величина равновесного краевого угла определяется соотношением сил притяжения жидкости к твёрдому телу (адгезия), и сил взаимного притяжения между молекулами самой жидкости (когезия). Если первые силы больше вторых, то наблюдается смачивание: $\cos \theta > 0$, $\theta < 90^\circ$ (рис.4а); если наоборот, то наблюдается не смачивание: $\cos \theta < 1$, $\theta > 90^\circ$ (рис.4б).

Из уравнения Юнга (20) видно, что изменение любого из трёх межфазных натяжений может быть причиной изменения краевого угла (изменение влажности воздуха, способ обработки поверхности, испарение исследуемой жидкости и т. д.).

Многолетние исследования явления смачивания на кафедре коллоидной химии СПбГУ [35-39] показали, что угол смачивания является крайне чувствительным параметром и зависит от большого числа факторов, таких как концентрация потенциалопределяющих ионов (pH раствора для оксидов), концентрация индифферентных ионов, их состав, предварительная обработка поверхности, наконец, механические свойства твёрдого тела (его твердость) [35]. Однако, при соблюдении постоянства всех факторов, кроме

изучаемого, можно получить вполне достоверные данные. Изучение зависимости угла смачивания на различных оксидах от pH контактирующего раствора ($\theta = f(pH)$) показало, что абсолютно все получаемые зависимости имеют полиэкстремальный характер [36,37,39]. Причем, в зависимости от способа обработки поверхности может изменяться величина угла смачивания, иногда весьма значительно, но положение основных максимумов, как правило, сохраняется, как, например, для Fe_2O_3 и Al_2O_3 [34,40].

Обнаружение зависимости $\theta = f(pH)$ для поверхности кварца [39] привело к ряду работ по исследованию этой зависимости для ряда оксидов. Первоначально сделанный вывод о причинах появления зависимости угла смачивания поверхности оксидов от pH раствора заключался в зависимости поверхностного натяжения границы твердое тело – раствор потенциалопределяющих ионов от величины потенциала двойного электрического слоя (ДЭС), т.е. в зависимости от заряда поверхности.

II.7.2 Влияние заряда поверхности на смачивание

Как известно [41], при поляризации металла изменяется межфазное натяжение на границе металл-раствор [41, 42]. Эта зависимость выражается в виде уравнения (21):

$$d\sigma = -Qd\varphi - \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (21)$$

где Q – заряд поверхности, φ – ее потенциал, Γ_i – гиббсовские поверхностные избытки, μ_i – химические потенциалы компонентов системы, за исключением того, адсорбция которого вызывает зарядение поверхности.

Согласно уравнению (20), это изменение (σ_{SL}) приводит к изменению угла смачивания. При удалении от потенциала нулевого заряда (ПНЗ) σ_{SL} уменьшается, вклад величин σ_{LA} и σ_{SA} в зависимость от поляризации

значительно слабее [43]. Таким образом, когда при поляризации σ_{SL} уменьшается, разность $(\sigma_{SA} - \sigma_{SL})$ и $\cos \theta$ возрастает. Следовательно, краевой угол уменьшается, то есть при заряде поверхности, равном нулю (ТНЗ), в отсутствие других факторов, влияющих на поверхностное натяжение границы твердое тело – жидкость, краевой угол максимален.

Литературные данные [42-47] показывают, что угол смачивания зависит от заряда поверхности независимо от способа образования этого заряда. Гохштейн и сотрудники [48] занимались исследованием влияния заряжения поверхности металлов на ее поверхностное натяжение. Полученные ими данные показали, что зависимость поверхностного натяжения (γ) от заряда поверхности металла имеет полиэкстремальный характер, что связано в значительной степени с различием между поверхностным натяжением и обратимой работой образования единицы поверхности, которые в случае жидкости тождественны. Это различие было замечено ещё Гиббсом: «Так же, как и в случае двух жидких масс, мы можем рассматривать σ как величину, выражающую работу, затраченную на образование единицы поверхности разрыва, но она не может, собственно говоря, рассматриваться как натяжение поверхности. Эта последняя величина зависит от работы, затраченной на растяжение поверхности, тогда как величина σ зависит от работы, затраченной на образование поверхности. В случае идеально жидких масс эти оба процесса неразличимы. Если же одна из масс является твёрдым телом, то растяжение поверхности уже не эквивалентно образованию новой поверхности» [48].

В результате исследований Гохштейном было выведено уравнение для зависимости поверхностного натяжения твёрдых электродов от потенциала, которое в общем случае отличается от уравнения Липпмана.

Гохштейн создал новый, оригинальный метод количественного определения зависимости поверхностного натяжения на границе между

проводящим твёрдым телом и раствором электролита от разности потенциалов и явлений адсорбции на этой границе.

Различие между σ и γ было сформулировано Шаттльвортом и Херрингом в виде уравнения (22):

$$\gamma = \sigma + \Omega \left(\frac{\delta\sigma}{\delta\Omega} \right)_T, \quad (22)$$

где T - температура, Ω - площадь поверхности твёрдого тела.

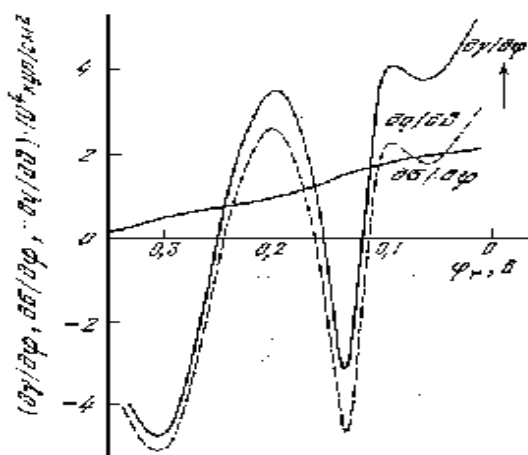


Рис. 5. Различие между поверхностным натяжением γ и обратимой работой образования единицы поверхности σ твердого электрода на уровне производных этих величин по потенциалу ϕ для Pt и 1н H₂SO₄

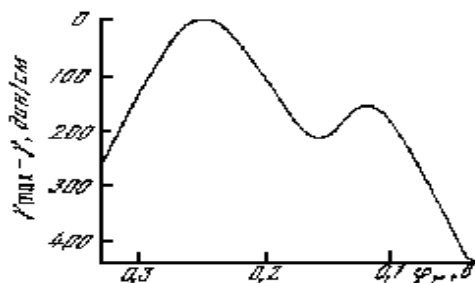


Рис. 6. Зависимость поверхностного натяжения твердого электрода γ от потенциала ϕ Pt и 1н H₂SO₄

Для измерения зависимости поверхностного натяжения твёрдых электродов от потенциала необходим порог чувствительности не выше 10 дин/см. Метод, который предложил Гохштейн [48], обеспечивал чувствительность 0,01 дин/см. Метод эстанса (эстансом называют производную поверхностного натяжения по потенциалу - $\delta\gamma / \delta\phi$) является прямым методом измерения силы и не связан с каким-либо конкретным видом деформации электрода. Поэтому метод эстанса инвариантен по отношению к форме электрода и частоте, на которой производятся измерения. Рельеф осциллограмм эстанс-потенциал является первым экспериментальным доказательством различия между поверхностным натяжением и обратимой работой образования поверхности. Оно следует из различия их производных по потенциалу $\phi - d\gamma / d\phi$ и $d\sigma / d\phi$, первая из

которых определяется методом эстанса, а вторая равна плотности заряда электрода. Согласно [48], для платины в 1н H₂SO₄ $d\sigma/d\varphi$ меняется с потенциалом монотонно, а $d\gamma/d\varphi$ трижды проходит через нуль в водородной области потенциалов (рис. 5).

Отсюда следует одна из особенностей кривых эстанс-потенциал: существование у них рельефа, которого не может быть у зависимости заряд-потенциал в условиях, близких к идеальной поляризуемости электрода. Даже интегральная зависимость поверхностного натяжения твёрдого электрода от потенциала может иметь несколько максимумов. В случае платины (рис. 6) таких максимумов два: при +0,1 и +0,2 В (р.в.э.); приведённая зависимость $\gamma - \varphi$ получена интегрированием зависимости $\varphi - d\gamma/d\varphi$ (см. рис. 5).

Гохштейн получил [48] уравнение (23):

$$\frac{d\gamma}{d\varphi} - \frac{d\sigma}{d\varphi} = -\frac{dQ}{d\vartheta} \quad (23)$$

где ϑ - относительная площадь твёрдого электрода, $dQ/d\vartheta$ - изменение плотности заряда в результате упругой деформации электрода при постоянном потенциале. Зависимость $dQ/d\vartheta$ от потенциала показана на рис.5 пунктирной линией.

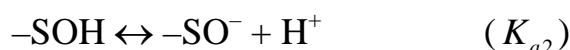
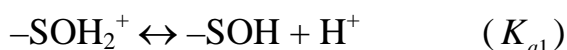
Метод эстанса позволил автору всесторонне исследовать процесс заряжения поверхности твёрдых металлов. Так он ещё раз доказал, что на платине адсорбированный водород существует в двух состояниях (см. рис. 6 - два соответствующих максимума, подробнее см.[48]).

Поскольку образование двойного слоя (ДЭС) на поверхности твёрдого тела уменьшает величину межфазной энергии σ_{SL} , увеличение заряда поверхности должно приводить к изменению угла смачивания, и в данной системе максимальная величина угла смачивания должна наблюдаться в ТНЗ поверхности.

Исследования зависимости ζ - потенциала поверхности от pH раствора показали, что для подавляющего большинства веществ заряд поверхности

меняется монотонно. Чем же можно объяснить в таком случае явную полиэкстремальность кривых $\theta = f(\text{pH})$? Известно, что одним из факторов, влияющих на величину поверхностного натяжения металлов, помимо заряда, является взаимодействие их поверхности с молекулами воды [48]. Было показано также [35], что гидратация поверхности твердых тел в большой степени зависит от соотношения содержания на ней заряженных и нейтральных (недиссоциированных) функциональных групп, поскольку взаимодействие молекул воды с недиссоциированными ОН-группами существенно слабее, что должно привести к увеличению угла смачивания.

Для того чтобы выяснить влияние этого фактора на величину угла смачивания, была проведена оценка содержания недиссоциированных поверхностных групп в зависимости от pH раствора [37]. Предполагалось, что на поверхности имеется равное содержание трех типов одноосновных кислотно-основных групп, диссоциирующих независимо друг от друга по следующим механизмам:



Величина $(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) / 2$ может быть названа "индивидуальной ТНЗ" для каждого типа центров, а разница между $\text{p}K_{a1}$ и $\text{p}K_{a2}$ обозначается как $\Delta\text{p}K_a$. Если индивидуальные ТНЗ, допустим, трех поверхностных центров известны, а значения $\Delta\text{p}K_a$ одинаковы, то доля недиссоциированных ОН-групп данного вида α_0^i может быть рассчитана для каждого типа центра по следующей формуле [38]:

$$\alpha_0^i = 1 - \alpha_-^i - \alpha_+^i = 1 - \frac{K_1^i K_2^i + [\text{H}_s^+]^2}{[\text{H}_s^+]^2 + K_1^i K_2^i + K_1^i [\text{H}_s^+]} \quad (24)$$

где α_-^i и α_+^i – доли содержания отрицательно и положительно заряженных групп. Соответственно, общая доля содержания недиссоциированных ОН-групп будет равна:

$$\alpha_0 = 1/3(\alpha_0^1 + \alpha_0^2 + \alpha_0^3) \quad (25)$$

Были проведены расчеты зависимости α_0 от pH при разных значениях ΔpK_a (больше и меньше $pH=1$). Выяснилось, что при небольших значениях ΔpK_a количество пиков соответствует числу типов кислотно-основных групп, причем максимумы α_0 соответствуют их индивидуальным ТНЗ. При увеличении ΔpK_a пики на построенных зависимостях заметно уширяются, вследствие чего увеличивается степень их взаимного перекрывания, что может привести к слиянию нескольких пиков в один, который будет гораздо выше исходных. В связи с этим процесс выделения индивидуальных ТНЗ крайне затрудняется. Таким образом, основываясь на внешнем виде профиля подобной зависимости и используя в качестве критериев выраженность и симметрию, можно предположить, является ли наблюдаемый пик индивидуальным или образовался в результате перекрывания или слияния нескольких.

Таким образом, если на поверхности находятся несколько типов кислотно-основных центров, то, как показано выше, зависимость содержания недиссоциированных ОН-групп проходит через один или несколько максимумов, причем ни один из них может не совпадать с положением интегральной ТНЗ поверхности. Следовательно, максимумы на зависимостях угла смачивания от pH раствора могут отвечать повышенному содержанию недиссоциированных ОН-групп в данной области pH и, стало быть, указывать на возможное положение индивидуальных ТНЗ поверхностных центров.

II.8 Ферриты

Ферритами называются магнитные полупроводники со структурой ионных кристаллов, образованные на основе химического соединения оксидов железа с оксидами других металлов [49]. Состав ферритов может

быть выражен общей формулой $(Me_2^{k+}O_k^{2-})_{m/2}(Fe_2^{3+}O^{2-}_3)_n$, где Me – характеризующий металл, k – его валентность, а m и n – целые числа.

Магнитные, электрические и физико-химические свойства ферритов определяются валентным состоянием ионов металлов и их распределением в кристаллической решетке, характеризующейся также определенными видами и уровнями точечных дефектов.

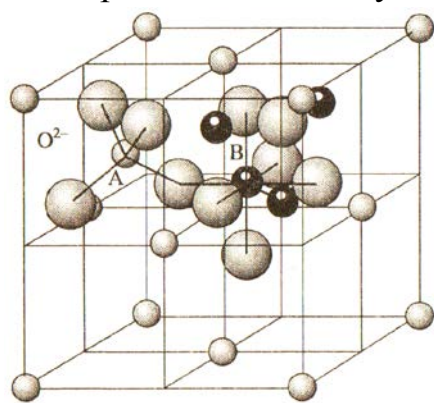
Как известно, ферриты – сложные соединения, в которых атомы различных металлов находятся в различной координации с атомами кислорода. При взаимодействии поверхности с водой такие соединения, как и оксиды, образуют гидроксильный покров, причем естественно, что прочность, способность к диссоциации групп $Me-OH$ зависит как от природы металла, так и от числа атомов кислорода, находящихся с ним в координации. Таким образом, поверхность ферритов должна быть подобна многоосновным кислотам или многокислотным основаниям, т.е. иметь несколько констант диссоциации.

Известен ряд структур ферритов [50]:

- 1) феррошпинели, имеющие кристаллическую структуру природного минерала шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$;
- 2) феррогранаты – ферриты со структурой минерала граната $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$;
- 3) гексаферриты – ферриты с гексагональной структурой $MeFe_{12}O_{19}$, где Me – Ba, Pb, Sr;
- 4) ферриты с орторомбической структурой типа искаженной структуры перовскита $CaTiO_3$ – ортоферриты.

Интересными объектами для исследования являются феррошпинели. Общая формула ферритов шпинелей можно записать как $MeO - Fe_2O_3$, где Me – двухвалентные ионы металлов Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} или комбинация одно- и трёхвалентного металлов, например $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ ($Li_{0,5}Fe_{0,5}^{3+}O-Fe_2O_3$).

Структура шпинели по [51] является одной из плотных кубических упаковок шаров, в узлах которых находятся большие по размерам ($r=1,3\text{\AA}$) ионы кислорода, образующие гранецентрированную решётку. В такой плотной упаковке имеются междуузлия двух типов: тетраэдрические в центрах тетраэдров, в вершинах которых находятся ионы кислорода, и октаэдрические – в центрах октаэдров из ионов кислорода. Число тетраэдрических междуузлий равно удвоенному количеству узлов плотной упаковки (в данном случае кислорода), а число октаэдрических междуузлий в два раза меньше. В междуузлиях обоих видов располагаются ионы металлов, имеющие ионные радиусы $r=(0,6-0,8)\text{\AA}$ но не все тетраэдрические и октаэдрические междуузлия, заняты ионами металлов, поэтому имеется



возможность различных отклонений от идеальной структуры шпинели. На рис. 7 представлена элементарная ячейка феррита со структурой шпинели. Обозначены не все атомы, но выделены соседние октаэдр и тетраэдр.

Рис. 7. Элементарная ячейка феррошпинели.

Почти все ферриты шпинели кубические и относятся к пространственной группе $O_h^7 = Fd3m$. Элементарная ячейка имеет размеры $\sim 8,5\text{\AA}$; 8 ионов металла занимают позиции 8(a) в центре тетраэдров, 16 – располагаются в позиции 16(d) в октаэдрах, а 32 иона кислорода находятся в позициях 32(e). Совокупность тетраэдрических положений обычно называют подрешёткой А, а октаэдрических – подрешёткой В. По распределению ионов металла по тетраэдрическим и октаэдрическим положениям ферриты шпинели можно разделить на три группы:

- 1) Нормальные шпинели – все 2-валентные ионы находятся в тетраэдрических положениях. А все 3-валентные – в октаэдрических. Символически такое распределение можно записать как $(Me^{2+})[Fe_2^{3+}]O_4$. К нормальным шпинелям относятся $ZnFe_2O_4$ и $CdFe_2O_4$.

2) Обращённые шпинели – все 2-валентные ионы находятся в октаэдрических положениях, одна половина 3-валентных ионов – также в октаэдрических, а другая – в тетраэдрических. Общую формулу можно записать как $(Fe^{3+})[MeFe^{3+}]O_4$. Обращёнными шпинелями являются $MnFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ и магнетит $Fe_3O_4 - (Fe^{3+})[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$.

3) Разупорядоченные шпинели – 2- и 3-валентные ионы металлов распределены по тетраэдрическим и октаэдрическим положениям произвольно и общую формулу можно записать как $(Fe^{3+}_{2x}M^{2+}_{1-2x})[Fe^{3+}_{2-2x}Me^{2+}_{2x}]O_4$. К разупорядоченным шпинелями относится $MgFe_2O_4$ [51].

При замещении одних катионов в решетке шпинели другими с различными ионными радиусами происходит нарушение плотнейшей кубической упаковки. В зависимости от ионного радиуса замещающего иона объем тетраэдрических пустот увеличивается или уменьшается в результате одинакового смещения ограничивающих их четырех ионов кислорода “наружу” или “внутрь” вдоль пространственных диагоналей куба с образованием расширенного или сжатого тетраэдра. Одновременно происходит искажение октаэдрических пустот [52].

II.9 Адсорбция из растворов на поверхности адсорбента

II.9.1 Механизмы адсорбции

Взаимодействие между поверхностью и адсорбированными веществами может быть либо химическим, либо физическим [53]. Некоторые типы связывания с поверхностью можно охарактеризовать следующим образом:

1) Химическая адсорбция (хемосорбция). Осуществляется путем химического взаимодействия молекул адсорбента и адсорбата. Хемосорбция обычно необратима и, в отличие от физической, является локализованной. Так как хемосорбция является химическим процессом,

требующим энергии активации (40–120 кДж/моль), повышение температуры способствует её протеканию.

2) Водородная связь. Разновидность донорно-акцепторной связи, невалентное взаимодействие между атомом водорода Н, ковалентно связанным с атомом А группы А-Н молекулы RA-H и электроотрицательным атомом В другой молекулы (или функциональной группы той же молекулы).

3) Гидрофобное связывание. Причина гидрофобного взаимодействия - большая энергия водородной связи между молекулами воды, превосходящая энергию их взаимодействия с неполярными частицами.

4) Ван-дер-ваальсовы силы – универсальные межмолекулярные взаимодействия. Возникают как между полярными, так и между неполярными молекулами. Выделяют три составляющие: ориентационную, индукционную и дисперсионную. Ван-дер-ваальсовы силы в большинстве случаев аддитивны и ненасыщаемы. В зависимости от химической структуры обоих компонентов между молекулой адсорбата и поверхностью могут возникать связи различных типов.

II.9.2 Адсорбция ионов

В настоящее время не разработано общей теории адсорбции ионов, которая давала бы полное понимание происходящих при этом процессов. Как правило, адсорбция ионов рассматривается исключительно с позиций двойного электрического слоя (ДЭС).

Адсорбция ионов – явление, очень широко распространенное [53]. Поверхность адсорбента заряжается в результате специфической адсорбции ионов из раствора либо при диссоциации поверхностных групп. По сравнению с адсорбцией малых незаряженных молекул адсорбция малых

ионов в значительной степени определяется электростатическими взаимодействиями, но не только ими.

Различают специфическую и неспецифическую адсорбцию. «Специфическая» – это вид адсорбции, который различен для каждого типа ионов одного и того же заряда. И, соответственно, «неспецифическая адсорбция» – это адсорбция, которая является одной и той же для всех ионов одинакового заряда.

Ионы являются специфически адсорбированными, если они способны вызывать следующие эффекты:

1) Изменение знака электрокинетического ζ -потенциала с увеличением концентрации при постоянном или возрастающем абсолютном значении поверхностного заряда.

2) Сдвиг точки нулевого заряда (ТНЗ) или изоэлектрической точки (ИЭТ) при прочих равных условиях. Направление сдвига указывает на знак заряда иона, который адсорбируется преимущественно специфически; если это анион, то $\Delta(\text{ТНЗ})$ имеет положительный знак, а $\Delta(\text{ИЭТ})$ – отрицательный; если это катион, то знаки меняются на обратные.

3) Получение лиотропных рядов сродства к поверхности. Если на данной отрицательно заряженной поверхности при прочих одинаковых условиях $\Gamma_{\text{Rb}^+} > \Gamma_{\text{K}^+} > \Gamma_{\text{Na}^+} > \Gamma_{\text{Li}^+}$, это служит четким указанием на специфическую адсорбцию определенных катионов.

Формы изотерм адсорбции $\Gamma_i(a_i)$ или $\Gamma_i(c_i)$ для индивидуальных ионов сильно зависят от той части двойного слоя, в которой находится ион (поверхностный слой, слой Штерна, диффузный слой).

II.9.3 Применение различных сорбентов для очистки воды от ионов тяжёлых металлов и анионов

Загрязнение сточных вод в результате бурного развития промышленности на сегодняшний момент – это одна из самых острых

проблем для человечества. В качестве загрязнителей выступают органические вещества, ионы тяжёлых металлов и различные анионы, такие как F^- , NO_3^- , PO_4^{3-} и т.д.

Проблеме очистки загрязнённой воды посвящено очень много работ. В частности, в [54] для удаления мышьяка, кадмия, хрома, меди, никеля и цинка из ливневой воды предлагалось использовать природные и искусственные соединения: оксид алюминия, песок, кора, пепел, гранулированный активированный уголь, гранулированный гидроксид железа, оксид железа, покрытый песком; природный цеолит, шпинель.

В работе [55] для удаления из воды фосфат ионов использовался в качестве сорбента красный ил. Одним из компонентов красного ила являлся метагидроксид железа (III), который вступает во взаимодействие с фосфат-ионами, точнее с гидро- и дигидрофосфат ионами, т.к. измерения проводились при $pH \sim 5,0$. Было показано, что на величину адсорбции сильно влияет pH . С ростом pH уменьшается адсорбционная ёмкость.

Использование природных соединений приводит к понижению к себестоимости сорбента, что очень важно, но, зачастую, они обладают не достаточными адсорбционными характеристиками. Поэтому, для повышения эффективности адсорбента проводят модификацию поверхности.

Так в работах [56,57] для повышения адсорбционной ёмкости адсорбента (в данных работах использовался магнетит) на его поверхность прививались различные органические молекулы, такие как ЭДТА (EDTA), 4-меркаптобутановая кислота (МВА), трипептид глутатион (GSH), лауриновая кислота (LA), α -тиол- ω -(пропионовая кислота) гепта(этиленгликоль) (PEG-SH), мезо-2,3-димеркаптоянтарная кислота (DMSA) [56], органические соединения кремния (QASM) [57]. На рисунке 8 и 9 представлены частицы магнетита (Fe_3O_4) с привязанными органическими молекулами.

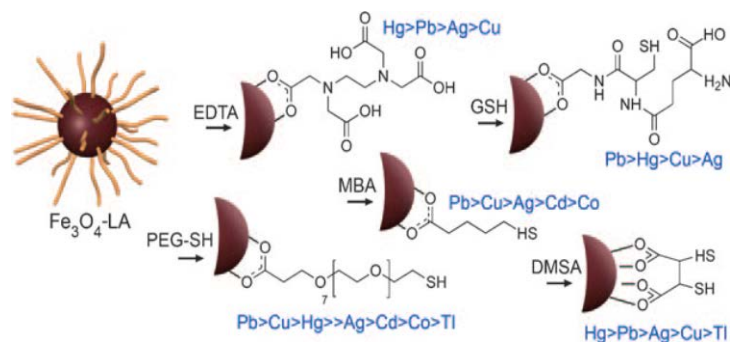


Рис. 8. Магнетит, с привязанными лигандами [56].

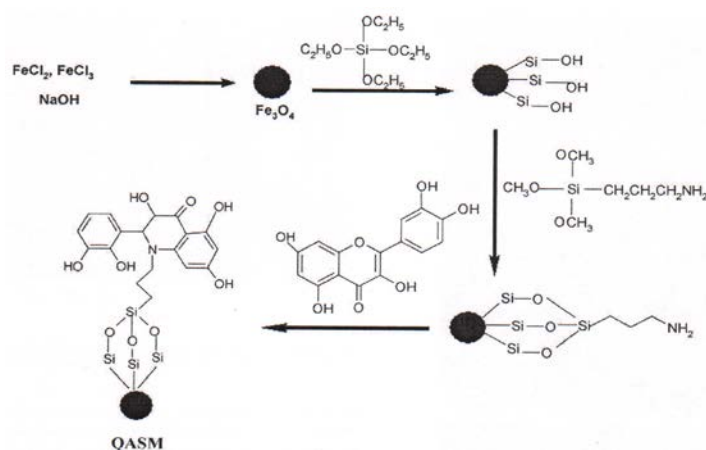


Рис. 9. Схема модификации поверхности магнетита [57].

В результате такой модификации поверхности Fe_3O_4 происходит увеличение адсорбции ионов металлов вследствие их химического взаимодействия с привязанными молекулами. Происходит образование поверхностных комплексов.

Либо для повышения адсорбционной ёмкости частицам сорбента придают магнитные свойства. Так в работе [58] природный цеолит смешивали с оксидом железа, тем самым придавая первому магнитные свойства. В результате модифицированный цеолит лучше сорбировал ионы свинца (II).

Но улучшение сорбционных характеристик будет отражаться на себестоимости сорбента. Поскольку процесс прививания лигандов или других соединений зачастую трудоёмкий и требует использования дорогих реактивов.

II.10 Возможности применения сельскохозяйственных отходов в промышленности

Такие соединения как оксид кремния (IV), уголь нашли широкое применение в промышленности. В частности, данные вещества используют как наполнители в производстве шин. Диоксид кремния используется в лакокрасочных изделиях для повышения их стабильности. Активированный уголь активно используется в медицине.

Одно из перспективных направлений связано с получением SiO_2 и C из сельскохозяйственных отходов (лузга, стебли) различных зерновых культур путём высокотемпературной обработки [4-7]. Такой способ отличается простой и небольшой себестоимостью, что сказывается на цене оксида кремния (IV) и углерода. В результате такой обработки получается композит, состоящий из углерода и диоксида кремния с большой удельной поверхностью.

Ещё одним применением сельскохозяйственных отходов является получение сорбентов для очистки воды от ионов тяжёлых металлов. В работе [7] исследовалась адсорбция ионов Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} на различных образцах рисовой шелухи. Сорбент подвергался предварительной обработке, при этом изменялось содержание углерода и оксида кремния (IV), а также удельная поверхность. Данные представлены в табл. 1.

Табл. 1. Характеристика и условия получения сорбентов из [7].

№	Условия получения	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Содержание, %	
			SiO_2	C
1	Рисовая шелуха, исходная (промыта водой и высушена)	170	12,0	81,0
2	Обугливание рисовой шелухи при 300 °С на воздухе	400	22,9	70,0
3	Двухстадийный обжиг рисовой шелухи при 300 и 500 °С	300	53,9	39,0
4	Двухстадийный окислительный обжиг рисовой шелухи при 300 и 600 °С	310	95,0	2,0
5	Кислотный гидролиз рисовой шелухи и двухстадийный окислительный обжиг (300 и 600 °С)	295	99,0	<0,01

Исследование показало, что наибольшей поглотительной способностью по отношению к ионам меди (II), кадмия (II), свинца (II) обладает сорбент, полученный из рисовой шелухи в результате её обжига при 300 и 500 °С, а для ионов железа (III) – образец после двухстадийной термической обработки шелухи при 300 и 600 °С. Для отделения Pb^{2+} и Cu^{2+} от ионов Cd^{2+} в смешанных растворах был рекомендован сорбент на основе рисовой шелухи после обжига при 300 °С.

В работе [59] использовалась также рисовая шелуха (РШ). Для синтеза сорбентов, зернистых (сохранивших форму) и гранулированных, использовали следующие технологические операции: пиролиз; совмещенный процесс пиролиза с активацией; химическое модифицирование. Пиролиз проводили в реакторе с внешним электрообогревом, в который рисовая шелуха загружали при температуре 20-25 °С, нагревали со скоростью 15 °С/мин до 650 °С и выдерживали при этой температуре в течение 30 мин. В случае совмещенного пиролиза с активацией время выдержки сырья при указанной конечной температуре пиролиза составило 20 мин, после чего нагрев продолжали до 850 °С и подавали водяной пар со скоростью 5-8 г/мин в течение 30 мин. Химическое модифицирование осуществляли раствором гидроксида натрия (70 г/дм³) при кипячении в течение 2 ч при соотношении Т:Ж (г/см³) = 1:15. Гранулирование выполняли с помощью тарельчатого гранулятора, используя измельченный до фракции (-0,25+0,04) мм пиролизованный либо пиролизованный и обработанный. Для обозначения полученных сорбентов была принята следующая маркировка: КУ – продукт пиролиза РШ, названный по химическому составу (SiO_2 – 32% масс., С – 52% масс.) кремнеуглеродом; КУЩ – кремнеуглерод, обработанный щелочью; КУЩА - кремнеуглерод, обработанный щелочью, затем подвергнутый активации; КУАЩ – кремнеуглерод, подвергнутый активации, затем обработке щелочью; КУГрА – кремнеуглерод, гранулированный и активированный; КУЩГрА - кремнеуглерод, обработанный щелочью, гранулированный и активированный. щелочью продукт, смешанный с

водным раствором сахара (35%) в соотношении Т:Ж (г/см³) = 1:0,35. Гранулы размером (-2,5+0,63) мм высушивали при 105-110 °С в течение 2 ч и подвергали пиролизу в совмещенном процессе с активацией, как описано выше. Способ обработки РШ влиял на пористость образцов и на сорбцию рений при его извлечении из модельных сернокислых растворов.

Образец КУ извлекал из раствора 3 % рения, а образец КУЩ – 12 %. Остальные образцы обеспечивали 100 % извлечения рения из растворов.

В работе [60] рисовую шелуху использовали для очистки воды и почвы от нефти. Был получен биокомпост, который использовался для очистки почвы от нефти и нефтепродуктов. Автор делает вывод о том, что РШ в почве создаёт воздушное пространство в почве, при этом происходит интенсивное окисление нефтепродуктов кислородом воздуха.

Для очистки воды изучались следующие характеристики в динамических условиях: степень десорбции нефти (возврат нефти в производственный цикл), нефтеёмкость, влагопоглощение, плавучесть. Автор показал, что путём механического отжима в зависимости от типа нефти и свойств сорбента удаётся вернуть в производственный цикл от 60 до 95 % собранной нефти: рисовая шелуха даёт от 61 до 65 % нефти. Также было исследовано влияние скорости пропускания нефти через слой сорбента и концентрации нефти в воде на эффективность очистки. Данные представлены в табл. 2.

Табл. 2. Эффективность очистки вод от нефтепродуктов в зависимости от скорости пропускания и концентрации нефти [60].

Вид сорбента	Степень очистки вод(%) от нефтепродуктов при скоростях			Степень очистки вод(%) в зависимости от концентрации нефти		
	6 мл/мин	15 мл/мин	32 мл/мин	1,4 мг/л	27,6 мг/л	60 мг/л
Сорбент на основе РШ	99,4	99,3	97,7	0,04	0,2	0,8

В работе показано, что сорбент, полученный из рисовой шелухи, обеспечивает высокую степень очистки. Имеет малое количество примесей и

большое содержание углерода, что роднит его с активированным углем. А разветвлённое строение оксида кремния (IV) обеспечивает прочность и термическую устойчивость.

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

III.1 Объекты и методики исследования

III.1.1 Объекты исследования

В качестве объекта для потенциометрического титрования использовались порошки кварца ($\alpha\text{-SiO}_2$), оксида алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), марганцево-цинковой феррошпинели ($\text{Mn}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$) и веществ на её основе, полученных по ниже приведённым методикам.

Исследование зависимости угла смачивания от pH раствора проводилось на пластинках SiO_2 , вырезанных из цельного кристалла кварца; и пластинках Al_2O_3 , полученных с Петродворцового часового завода, а также образцах плавленого кварца, покрытых марганцево-цинковой шпинелью.

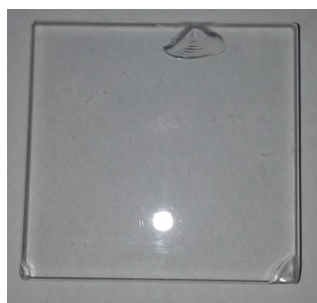


Рис. 10. Фотография пластинки кварца.

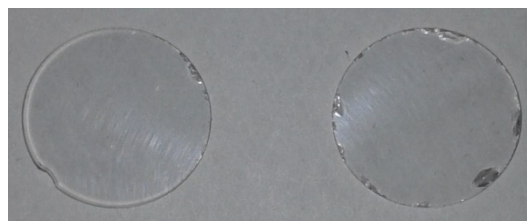


Рис. 11. Фотография пластинок оксида алюминия.



Рис. 12. Фотография пластинки кварца, покрытая феррошпинелью.

В качестве объектов исследования адсорбции использовались образцы марганцево-цинковой шпинели и сорбенты, полученные на ее основе.

III.1.2 Методика потенциометрического титрования

Потенциометрическое титрование суспензий исследуемых оксидов проводилось с использованием рН-метра-иономера «Мультитест ИПЛ-113» (погрешность измерения 0,005 единиц pH), стеклянного электрода марки ЭСЛ-43-07 (в качестве электрода сравнения использовался стандартный хлорсеребряный электрод).

При перемешивании суспензии использовалась механическая мешалка, с пластиковым наконечником, что способствовало более интенсивному и полному перемешиванию суспензии, чем при использовании магнитной мешалки. Время перемешивания раствора составляло 1 минуту. Для титрования использовались пластиковые стаканчики вместимостью 30 мл. Для удаления из раствора растворенного CO_2 и предотвращения его растворения в процессе титрования перед экспериментом и во все время эксперимента поверхность пробы раствора обдувалась воздухом, очищенным от CO_2 путем прохождения через емкость с аскаритом (мелкодисперсный асбест, покрытый $NaOH$) и 3-х барботеров с водой. Степень удаления CO_2 из системы до начала опыта контролировалась по значению pH фонового раствора. Настройка рН-метра по набору стандартных буферов проводилась непосредственно перед началом титрования. Вся установка для титрования помещалась в клетку Фарадея, что позволяло исключить влияние статического электричества на работу электродов и рН-метра.

В качестве фона использовались растворы KCl различной концентрации (0,1 М, 0,01 М и 0,001М) и растворы KNO_3 различной концентрации (0,01 М и 0,001 М), приготовленные на бидистилляте, а также чистый бидистиллят. Для титрования использовались растворы 0,1 н HCl , 0,1 н HNO_3 и 0,1075 н KOH . Раствор 0,1 н HCl и HNO_3 готовился из фиксаналов, раствор щелочи готовился по навеске, концентрация контролировалась титрованием приготовленным раствором кислоты.

Титранты добавлялись в систему микропипеткой ВЮНІТ объемом 0,5 – 10 мкл и 10 – 100 мкл (допустимое систематическое отклонение 8,5– 2,5%). Время установления показаний pH составляло 3 минуты. Холостое титрование (титрование фона) проводилось перед каждым титрованием суспензии в тот же день.

III.1.3 Методика определения углов смачивания

Поверхности кварца, корунда и феррошпинели перед началом эксперимента обрабатывалась следующим образом:

- 1) обезжиривание гексаном с дальнейшим высушиванием на воздухе;
- 2) обработка ацетоном с последующим тщательным промыванием дистиллированной водой;
- 3) выдерживание пластины в исследуемом фоновом растворе 10 минут;
- 4) промыванием от избытков фонового раствора дистиллированной водой;
- 5) сушка поверхности пластины продувкой воздухом до полного удаления с нее капель жидкости;
- 6) выдерживание в кювете в течение 30 минут в атмосфере воздуха, насыщенного парами воды.

Исследование краевых углов проводилось методом «сидячей капли». Измерение углов смачивания проводилось микрофотографическим методом с помощью установки, изображенной на рис. 13.

Установка была собрана на оптической скамье, которая обеспечивала крепление всех узлов системы (фотоаппарат 1, металлический столик с кюветой 2, осветитель 3) горизонтально по одной оптической оси. Установка помещалась на массивное основание с резиновыми прокладками на ножках для предотвращения вибраций. Кювета (2) с объектом исследования переносилась на металлический столик, который мог перемещаться в

вертикальном и двух взаимно перпендикулярных горизонтальных направлениях. Это позволяло устанавливать исследуемые пластины строго горизонтально и осуществлять точную настройку резкости при фотографировании капель жидкости на поверхности пластин.

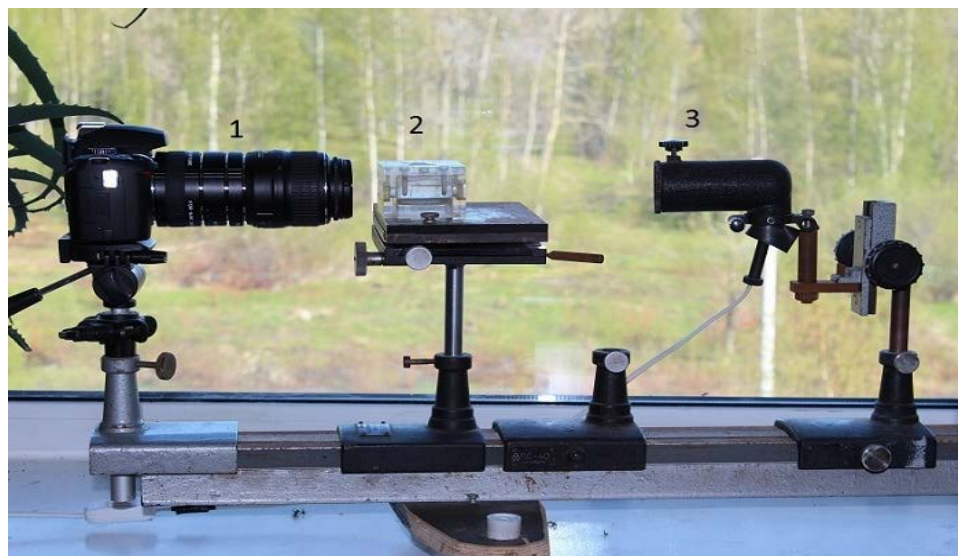


Рис. 13. Установка для измерения углов смачивания (пояснения в тексте).

Фотографируемая капля исследуемой жидкости на изучаемом образце освещалась коллимированным пучком от осветителя (3). Изображение капли фиксировалось с помощью цифрового фотоаппарата (1) Nikon D60. После предварительной подготовки пластина помещалась в кювету из оргстекла, насыщенную парами воды, через 30 минут (время, необходимое для установления адсорбционного равновесия паров воды с поверхностью пластины) на пластину наносились капельки раствора объемом 1 мкл с различными значениями pH . На передней и задней стенках кюветы были вклеены окошки из оптического стекла, которые позволяли фотографировать объект без искажений. Капли наносились микропипеткой ВЮНИТ (0,5 – 10 мкл). Сразу же после формирования капель их фотографировали.

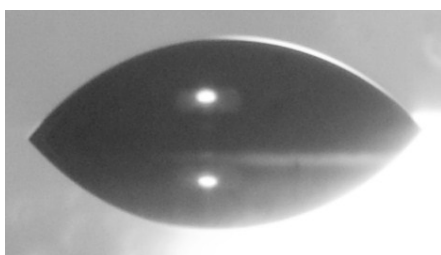


Рис. 14. Фотография капли.

Непосредственное определение значений углов смачивания проводилось с использованием программы SCA 20, где проводилась базисная линия и уточнялась форма капли. Далее программа автоматически проводила касательные в точках трехфазной границы и рассчитывала значения углов. Статистическая обработка данных проводилась в программе Excel.

III.1.4 Статистическая обработка результатов смачивания

Ввиду разброса экспериментальных данных, характерного для измерения краевых углов, в данной работе помимо анализа погрешностей измерения проводилась оценка случайных ошибок [37].

Случайные ошибки – это ошибки, вызванные рядом причин, действие которых неодинаково в каждом опыте. Наиболее распространена оценка величины случайной ошибки измерения с помощью стандартной или средней квадратичной ошибки.

Средней квадратичной ошибкой измерения называется величина

$$S = \sqrt{\frac{\sum(X_i - X)^2}{(n-1)}},$$

где X – среднее арифметическое значение измеряемой величины; n – число измерений.

При измерении физических величин в тех случаях, когда большую роль играют случайные ошибки, все оценки точности измерения можно сделать только с некоторой вероятностью. Поэтому для характеристики величины случайной ошибки необходимо задать 2 числа: величину самой ошибки ΔX (доверительный интервал) и величину доверительной вероятности α . α – вероятность того, что результаты измерений отличаются от истинного значения на величину, не большую, чем ΔX . Как правило, истинное значение величины можно оценить лишь по среднему арифметическому из измеряемых значений. Задав доверительную

вероятность, можно определить доверительный интервал. Связаны они между собой через коэффициент Стьюдента:

$$t_n^\alpha = \frac{\Delta X \sqrt{n}}{S}$$

t_n^α – доверительный интервал, выраженный в долях стандартной ошибки в случае, когда число измерений, из которых определена ошибка S , не очень велико. Коэффициенты Стьюдента вычислены по законам теории вероятностей для различных n и α . Они приводятся в специальных таблицах. Поскольку состояние поверхности воспроизводится из опыта в опыт благодаря правильной обработке пластин, и на каждое значение pH приходится по 8 – 10 капель раствора, а общее число измерений угла смачивания для данного состояния пластины обычно 500 и больше, то мы отказались от использования коэффициента Стьюдента, поскольку распределение результатов измерений оказалось соответствующим Гауссовому. Доверительный интервал рассчитывался по следующей формуле:

$$\Delta X = \frac{S}{\sqrt{n}}$$

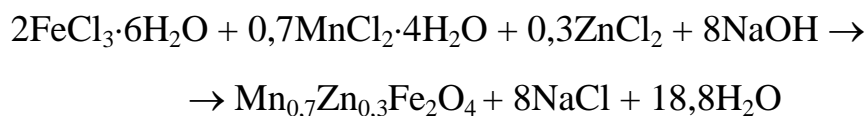
III.2 Синтез объектов исследования

III.2.1 Получение пиролизного композита

Пиролизные композиты получали из шелухи риса и стеблей яровой пшеницы. Измельчённые стебли пшеницы или рисовая шелуха высушивались в сушильном шкафу при температуре $\sim 60^\circ\text{C}$ в течение 2 часов, обугливались на электрической плитке примерно при 400°C и подвергались обжигу в муфельной печи в течение 1 – 2 дней при 950°C .

III.2.2 Синтез феррошпинели

В основе получения нано феррита состава $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ положена следующая реакция соосаждения:



К 30% (по массе) растворам солей тонкой струйкой приливали раствор (с 50 %-ным избытком) щёлочи. Далее, при постоянном перемешивании, прогревали на водяной бане при температуре 80-90⁰С около часа до потемнения осадка. Полученную суспензию промывали дистиллированной водой до нейтрального значения *pH*. Затем осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера и высушили в сушильном шкафу при температуре 90⁰С. Высушенный образец измельчали при помощи агатовой ступки (в дальнейшем образец, полученный по данной методике обозначается – «basic»).

III.2.3 Синтез феррошпинели, модифицированной ионами Zn^{2+}

Модификацию поверхностного слоя шпинели проводили путем добавления в конце процесса соосаждения $ZnCl_2$ в количестве 15% от расчетной массы синтезируемого образца (в дальнейшем образец обозначается – «Zn»).

III.2.4 Синтез сорбента на основе феррошпинели и пиролизного композита

Синтез сорбента проводился по той же методике, что и получение феррошпинели. Только перед приливанием щёлочи к 30 % растворам солей всыпалась навеска пиролизного композита (на расчётные 10 г $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ добавлялось 5 г композита). Именно при таком соотношении нано феррит полностью садится на поверхность пиролизного композита. В дальнейшем образец, полученный на основе $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ и композита из яровой

пшеницы, обозначается – «сорбент-1», а образец, полученный на основе $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ и композита из риса, обозначается – «сорбент-2».

III.3 Методы анализа образцов

III.3.1 Состав пиролизного композита

Согласно рентгенофлуоресцентному анализу, выполненному в Ресурсном Центре «Методы анализа состава вещества» СПбГУ пиролизный композит содержал следующие элементы (табл. 3).

Табл. 3. Элементный состав пиролизного композита.

Яровая пшеница		Рисовая шелуха	
Эл.	ω, %	Эл.	ω, %
O	55,1271	O	55,0875
Si	31,1333	Si	40,5059
K	4,1265	K	2,0432
Ca	2,9739	Ca	0,6350
Mg	2,5708	Al	0,4133
Fe	1,1407	P	0,3548
Na	0,8831	Mg	0,3265
Al	0,6815	Na	0,2607
S	0,5356	Fe	0,1847
P	0,5221	Mn	0,0901
Mn	0,1932	S	0,0577
Zn	0,0641	Ti	0,0243
Sr	0,0481	Cr	0,0071
		Cu	0,0050
		Zn	0,0042

По данным рентгенофазового анализа, проведённого в Ресурсном Центре «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ композит, полученный из яровой пшеницы, в качестве основных фаз содержит SiO_2 (тридимит и кристобалит) и $CaMgSi_2O_6$. А композит из рисовой шелухи в качестве основных фаз содержит SiO_2 (тридимит, кристобалит и кварц) и $KAlSi_3O_8$.

III.3.2 Состав образцов «basic», «Zn», «сорбент-1» и «сорбент-2»

Рентгенофазовый анализ, проведённый в Ресурсном Центре «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ показал, что образцы «basic» и «Zn» представляют собой чистые фазы $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$. На рис. 15 представлены рентгенограммы образцов «basic» и «Zn», а на рис. 16 представлена рентгенограмма из справочных данных.

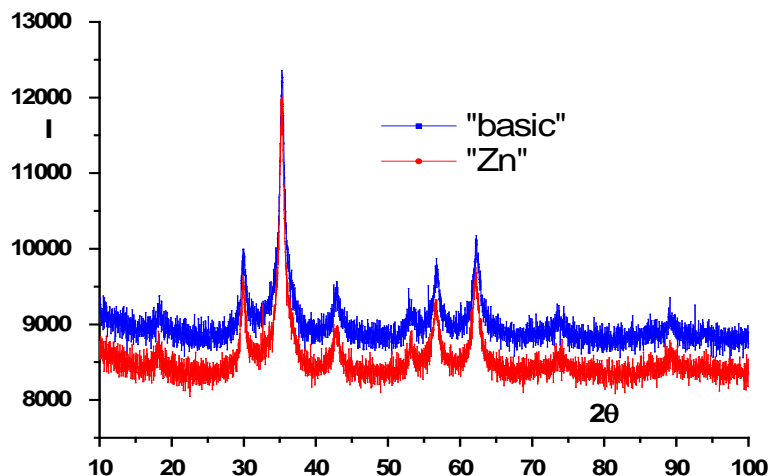


Рис. 15. Рентгенограммы синтезированных образцов.

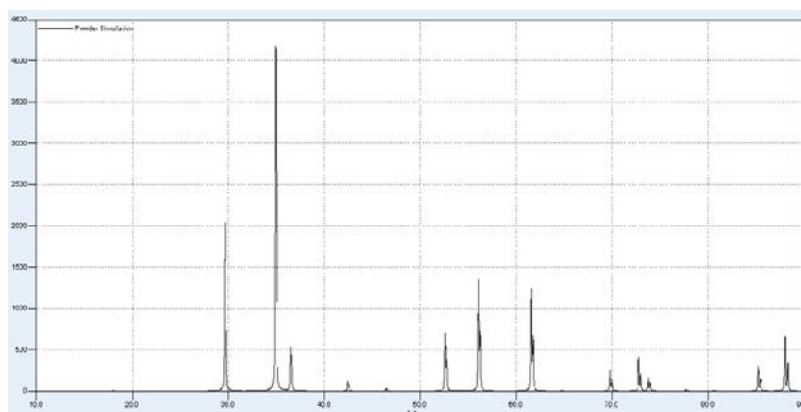


Рис. 16. Рентгенограммы из справочных данных.

Помимо рентгенофазового анализа была проведена Сканирующая Электронная Микроскопия (СЭМ) в Ресурсном Центре «Геомодель» СПбГУ с целью установления элементного состава отдельных частиц. Результаты анализа представлены в табл. 4. Массовые доли элементов (ω , %) для образца «basic» соответствуют составу феррошпинели. Образец «Zn» содержит на 2,7 % больше цинка, поскольку в конце синтеза $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ в реакционную смесь был добавлен хлорид цинка.

Табл. 4. Результаты СЭМ.

Образ	$\omega(\text{Mn})$,	$\omega(\text{Zn})$,	$\omega(\text{Fe})$,	$\omega(\text{O})$,
«basic»	16,9	8,4	49,5	26,0
«Zn»	13,7	11,1	49,5	25,0

Т.к. согласно рентгенофазовому анализу образец «Zn» содержит чистую фазу феррошпинели, а согласно СЭМ количество цинка больше, чем для «basic», то можно сделать вывод, что цинк полностью садится на поверхность и образует в приповерхностном слое феррошпинель с соотношением атомов марганца и цинка, отличным от объёмного.

На рис. 17 представлены микрофотографии образцов «basic» и «Zn». Кругами обведены точки, в которых производился элементный анализ.

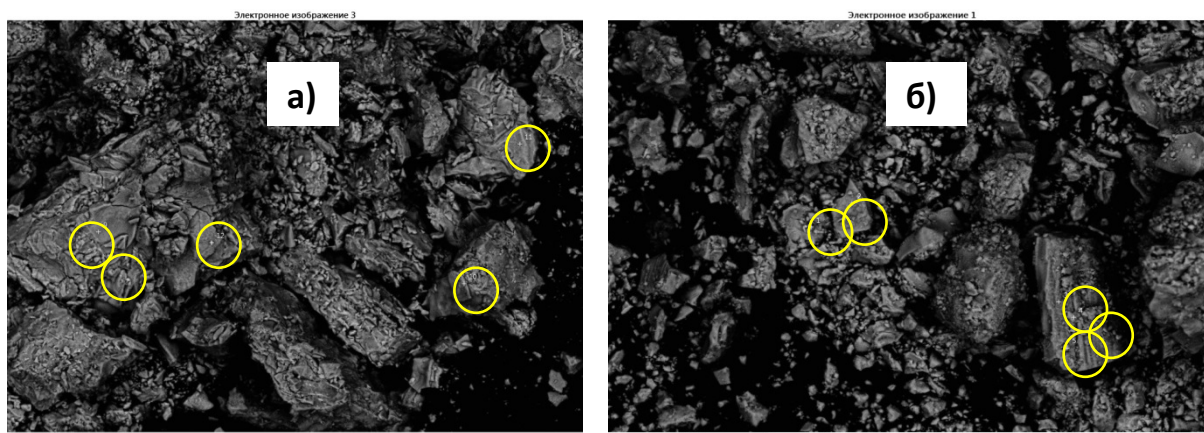


Рис. 17. Микрофотографии а) «basic», б) «Zn».

Для образца «basic» было проведено исследование намагниченности в Ресурсном Центре «Инновационные технологии композитных наноматериалов» СПбГУ. Результаты представлены на рис. 18.

На зависимости, снятой при комнатной температуре (290 К) петля гистерезиса отсутствует, однако величины намагниченности и форма зависимости говорят о том, что образец «basic» суперпарамагнитный. При температуре жидкого гелия (5 К) наблюдается петля гистерезиса. Это говорит о том, что образец «basic» ферромагнитный.

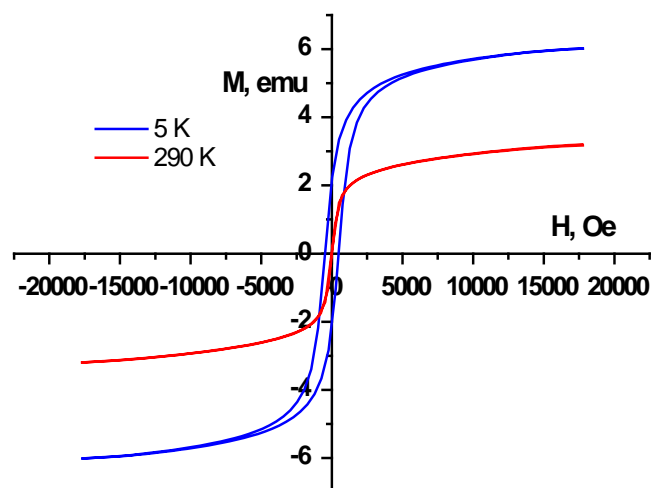


Рис. 18. Зависимость намагниченности от напряжения поля.

С помощью Сканирующей Электронной Микроскопии также исследовались образцы «сорбент-1» и «сорбент-2». Исследование показало, что марганцево-цинковая феррошпинель покрывает поверхность пиролизного композита из риса или пшеницы вследствие химического взаимодействия. В таблице приведены результаты СЭМ для образца «яровая». Измерение проводилось в нескольких точках на разных частицах. В табл. 5 приведены массовые доли элементов (ω , %).

Табл. 5. Результаты СЭМ для «сорбент-1».

O	Mg	Si	P	S	Cl	Ca	Mn	Fe	Zn
23,46	0,67	1,78				0,52	20,37	43,94	9,25
23,79	0,51	2,14				0,79	19,61	45,92	6,98
22,81		0,25	0,23	0,17		0,41	20,11	47,63	7,78
22,17		0,31			0,23	0,23	18,79	50,46	7,81
22,37		0,27				0,23	20,81	46,46	8,93

III.4 Исследование адсорбции ионов Cu^{2+} , Pb^{2+} и Cr^{3+}

В стеклянные колбы на 50 мл помещали навеску исследуемого образца сорбента массой 0,1 г, добавляли дистиллированной воды, приливали разные объёмы 0,1 М раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (адсорбция Cu^{2+}), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (адсорбция Pb^{2+}), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (адсорбция Cr^{3+}) и разбавляли водой до метки. Полученные растворы оставлялись на неделю, периодически встряхивались.

Табл. 6. Приготовление растворов солей Cu^{2+} , Pb^{2+} и Cr^{3+} .

№	V_a , мл	C , ммоль/л
1	1,25	2,5
2	0,75	1,5
3	0,4	0,8
4	0,15	0,3
5	0,075	0,15
6	0,035	0,07

Перед приготовлением растворов для адсорбции соли подвергались двойной перекристаллизации для очистки от примесей.

Концентрация ионов металлов после адсорбции определялась с помощью атомно-эмиссионного спектрального анализа с индуктивно связанной плазмой в Ресурсном Центре «Методы анализа состава вещества» СПбГУ.

III.5 Определение удельной поверхности образцов по БЭТ

Для полученных образцов была определена величина удельной поверхности методом тепловой десорбции аргона. Сущность метода заключается в том, что аргон, увлекаемый потоком газа, проходит с малой скоростью над образцом. При охлаждении образца жидким азотом происходит физическая адсорбция определенного количества аргона из газовой смеси на образце. При нагревании последнего до комнатной температуры происходит десорбция аргона. Количество адсорбированного аргона пропорционально величине поверхности образца. Изменение состава газовой смеси регистрируется самописцем в виде адсорбционно-десорбционной кривой. Для расчета измеряют площадь десорбционного пика.

Табл. 7. Удельные поверхности исследуемых образцов.

Образец	S_0 , м ² /г	$\pm\Delta$, %
«basic»	172	5
«Zn»	163	5
«сорбент-1»	185	5
«сорбент-2»	160	5

III.6 Квалификация исходных реагентов

1. хлорид марганца (II) тетрагидрат $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (чда);
2. гидроксид натрия NaOH (ч);
3. хлорид железа (III) гексагидрат $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч);
4. хлорид цинка ZnCl_2 (чда);
5. бидистиллированная/дистиллированная вода;
6. хлорид калия KCl (хч);
7. нитрат калия KNO_3 (хч);
8. гидроксид калия KOH (чда);
9. аскарит (ч);
10. хлороводородная кислота HCl (чда);
11. азотная кислота HNO_3 (чда);
12. нитрат хрома (III) нонагидрат $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (чда);
13. нитрат свинца (II) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (хч);
14. сульфат меди (II) пентагидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (чда);
15. н-гексан C_6H_{14} (хч);
16. ацетон $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (хч).

IV. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

IV.1 Потенциометрическое титрование

Практически все современные методы обработки данных потенциометрического титрования, [28-30;61-66] с целью определения кислотно-основных характеристик поверхности, базируются на некоторых условных моделях, которые содержат ряд заложенных в них допущений и ограничений. Наш метод обработки данных потенциометрического титрования [33,34] отличителен тем, что кислотно-основные характеристики определяются исключительно из эксперимента. Но при этом сам эксперимент требует особо тщательного проведения.

Из кривых потенциометрического титрования растворов можно определить приближенные значения констант диссоциации (K_a) исследуемых веществ с помощью уравнения Гендерсона-Гассельбаха:

$$pH = pK_a + \lg \left(\frac{C_{A^-}}{C_{HA}} \right),$$

где C_{A^-} и C_{HA} – концентрация аниона и кислоты соответственно.

В точке полунейтрализации (pH_{hn}), т.е. когда $C_{A^-} = C_{HA}$, $pK_a = pH_{hn}$. Величину pH_{hn} , так же, как и величину pH конечной точки титрования ($pH_{КТТ}$), определяют по дифференциальной кривой $dpH/dV = f(V)$. Чтобы применить такой подход для вычисления констант диссоциации групп, находящихся на поверхности твердого тела, при построении дифференциальных кривых титрования было предложено [33,34] вместо объема V использовать величину адсорбции (Γ_{OH-H}), которая прямо пропорциональна V и вычисляется для каждого значения pH кривой титрования суспензии:

$$\Gamma_{OH^- - H^+} = \frac{(V_{susp} - V_{phon})(C_{OH^-} - C_{H^+})}{m_s \cdot S_0},$$

где V_{susp} и V_{phon} – объемы кислоты или щелочи, израсходованные на титрование суспензии и фонового раствора соответственно до одного и того же значения pH , m_s – масса навески порошка, а S_0 – его удельная поверхность. Применение величины адсорбции позволяет рассматривать изменение концентрации ионов H^+ и OH^- только на поверхности твердого тела. В дальнейшем величина $\Gamma_{OH^- - H^+}$ будет обозначаться как Γ .

Обработка данных потенциометрического титрования состояла в следующем. Из кривой титрования суспензии ($V_{susp} = f(pH)$) вычиталась кривая титрования фона ($V_{phon} = f(pH)$). Из полученных величин ΔV рассчитывалось значение $\Gamma_{OH^- - H^+}$ на поверхности порошка, и строилась так называемая интегральная кривая адсорбции $\Gamma = f(pH)$. Полученная таким образом кривая далее сглаживалась и дифференцировалась. На дифференциальной кривой $dpH/d\Gamma = f(\Gamma)$ определялись координаты всех значимых пиков, затем по средним значениям полученных величин Γ определялась точка полунейтрализации. Соответствующее точке полунейтрализации значение, pH_{hn} т.е. pK_a данного типа кислотно-основного центра, находилось по интегральной кривой титрования $\Gamma = f(pH)$. Таким образом, определялись pK_a всех обнаруженных данным методом поверхностных центров. По дифференциальной кривой $dpH/d\Gamma = f(\Gamma)$ проводилась также оценка содержания соответствующего вида центров на поверхности (Q_i) по разнице количеств адсорбированных ионов между двумя пиками. По результатам расчетов строился итоговый график зависимости Q_i от pK_a . Все математические операции проводились в программе Origin 9.0 и Excel 2003. Определенные таким методом константы

диссоциации, хотя и обозначаются как pK_a , представляют собой кажущиеся, а не истинные величины [40].

IV.1.1 Титрование кварца

На рис. 19 приведены результаты потенциометрического титрования суспензии кварца в растворах KCl различной концентрации, в виде зависимостей адсорбции Γ_{OH-H} от pH раствора.

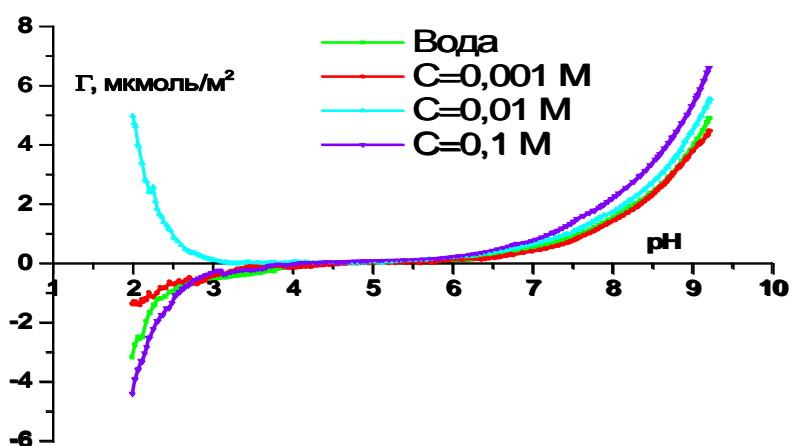


Рис. 19. Зависимость адсорбции потенциал определяющих ионов Γ_{OH-H} от pH раствора KCl на кварце.

Из кривых адсорбции видно, что появление хлорида калия влияет на величину адсорбции. Рост адсорбции в щелочной области происходит от 0,001 М раствора KCl к 0,1 М, что находится в согласии с влиянием электролитов на ДЭС. При этом кривая Γ_{OH-H} для 0,001 М раствора KCl в щелочной области лежит несколько ниже, чем кривая для воды. Это может быть связано с особенностями влияния ионов калия и хлора на процесс взаимодействия раствора KCl с поверхностью кварца при разных концентрациях. В кислой области наблюдается уменьшение адсорбции H^+ -иона с увеличением концентрации KCl до 0,01 М, но дальнейшее увеличение концентрации KCl до 0,1 М приводит к увеличению адсорбции H^+ -иона. Резкие изменения исследуемых зависимостей для сантимолярных растворов электролитов наблюдались и для зависимостей $\theta = f(pH)$ (см. ниже). По-видимому, такое изменение вида изучаемых зависимостей связано с

некоторыми особенностями взаимодействия 0,01 М растворов с поверхностью.

По зависимостям адсорбции от pH раствора можно определить величину точки нулевого заряда (ТНЗ) поверхности в данном растворе (табл. 8). Многие экспериментальные данные показывают [21], что адсорбция катионов в поверхностном слое, т.е. внедрение катионов в ДЭС может приводить к сдвигу точки нулевого заряда, причём в кислую область.

Табл. 8. Величины ТНЗ в зависимости от концентрации фонового электролита.

Концентрация	Вода	0,001 М	0,01 М	0,1 М
ТНЗ	4,48	4,60	4,30	4,10

Из таблицы видно, что величина интегральной точки нулевого заряда при изменении фонового электролита изменяется незначительно с небольшим сдвигом в кислую область для 0,001 М и 0,1 М фоновых растворов, что может свидетельствовать об адсорбции катиона (K^+). Опыт показывает, что при адсорбции анионов точка нулевого заряда смещается в щелочную область. Можно наблюдать для 0,001 М раствора KCl смещение ТНЗ в щелочную область по сравнению с водой, что, скорее всего, связано с адсорбцией ионов Cl^- . Как говорилось ранее, так поверхность кварца реагирует на появление в растворе хлористого калия. Считается, что ТНЗ для кварца совпадает с изоэлектрической точкой (ИЭТ), наблюдаемой чаще всего при $pH=2,0$. Однако приведенные данные указывают, что измеренные нами величины pH ТНЗ не совпадают с известными из литературы величинами ИЭТ для кварца [24].

Несмотря на то, что данные ИК-спектроскопии, ЯМР и других методов давно [14,15,19,20] доказали, что на поверхности существует ряд активных центров (иногда достаточно большое число) с разными константами диссоциации (pK_a -спектр), ряд исследователей до сих пор пользуется представлениями об одном типе центров и использует для объяснения опытов потенциометрического титрования при разных концентрациях

фонового электролита 2pK модель и «метод двойной экстраполяции». В результате такой обработки обычно получают 4 значения pK_a и делают вывод об адсорбции катионов или анионов на поверхности. Другие методы подхода к определению констант диссоциации на основе данных по потенциометрическому титрованию основаны на определенных теоретических представлениях, как правило, о небольшом количестве центров (не больше 4-х) и приближении полученной теоретической кривой к экспериментальной. Наш метод расчёта pK_a основывается на стандартном подходе обработки кривых титрования: при дифференцировании кривой в точке эквивалентности наблюдается появление пика, соответствующего протеканию той или иной реакции; сколько реакций столько и пиков. Например, при титровании ортофосфорной кислоты щелочью на кривой титрования можно увидеть две точки эквивалентности, отвечающие двум последовательным реакциям (рис. 20). На дифференциальной кривой титрования будет два пика, отвечающие двум реакциям.

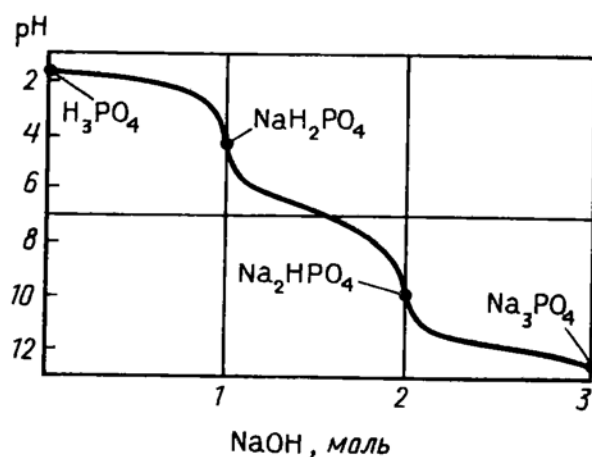


Рис. 20. Интегральная кривая титрования 0,1 М раствора H_3PO_4 0,1 М раствором $NaOH$.

В нашем случае на дифференциальных кривых титрования присутствуют большое количество пиков, что говорит в пользу о протекания на поверхности большого числа реакций с участием активных центров, и каждый активный центр будет иметь своё значение константы диссоциации. На рис. 21 представлена дифференциальная кривая титрования суспензии кварца в воде.

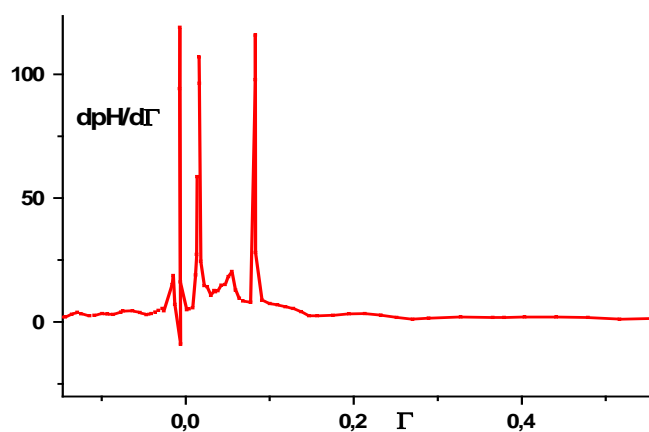


Рис. 21. Дифференциальная кривая титрования кварца в воде (с изменённым масштабом).

Пользуясь традиционными представлениями, что потенциометрическое титрование позволяет судить об адсорбции потенциалопределяющих ионов на поверхности, можно попытаться оценить также величину концентрации активных центров (Q_i) на поверхности. На рис. 22 представлена зависимость концентрации активных центров (Q_i) от значения констант диссоциации этих центров (pK_a).

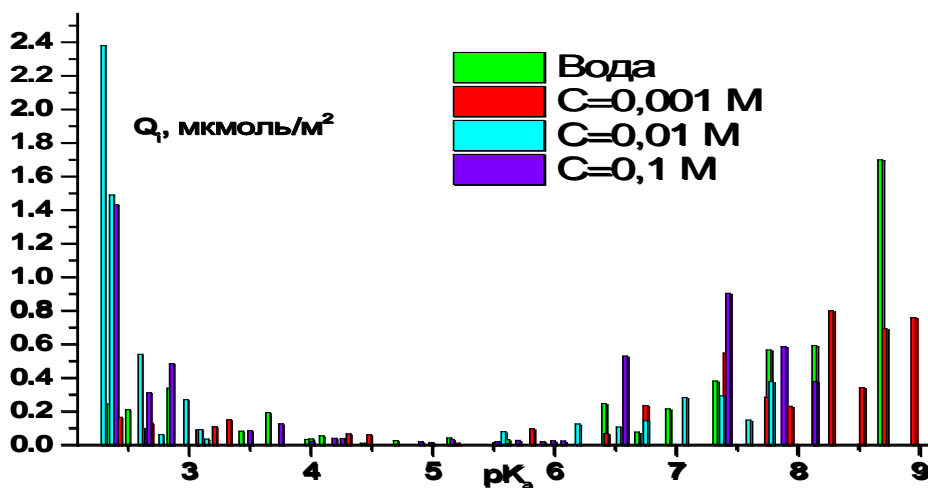


Рис. 22. Содержание поверхностных центров с различными pK_a для кварца.

Из рис. 22 видно, что для всех растворов KCl можно наблюдать практически полное совпадение данных при следующих значениях pK_a : 2,5; 3,2; 6,5; 7,5; 7,8. Интересно отметить, что в области pH , приближающихся к ТНЗ концентрация активных центров минимальна для всех растворов.

Чтобы оценить концентрацию кислотно-основных центров, было произведено суммирование значений Q_i . Данные приведены в табл. 9.

Табл. 9. Содержание активных центров для кварца.

	H ₂ O	KCl C=0,001 М	KCl C=0,01 М	KCl C=0,1 М
общее содержание (Q_{Σ} , мкмоль/м ²)	5,02	4,88	4,00	5,07

Из табл. 9 видно, что такая оценка показывает отличие содержания активных центров на поверхности для разной концентрации фонового раствора, причем отсутствует какая-либо закономерность в порядке изменения этой величины.

IV.1.2 Титрование корунда

Для исследования влияния фонового электролита на кислотно-основные свойства поверхности оксида, титрование корунда проводили в присутствии хлорида калия и нитрата калия различных концентраций. Вначале рассмотрим влияние хлористого калия.

На рис. 23 представлены интегральные кривые адсорбции. В кислой области можно наблюдать с ростом концентрации хлорида калия уменьшение адсорбции H⁺-иона (отрицательной величины Γ), что, по-видимому, связано со специфическим взаимодействием ионов калия с поверхностью оксида алюминия. Кривые Γ_{OH-H} при $pH > 10$ и $pH < 4$ имеют загибы, что связано, по-видимому, с химическим взаимодействием корунда в кислой и щелочной областях, в результате чего Al₂O₃ начинает растворяться.

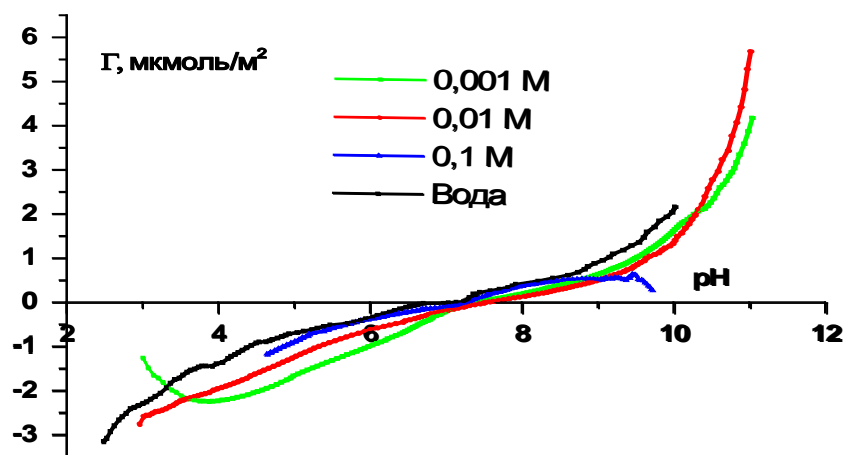


Рис. 23. Зависимость адсорбции потенциал определяющих ионов Γ_{OH-H} от pH раствора KCl на корунде.

По зависимости $\Gamma = f(pH)$ можно определить величину интегральной точки нулевого заряда поверхности Al_2O_3 (ТНЗ). В табл. 10 приведены значения ТНЗ для разных концентраций KCl.

Табл. 10. Величины ТНЗ в зависимости от концентрации фонового электролита.

Концентрация	Вода	0,001 М	0,01 М	0,1 М
ТНЗ	7,20	7,30	7,50	7,90

Как говорилось ранее, адсорбция ионов в поверхностном слое, т.е. внедрение в ДЭС приводит к смещению величины ТНЗ. При адсорбции анионов величина точки нулевого заряда смещается в щелочную область. Из таблицы видно, что ТНЗ незначительно смещается в щелочную область. По всей видимости, это связано с адсорбцией ионов Cl^- на поверхности Al_2O_3 .

На рис. 24 приведена гистограмма, показывающая результаты оценки величин констант диссоциации (pK_a) и содержания активных центров (Q_i) для поверхности Al_2O_3 в присутствии хлористого калия.

Для всех растворов хлорида калия и воды мы можем наблюдать практически полное совпадение центров в области pH от 6,0 до 9,0. Как и в случае с кварцем, в области ТНЗ концентрация центров резко уменьшается.

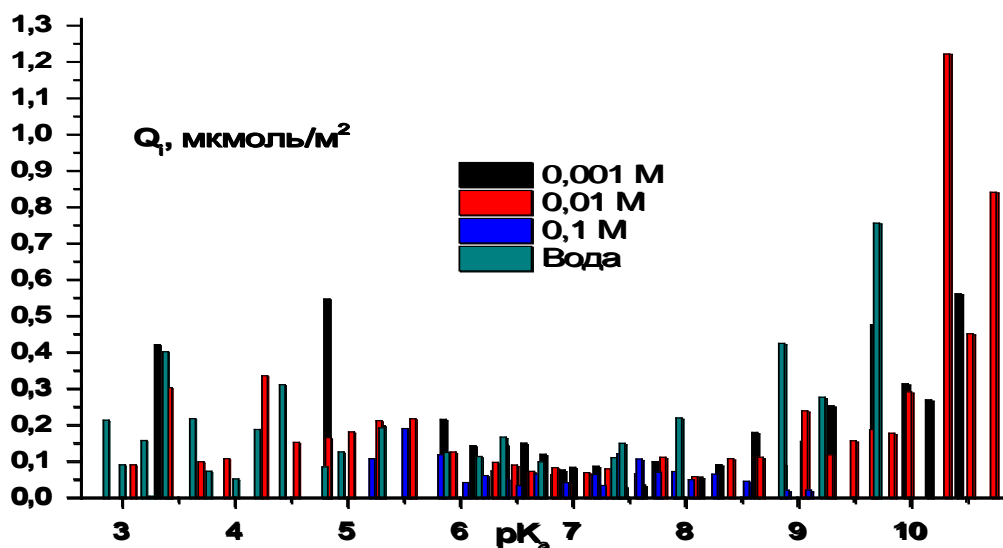


Рис. 24. Содержание поверхностных центров с различными pK_a для корунда в присутствии KCl.

Для всех растворов хлорида калия и воды мы можем наблюдать практически полное совпадение центров в области pH от 6,0 до 9,0. Как и в случае с кварцем, в области ТНЗ концентрация центров резко уменьшается.

Данные оценки содержания всех обнаруженных активных центров для растворов KCl для области pH 4,6 – 9,7 приведены в табл. 11.

Табл. 11. Содержание активных центров для корунда в области pH от 4,60 до 9,70.

	H ₂ O	KCl C=0,001 M	KCl C=0,01 M	KCl C=0,1 M
общее содержание (Q_s , мкмоль/м ²)	2,83	3,06	2,71	1,35

Из таблицы видно, общее содержание центров (Q_s) имеет тенденцию к уменьшению при переходе от воды к 0,1 M KCl. Такое поведение активных центров на поверхности оксида алюминия может быть вызвано конкуренцией между ионами Cl⁻ и OH⁻.

Теперь рассмотрим влияние нитрата калия на кислотно-основные свойства поверхности корунда. На рис. 25 приведены результаты потенциометрического титрования суспензии корунда в растворах KNO₃

различной концентрации, в виде зависимостей адсорбции Γ_{OH-H} от pH раствора.

Из рис. 25 видно, что с ростом концентрации KNO_3 величина адсорбции ионов H^+ и OH^- как в кислой, так и в щелочной области уменьшается. В интервале pH от 2,5 до 9 значение Γ_{OH-H} для KNO_3 колеблется от 2 до -7 мкмоль/м², для KCl – от 1 до -3 мкмоль/м². Такое различие в величинах адсорбции можно объяснить влиянием аниона на кислотно-основные свойства. Нитрат-ион имеет больший радиус, чем хлорид-ион.

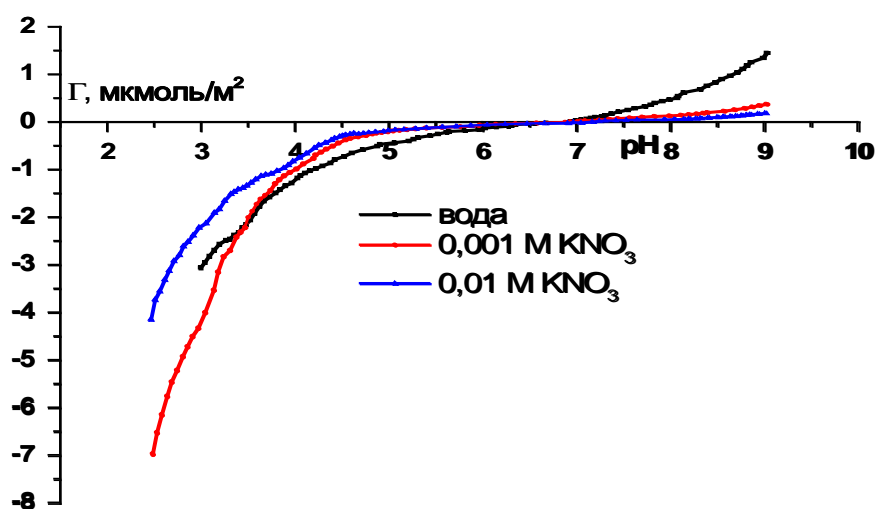


Рис. 25. Зависимость адсорбции потенциал определяющих ионов Γ_{OH-H} от pH раствора KNO_3 на корунде.

В результате гидратная оболочка Cl^- развита лучше, чем у NO_3^- . По этой причине заряд нитрат-иона менее экранирован, и NO_3^- сильнее притягивается к поверхности.

В табл. 12 представлены значения интегральных точек нулевого заряда (ТНЗ).

Табл. 12. Величины ТНЗ в зависимости от концентрации фонового электролита.

Концентрация	Вода	0,001 М	0,01 М
ТНЗ	6,83	6,94	7,16

Обращает на себя внимание, прежде всего уменьшение величины ТНЗ для всех растворов с анионом NO_3^- . По всей видимости, как говорилось, нитрат-ион к поверхности Al_2O_3 притягивается сильнее, что отражается на величине точки нулевого заряда. Как и в случае титрования корунда в присутствии KCl , для KNO_3 можно тоже наблюдать смещение с увеличением концентрации фонового раствора значения ТНЗ в щелочную область, что связано с адсорбцией ионов NO_3^- на поверхности оксида алюминия.

На рис. 26 приведена гистограмма, показывающая результаты оценки величин констант диссоциации (pK_a) и содержания активных центров (Q_i) для поверхности Al_2O_3 в присутствии азотнокислого калия.

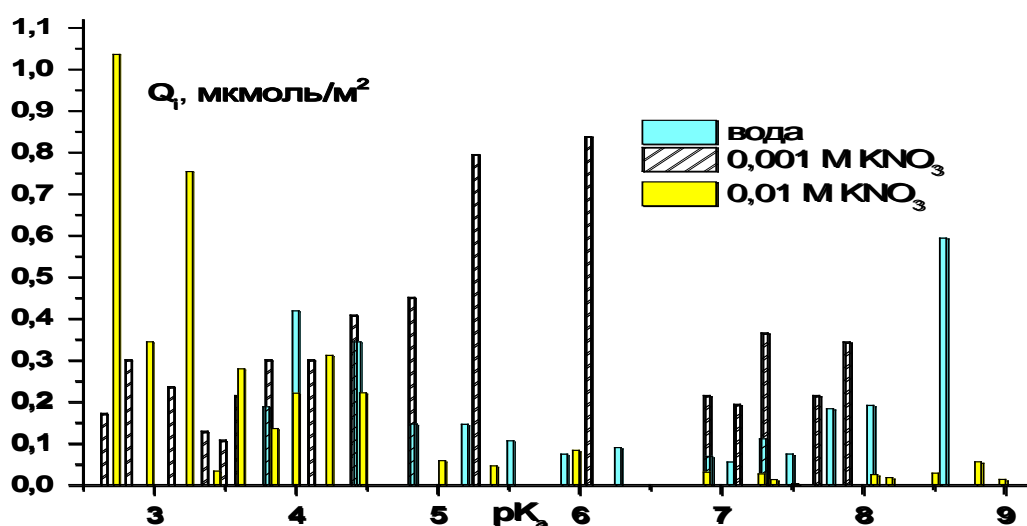


Рис. 26. Содержание поверхностных центров с различными pK_a для корунда в присутствии KNO_3 .

Практически полное совпадение центров, как для воды, так и для всех растворов KNO_3 можно наблюдать при следующих значениях pK_a : 3,8; 4,5; 6,0; 6,9; 7,3. Так же, как и для растворов KCl , в области ТНЗ наблюдается заметное уменьшение концентрации активных центров, и даже их отсутствие.

Теперь сравним результаты расчётов концентрации активных центров и констант диссоциации поверхности корунда в присутствии хлорида и нитрата калия. Из рис. 27 видно, что можно наблюдать практически полное совпадение положения активных центров для воды, KCl и KNO_3 .

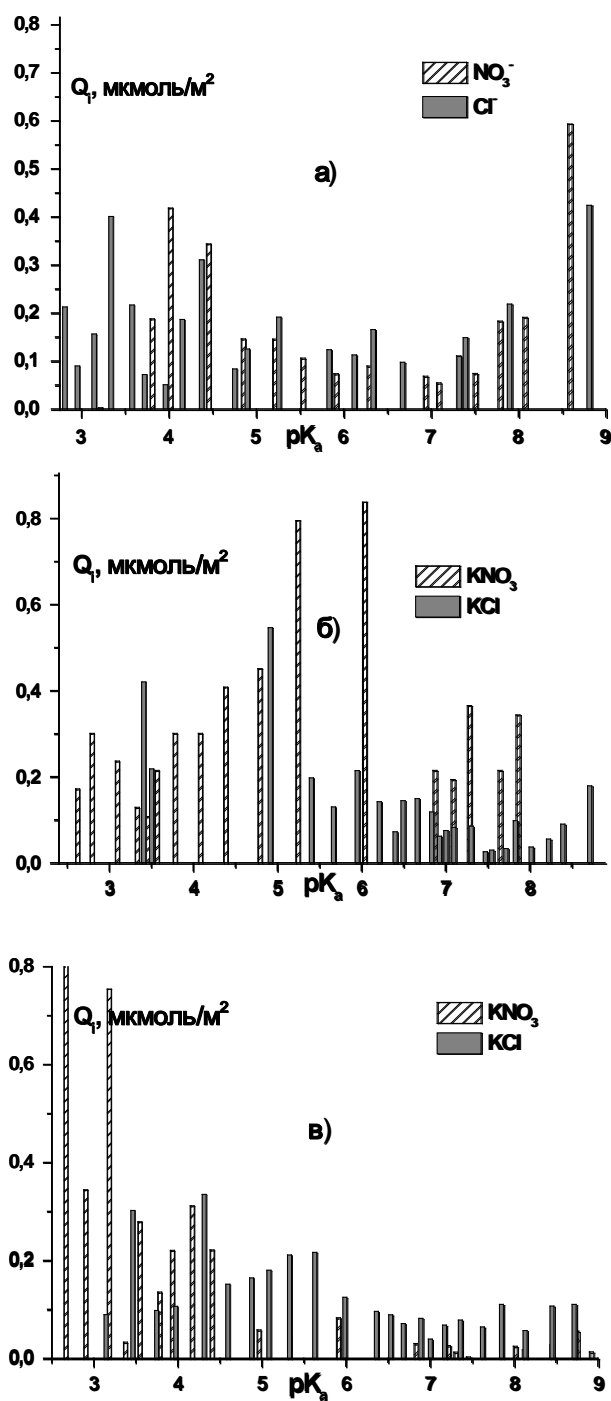


Рис. 27. Сравнение содержания поверхностных центров с различными pK_a для корунда в присутствии KCl и KNO_3 . а) вода; б) 0,001 М; в) 0,01М.

Для воды при pK_a : 3,8; 4,0; 4,4; 4,9; 5,2; 5,9; 6,3; 7,9. Для 0,001 М растворов: 3,5; 4,8; 6,0; 6,9; 7,1; 7,7; 7,9. Для 0,01 М растворов: 3,2; 3,5; 3,7; 3,9; 4,9; 6,0; 6,9; 7,2; 7,3; 8,2; 8,7.

Однако из-за взаимодействия поверхности оксида алюминия с нитрат или хлорид-ионами некоторые центры могут не проявляться, что, например, видно на рис. 27а). В области pK_a от 3,5 до 4,9 активные центры для суспензии корунда, оттитрованной в присутствии 0,001 М раствора хлорида калия, не проявляются. Но для суспензии корунда, оттитрованной в присутствии 0,001 М раствора нитрата калия, проявились четыре центра. Или для суспензии Al_2O_3 ,

оттитрованной в присутствии 0,01 М KCl в интервале pK_a от 5,1 до 6,9 проявились три центра, для соответствующего случая с 0,01 М KNO_3 нет ни одного проявившегося центра.

В табл. 13 представлены данные по расчётам содержания различных типов центров для корунда, оттитрованного растворами KNO_3 различной концентрации. Из таблицы видно, что концентрация активных центров изменяется немонотонно и достигает максимума для 0,001 М нитрата калия,

что, скорее всего, связано с реакцией поверхности на присутствие электролита.

Табл. 13. Содержание активных центров для корунда.

	H ₂ O	KNO ₃ C=0,001 M	KNO ₃ C=0,01 M
общее содержание (Q_{Σ} , мкмоль/м ²)	3,15	5,59	3,73

По всей видимости, из-за конкуренции ионов NO₃⁻ и OH⁻ уменьшается Q_i для 0,01 M раствора KNO₃. Если сравнивать общее содержание центров для корунда в присутствии растворов KCl и KNO₃, то для растворов нитрата калия Q_i имеет большие значения, кроме 0,01 M раствора. Такое поведение, как описывалось раньше, связано со специфическим взаимодействием ионов Cl⁻ и NO₃⁻ с поверхностью корунда, в результате отдельные центры могут не проявиться в ходе титрования.

Сравнивая результаты титрования кварца и корунда можно сказать, что количество центров для корунда (в частности при титровании корунда в присутствии KCl) больше, чем у кварца. Исследования структуры корунда [14,15] показали, что на его поверхности существует большое разнообразие гидроксильных групп, которые по-разному могут соединяться с ионами алюминия, а также могут находиться в окружении или ионов Al³⁺ или O²⁻, что непременно отражается на кислотно-основных свойствах поверхности.

IV.1.3 Титрование марганцево-цинковой феррошпинели

Было проведено титрование трёх различных образцов марганцево-цинковой феррошпинели в отсутствие фонового электролита: чистая Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe₂O₄ («basic»); Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe₂O₄ модифицированная ионами Zn²⁺ («Zn»); Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe₂O₄ на пиролизном композите из яровой пшеницы («сорбент-1»). На рис. 28 представлены кривые титрования в координатах

$pH = f(V)$, где V_a и V_b - это объём добавленной кислоты и щёлочи соответственно.

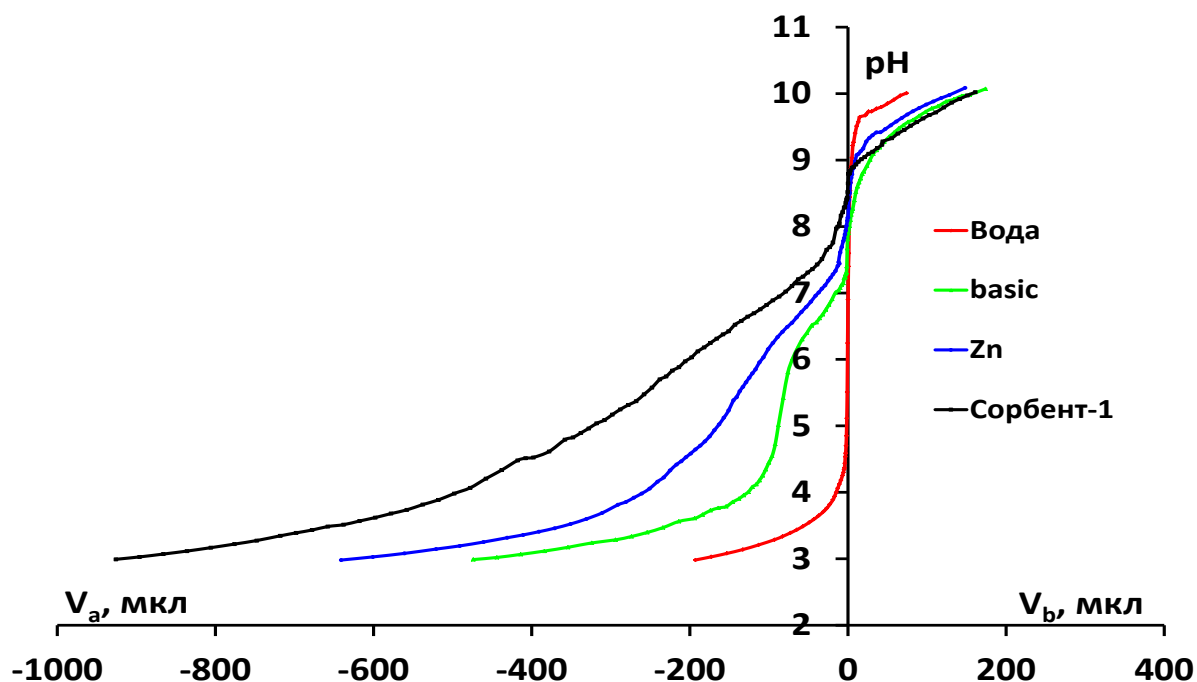


Рис. 28. Кривые титрования трёх образцов марганцево-цинковой феррошпинели.

Из рисунка видно, что кривая титрования, соответствующая образцу «basic», имеет два скачка титрования. Один в области $pH=8$, что соответствует ТНЗ, а второй в интервале pH от 4,0 до 6,0. Скачок титрования в области pH от 4,0 до 6,0, связан, по-видимому, с проявлением некоторого значимого по величине активного центра. Соединение $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ относится к классу сложных оксидов. Металлы, которые образуют данное вещество, образуют гидроксиды, имеющие разные кислотно-основные свойства: $Mn(OH)_2$ – это основной гидроксид, $Zn(OH)_2$ – это амфотерный гидроксид и $Fe(OH)_3$ – это амфотерный гидроксид с преобладанием основных свойств. Из выше сказанного следует, на поверхности феррошпинели должен образоваться очень сложный гидроксильный покров.

При переходе от образца «basic» к образцам «Zn» и «сорбент-1» можно видеть, что скачок титрования в интервале pH от 4,0 до 6,0 несколько сглаживается для «Zn» и практически полностью исчезает для «сорбент-1».

Большого всего кислоты и щёлочи поглощает образец «яровая». Образец «Zn» поглощает больше кислоты, но меньше щёлочи, чем образец «basic». Такое поведение различных образцов марганцево-цинковой феррошпинели объясняется сложным строением. Образец «сорбент-1» представляет композитное соединение в состав, которого входят $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$, SiO_2 и $CaMg(SiO_3)_2$, а образец «Zn» имеет избыточное количество ионов цинка на поверхности.

По результатам титрования были рассчитаны интегральные кривые адсорбции в координатах $\Gamma_{OH-H} = f(pH)$, представленные на рис. 29.

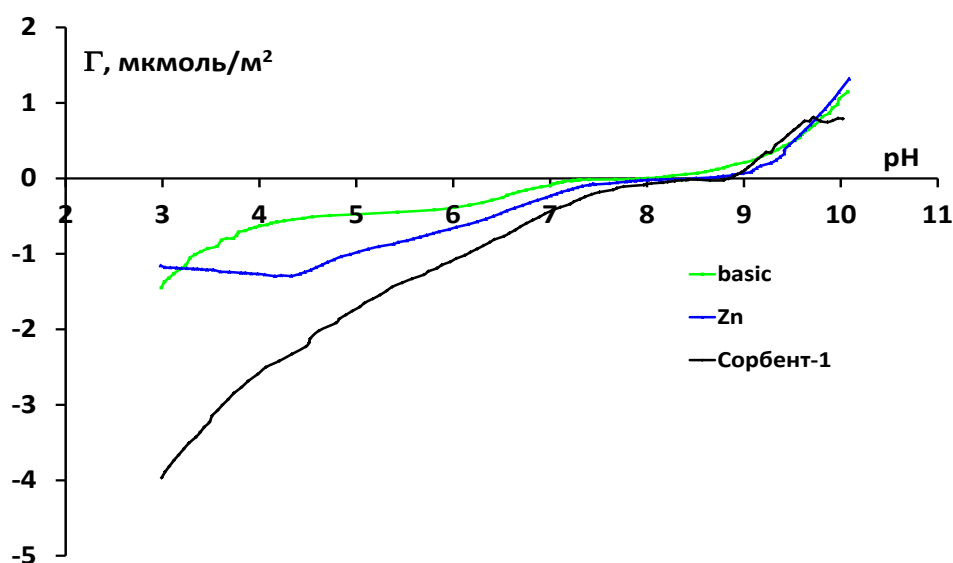


Рис. 29. Зависимость адсорбции потенциал определяющих ионов Γ_{OH-H} от pH на различных образцах, полученных на основе $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$.

При переходе от образца «basic» к образцам «Zn» и «сорбент-1» происходит увеличение адсорбции в кислой области. В щелочной области все три образца показывают примерно похожие результаты, скорей всего, из-за того, что все три образца взаимодействуют с OH^- - ионами по одному и тому же механизму. Исходя из кривых адсорбции, были определены интегральные точки ТНЗ.

Из табл. 14 видно, что величина ТНЗ смещается в щелочную область при переходе от «basic» к «сорбент-1». Как указывалось раньше, такое поведение может быть связано со сложным строением образцов.

Модификация поверхности ионами цинка или появление в составе феррошпинели других веществ, способствует проявлению новых активных центров.

Табл. 14. Величины ТНЗ для различных образцов $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$.

Образец	«basic»	«Zn»	«сорбент-1»
ТНЗ	8,00	8,50	8,86

На рис. 30 представлена гистограмма, показывающая оценку величин концентрации (Q_i) активных центров имеющих соответствующие константы диссоциации (pK_a).

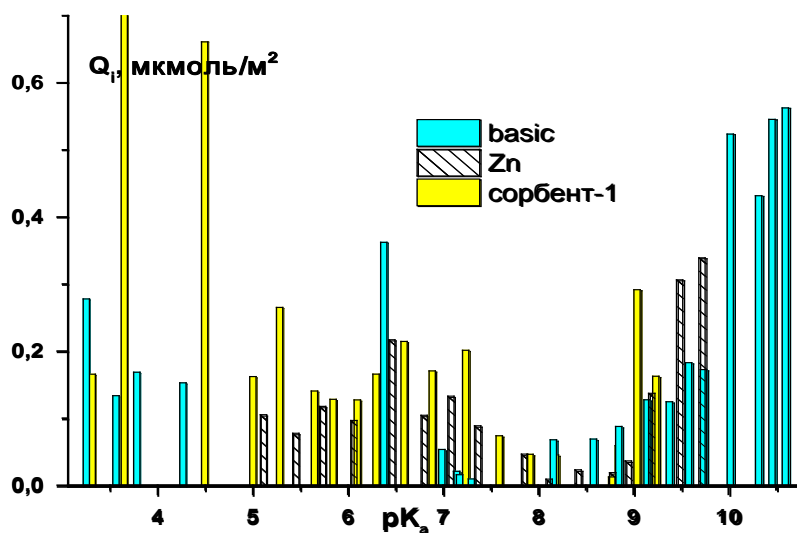


Рис. 30. Содержание поверхностных центров с различными pK_a для различных образцов $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$.

Гистограмма отчётливо показывает, как изменение состава или строения вещества сказывается на его кислотно-основных свойствах. Тем не менее, при кажущемся, на первый взгляд, отличии, можно видеть практически полное совпадение центров при pK_a 6,4; 7,0; 7,3; 8,2; 8,9; 9,2.

Очень большое количество центров имеет образец «сорбент-1». Как говорилось раньше, марганцево-цинковая феррошпинель на пиролизном композите из яровой пшеницы («сорбент-1») имеет очень сложное строение, в результате чего на поверхности оказывается большое количество активных центров с различными кислотно-основными свойствами. Как и в других

случаях титрования (кварц, корунд) в области ТНЗ концентрация активных центров уменьшается.

Относительно небольшое количество центров показал образец феррошпинели, модифицированной ионами цинка («Zn»). Для чистой феррошпинели «basic», как и для образца «сорбент-1» можно наблюдать большое количество активных центров. Резкое увеличение концентрации центров после $pK_a=9,6$ связано, по-видимому, с растворением феррошпинели в сильнощелочном растворе. В области ТНЗ ($pH=8,0$) можно наблюдать уменьшение концентрации центров. В области 4,5 до 6,0, где наблюдался резкий скачок титрования, проявился естественно только один центр.

Как для кварца и корунда было рассчитано общее содержание (Q_{Σ}) оцененных по титрованию активных центров. Данные представлены в табл. 15.

Табл. 15. Содержание активных центров для различных образцов $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$.

Образец	«basic»	«Zn»	«сорбент-1»
общее содержание (Q_{Σ} , мкмоль/м ²)	4,09	1,86	3,97

Как говорилось раньше, для образца «Zn» характерно малая концентрация активных центров. Для образца «basic» общее содержание центров несколько больше, чем для образца «сорбент-1».

IV.2 Смачивание

В опытах по смачиванию исследовалось влияние фонового электролита различной концентрации и способа обработки поверхности на пластинках кварца и корунда. В качестве фонового электролита использовались KCl (кварц и корунд) с концентрациями 0,1; 0,01; 0,1 М и KNO₃ (корунд) с концентрациями 0,01 и 0,001 М.

Чтобы исследовать процесс смачивания для марганцево-цинковой феррошпинели состава $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$, провели опыт по получению этой шпинели методом соосаждения в присутствии в объеме реакционной смеси пластинки кварца. В результате этой реакции на поверхности кварца образовался тонкий слой шпинели. Смачивание исследовали в отсутствие фонового электролита.

IV.2.1 Смачивание корунда

При исследовании влияния фонового электролита на зависимость угла смачивания (θ) от pH раствора в первых опытах очистка пластин после опыта проводилась обычным способом. Сначала пластинки промывались водой, высушивались под струей воздуха, а потом очищались последовательно *n*-гексаном и ацетоном для обезжиривания поверхности. Затем отмывались водой и продувались воздухом. Результаты опытов по исследованию зависимости углов смачивания от pH для растворов с различной концентрацией фонового электролита (KCl) при такой предварительной подготовке поверхности показали довольно плохую воспроизводимость данных при проведении повторных опытов. На рис. 31 показаны данные двух серий измерений зависимости $\theta = f(pH)$ для концентрации фонового раствора 0,1М KCl.

Было сделано предположение, что вода не полностью удаляет ионы фонового электролита, оставшиеся на поверхности в отдельных местах, где были капли изучаемого раствора. В результате поверхность становилась неоднородной, что в дальнейшем приводило к разбросу данных. На поверхности в местах нахождения капель раствора могли появляться помимо свободных OH – групп, поверхностные комплексы с ионами калия и хлора, что вызывало расхождение данных между двумя параллельными сериями опытов. Поэтому, чтобы привести поверхность к одной форме, после очистки

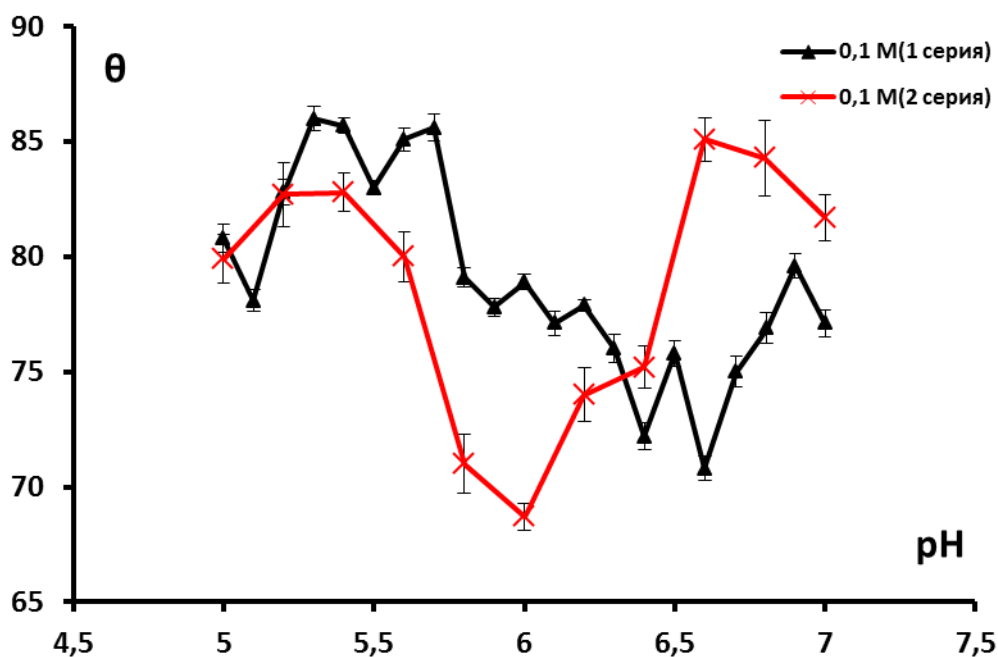


Рис. 31. Зависимость угла смачивания на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ от pH 0,1 М раствора KCl для двух серий измерений.

пластинок от жировых загрязнений их на 10 минут погружали в раствор фонового электролита. Затем убирали избыток электролита водой и высушивали под струей воздуха.

Такая обработка поверхности показала разброс данных при смене концентрации фонового раствора. Для одного и того же фонового раствора последовательные опыты давали удовлетворительную сходимость, которая резко ухудшалась в последующих опытах с другой концентрацией. Между опытами пластинки не подвергались специальной очистке от ионов фонового электролита. В результате содержание поверхностных комплексов могло изменяться от опыта к опыту. Эти результаты позволили сделать вывод о заметном влиянии фонового электролита на угол смачивания, а значит и на состояние поверхностных активных центров, что и приводило к расхождению данных между 1 и 2 сериями опытов. Для примера на рис. 32 приведены результаты измерения углов смачивания от pH раствора 0,01 М KCl для 1 и 2 серии опытов.

Как говорилось ранее, в результате накопления ионов калия и хлора 1-я и 2-я параллельные серии опытов несколько отличались друг от друга. Но

всё-таки кривые имеют общее. Данный факт говорит о том, что на поверхности для 1 и 2 серии всё-таки проявляются одинаковые типы активных центров, которые диссоциируют по одному и тому же механизму.

По полученным данным был сделан вывод, что для получения более достоверных данных перед измерением углов смачивания необходимо поверхность полностью отчистить от ионов фонового электролита. Для этой цели был использован раствор соляной кислоты (0,001 ммоль/л). Пластинки погружались в раствор HCl на сутки, затем на сутки в воду, а потом проводили обычную обработку поверхности. С помощью такой очистки поверхности удалось добиться почти идеальной сходимости результатов по двум параллельным сериям опытов. Вдобавок ко всему, уменьшился доверительный интервал погрешности, что указывает на правильность выбранного способа обработки поверхности. На рис. 32 представлены результаты такой обработки (кривые 1 и 2). В качестве сравнения представлены данные полученные значительно раньше на тех же пластинках (25 лет назад) (кривая 3).

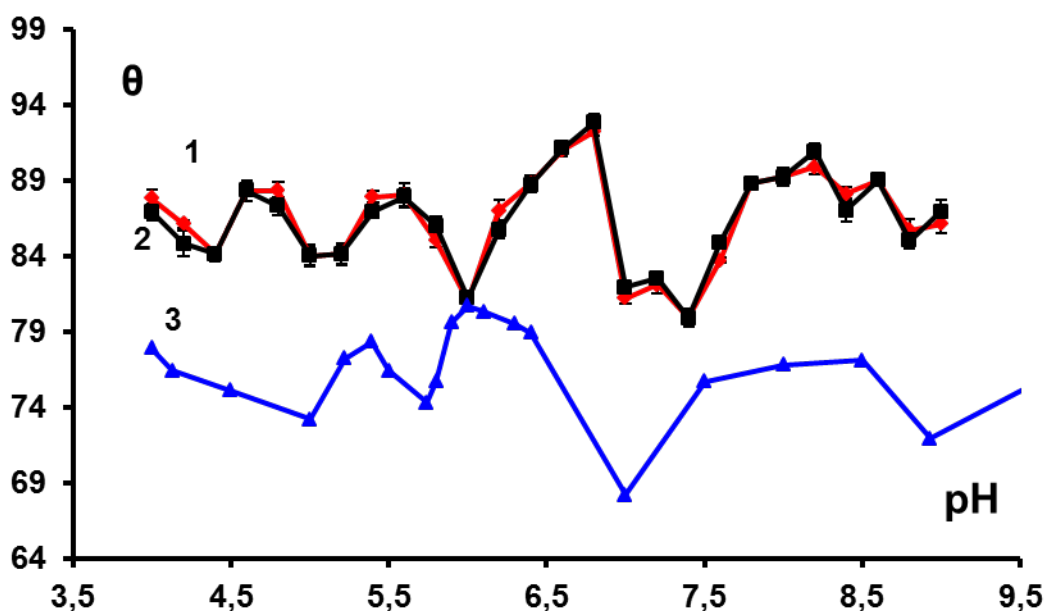


Рис. 32. Зависимость угла смачивания на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ от pH в отсутствие KCl. 1 – 1 серия, 2 – серия (наши данные), 3 – данные 1986 года (мягкая обработка) [36].

Из рисунка видна практически идеальная сходимость наших данных (кривые 1 и 2), а также маленький доверительный интервал. Наши данные и

данные [36] отличаются по величине угла смачивания, что, во-первых, может быть связано со способом обработки поверхности. В [36] чистые пластины высушивались в вакуумном эксикаторе при температуре 90°C под водоструйным насосом. В наших опытах пластины высушивались под струёй воздуха при комнатной температуре, что сохраняло адсорбционную пленку воды на поверхности оксида алюминия, а, значит, и уменьшало возможность загрязнения из воздуха. Разница обработки поверхности в [36] могла сказаться на состоянии адсорбционного слоя воды на поверхности оксида алюминия. Кроме того, на этих пластинках корунда в течение долгого периода никто не работал, в результате чего в поверхностном слое могли самопроизвольно происходить процессы рекристаллизации.

Тем не менее, наблюдается практически одинаковый ход кривых. Это области pH от 4,0 до 5,0; от 5,0 до 7,4; от 7,4 до 9,0. Таким образом, способ обработки поверхности значительно влияет на величину угла смачивания, но общий ход зависимостей остаётся в целом постоянным.

На рис. 32 представлено сравнение зависимости краевого угла от pH для воды с данными, полученными ранее для опытов с приведением поверхности в равновесие с растворами KCl различной концентрации.

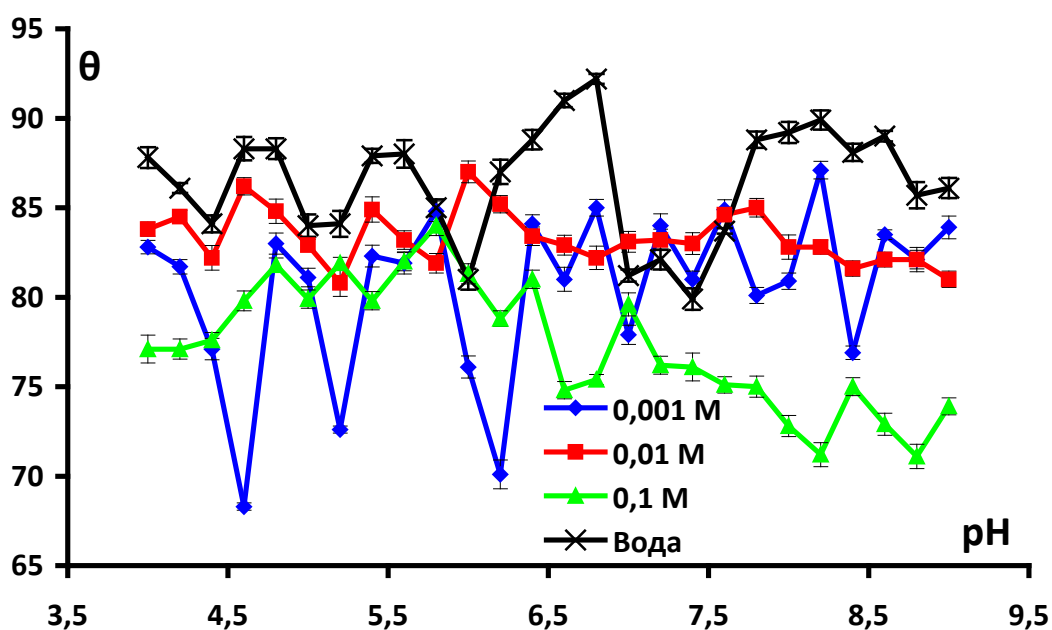


Рис. 32. Зависимость угла смачивания на оксиде алюминия от pH для воды и разных концентраций фоновго раствора KCl.

На рис. 33 приведены данные для первой серии опытов, поскольку между сериями параллельных опытов не проводилась очистка поверхности от ионов K^+ и они в значительной степени накапливались. Чем больше была концентрация электролита, тем сильнее было различие между первой и второй серией. При увеличении концентрации KCl наблюдается в целом уменьшение углов смачивания. Сходство между зависимостями лучше всего наблюдается в областях pH 4,5; 5,5; 6,5 (области увеличения углов смачивания – максимумов). В щелочной области кривые согласуются меньше. Нужно заметить, что вид зависимости для самого разбавленного раствора KCl ближе всего к зависимости для воды. С увеличением концентрации фонового электролита различие между зависимостями становится сильнее. Это доказывает, что KCl не является индифферентным электролитом для поверхности оксида алюминия по данным смачивания, в отличие от известных результатов по электрокинетическим измерениям [67,68].

Теперь рассмотрим влияние нитрата калия на процесс смачивания для корунда. Поскольку при приготовлении растворов теперь использовались 0,1 М KOH и 0,1 М HNO_3 , то было принято решение, перед отмывкой поверхности погружать её на сутки в 0,001 М азотную кислоту, потом на сутки в дистиллированную воду. А затем проводить обычную очистку поверхности: отмывка гексаном, ацетоном, водой, продувка воздухом. Для опытов с разной концентрацией фонового электролита, так же как и для KCl , проводилось предварительное выдерживание пластин в исследуемом растворе KNO_3 .

При проведении опытов в отсутствие фонового электролита был сделан вывод, что такой способ обработки поверхности не пригоден, т.к. величины углов первой и второй серий стали различаться. Данные представлены на рис. 34. Из рисунка видно, что ход кривых, соответствующих первой и второй сериям опытов, подобен. Однако величины углов смачивания несколько отличаются.

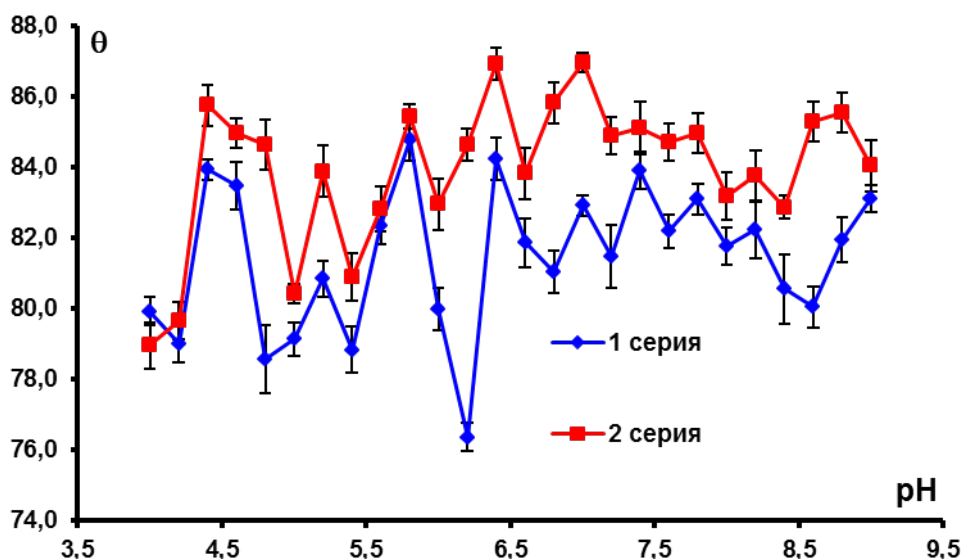


Рис. 34. Зависимость угла смачивания на оксиде алюминия от pH раствора без фонового электролита.

Такое различие связано, скорее всего, с влиянием способа обработки поверхности, а именно выдерживания в азотной кислоте. Помимо удаления ионов калия такая обработка может приводить, к обогащению поверхности ионами NO_3^- , которые имеют довольно большой размер, в результате чего происходит уменьшение гидратной оболочки и, как следствие, они сильнее взаимодействуют с поверхностью, чем ионы хлора.

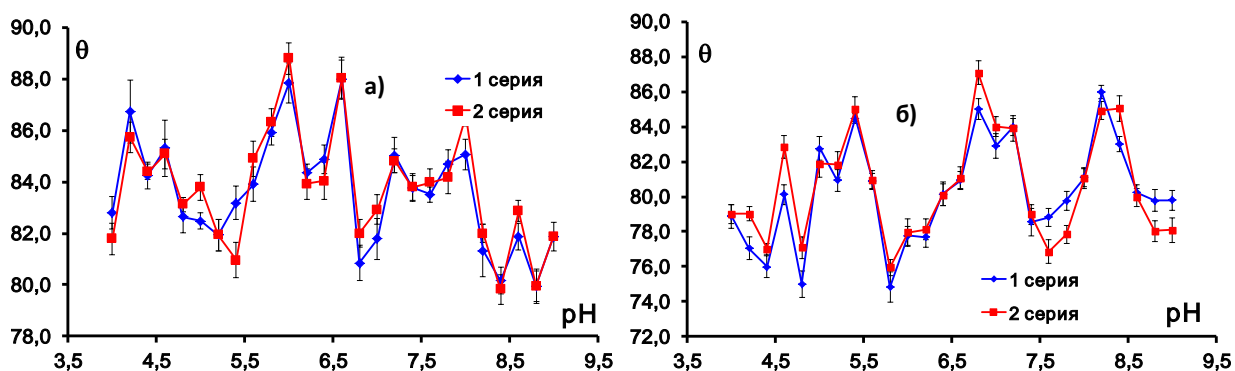


Рис. 35. Сходимость результатов 1 и 2 серии опытов на оксиде алюминия: а) 0,001 М KNO_3 , б) 0,01 М KNO_3 .

Поэтому в опытах с использованием фоновых растворов разной концентрации KNO_3 для очистки поверхности корунда от посторонних ионов было решено использовать снова соляную кислоту. На рис. 35 представлены результаты такой обработки для растворов 0,001 М и 0,01 М KNO_3 . В

результате использования HCl сходимость результатов по двум параллельным сериям опытов стала значительно лучше.

Сравним результаты измерения углов смачивания на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ для системы $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}(\text{KNO}_3) - \text{KOH}$ для разных концентраций фона. Результаты первых серий опытов представлены на рис. 36.

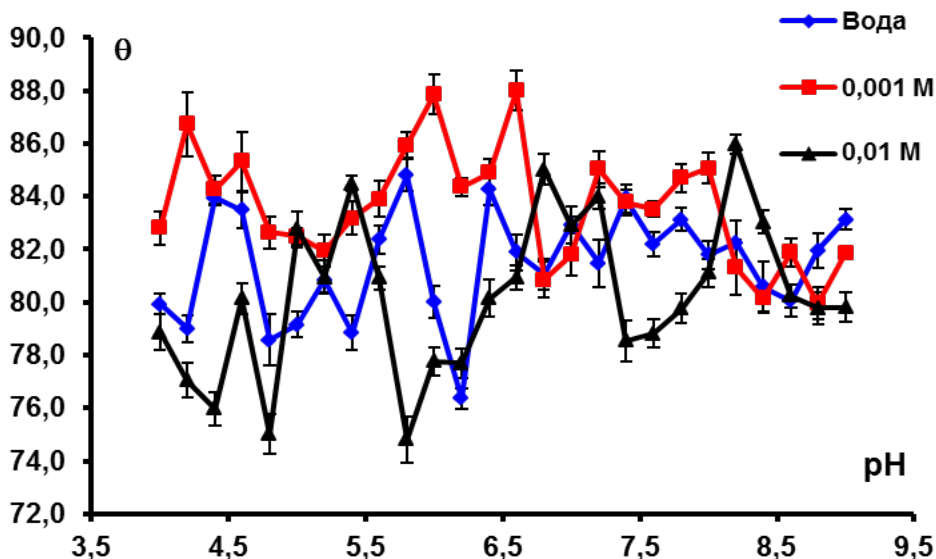


Рис. 36. Зависимость угла смачивания на оксиде алюминия от pH фоновых растворов KNO_3 разной концентрации.

С ростом концентрации KNO_3 происходит сначала увеличение угла смачивания, а потом его уменьшение. Как и в случае с хлоридом калия, кривая, соответствующая 0,001 М KNO_3 лучше согласуется с кривой для воды. С ростом концентрации различия между кривыми становится больше. Нитрат калия и хлорид калия, считаются индифферентными электролитами, т.е. не влияющими на заряд поверхности. Однако опыты по смачиванию говорят об обратном.

Теперь проведем сравнение соответствующих опытов для хлорида и нитрата калия (рис. 37). На рисунке представлены только первые серии опытов. Из представленных рисунков видно, что для воды и 0,01 М растворов (рис. 37а) и в)) зависимость для системы $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}(\text{KNO}_3) - \text{KOH}$ идет ниже, чем для системы $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}(\text{KCl}) - \text{KOH}$.

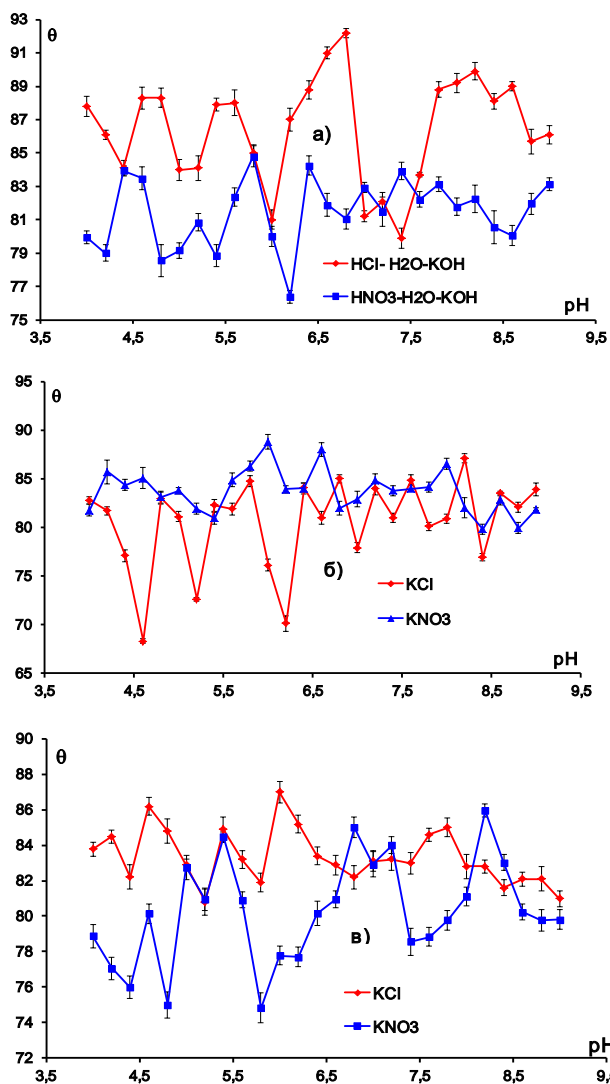


Рис. 37. Сравнение зависимостей $\theta = f(pH)$ для систем HCl – KCl – KOH и HNO₃ – KNO₃ – KOH. а) без фонового электролита; б) 0,001 М; в) 0,01 М.

Как говорилось ранее, нитрат ионы сильнее взаимодействуют с поверхностью, чем хлорид ионы, вследствие менее развитой гидратной оболочки. Для 0,001 М растворов можно наблюдать обратную картину. При переходе от воды к 0,01 М растворам соответствующие зависимости $\theta = f(pH)$ начинают сильнее различаться.

Для оценки изменения уровня углов смачивания с ростом концентрации хлористого калия и нитрата калия была рассчитана

средняя величина угла смачивания (θ_{cp}) для каждой зависимости (рис. 38) и построен график зависимости $\theta_{cp} = f(\lg C)$.

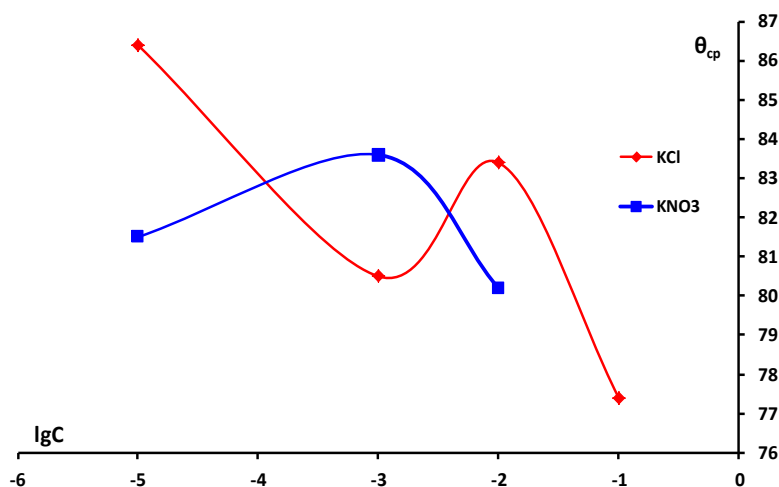


Рис. 38. Зависимость среднего угла смачивания (θ_{cp}) от $\lg C$ ($\lg C = -5$ соответствует воде)

Из рисунка видно, что зависимости для хлорида и нитрата калия антибатны. К сожалению, измерений для 0,1М раствора KNO_3 не было сделано, а 0,01М растворы и хлорида, и нитрата калия показали значительное отличие вида зависимостей $\theta = f(pH)$ от других концентраций и воды, поэтому трудно сказать, каков будет вид этой зависимости при более высоких концентрациях. Тем не менее, рисунок чётко демонстрирует влияние аниона на процесс смачивания.

IV.2.2 Смачивание кварца

Влияние фонового электролита на процесс смачивания для кварца было рассмотрено только на примере хлорида калия различных концентраций. Как показали прошлые опыты для увеличения сходимости между параллельными сериями опытов, пластинки должны очень тщательно отмываться от ионов электролита. В опытах с кварцем пластины сутки выдерживались в 0,001 М HCl , затем сутки в воде. Потом проводилась обычная обработка поверхности. В результате такого способа очистки поверхность приводилась в одну форму, а именно ОН-форму, что положительно отражается на сходимости результатов. На рис. 39 представлена зависимость $\theta = f(pH)$ в отсутствие фонового электролита. В качестве сравнения на рис. также представлены данные для аморфного кремнезема, полученные ранее [37].

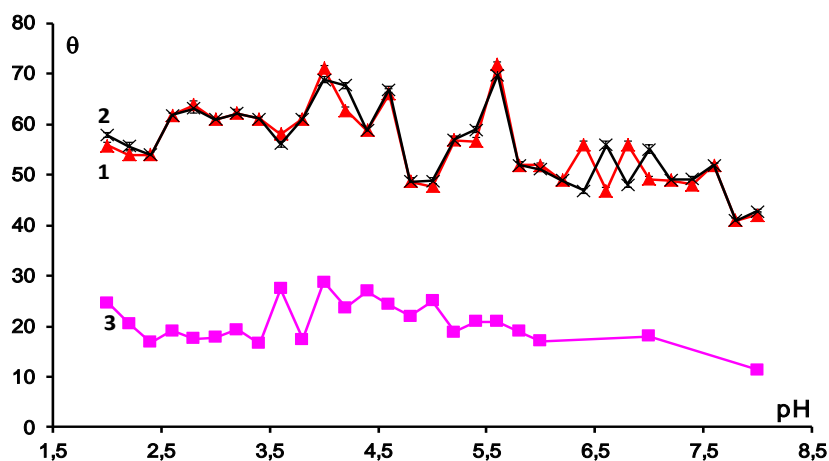


Рис. 39. Зависимость угла смачивания на α -SiO₂ от pH в отсутствие KCl. 1 – 1 серия, 2 – серия (наши данные), 3 – данные [37].

Из рис. 39 видна очень хорошая воспроизводимость данных по двум параллельным сериям опытов (кривые 1 и 2). Также интересно отметить, что уровень углов смачивания для наших данных и данных [37] значительно отличается. Такое поведение углов связано с двумя причинами. Во-первых, в опытах [37] использовались пластины плавленого (аморфного) кремнезёма, твердость которого меньше кристаллического, а в наших опытах использовались пластины вырезанные из монокристалла кварца. При этом пластины аморфного SiO₂ все время были в работе, а пластины из монокристалла длительное время хранились без каких-либо химических или иных воздействий. В результате в поверхностном слое α -SiO₂ (подплавленном в результате полировки) могли самопроизвольно протекать процессы рекристаллизации. Поэтому при одинаковом химическом составе поверхности свойства этих двух образцов могут заметно отличаться [69]. Во-вторых, на уровень углов смачивания влияет способ обработки поверхности. В нашем случае она является более щадящей и не разрушает адсорбционный слой воды. Несмотря на все различия, кривые 1-3 имеют сходство. Это положение основных максимумов при pH 4,0; 4,6; 5,6, а также области подъёма при pH от 2,0 до 3,4. Если провести плавную линию от 2,0 до 8,0, то можно увидеть, что зависимости являются нисходящими. Это согласуется с тем фактом, что оксид кремния (IV) является кислотным оксидом и с ростом pH начинается его химическое взаимодействие со щёлочью, т.е. он начинает растворяться, и краевой угол уменьшается.

При исследовании влияния хлорида калия на процесс смачивания пластины кварца после очистки от посторонних ионов соляной кислотой и обработки гексаном и ацетоном погружались на 10 минут в раствор KCl определённой концентрации, потом ополаскивались водой и высушивались под струёй воздуха. Именно такой способ обработки поверхности позволил получить очень хорошую сходимость результатов. На рис. 40 представлены

результаты измерения угла смачивания от pH раствора на кварце. На рисунке представлены первые серии опытов.

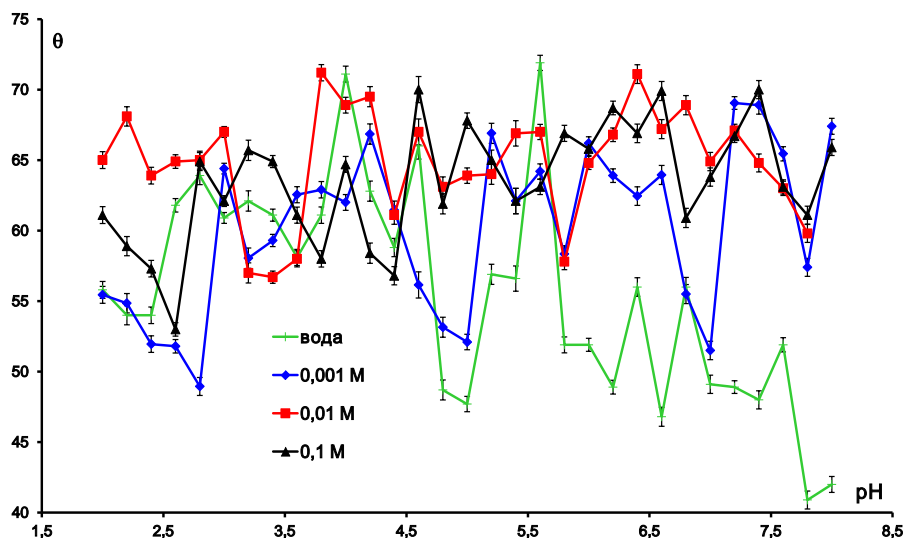


Рис. 40. Зависимость угла смачивания на кварце от pH раствора для воды и фоновых растворов (KCl).

Из рис. 40 видно, что зависимость угла смачивания от pH для самого разбавленного раствора больше походит на аналогичную зависимость для воды. С ростом концентрации хлорида калия зависимости начинают сильнее различаться, что говорит о влиянии ионов фонового электролита, скорее всего в основном иона K^+ . Сходимость всех кривых лучше наблюдается в слабо кислой и щелочной областях. Кривые для 0,1; 0,01 и 0,001 М растворов хлорида калия не являются нисходящими. С ростом pH можно наблюдать подъём зависимостей. Такое поведение кривых также может быть связано с влиянием ионов калия.

Для оценки изменения уровня углов смачивания с ростом концентрации хлористого калия была, как и раньше, рассчитана средняя величина угла смачивания (θ_{cp}) для каждой зависимости (рис. 41) и построен график зависимости $\theta_{cp} = f(\lg C)$. В качестве сравнения на графике представлена зависимость $\theta_{cp} = f(\lg C)$ для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

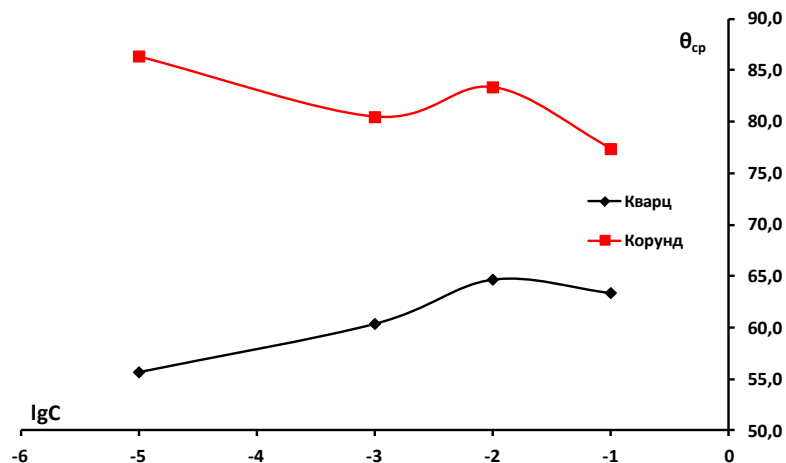


Рис. 41. Зависимость среднего угла смачивания ($\theta_{ср}$) от $\lg C$ (данные по воде помещены условно на $\lg C = -5$)

Как видно из рис. 41, величина среднего угла смачивания для кварца с ростом концентрации увеличивается, а для корунда, наоборот, уменьшается. Такое поведение можно объяснить влиянием различных ионов фонового электролита. Т.к. поверхность $\alpha\text{-SiO}_2$ выше pH 4 заряжена отрицательно, то на процесс смачивания больше будет оказывать влияние ионы калия. А поверхность $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в области pH до 7,5 заряжена положительно, поэтому большее влияние может оказывать ион хлора. Как известно, эти ионы по-разному влияют на структуру воды, что может отражаться на состоянии граничного слоя воды и адсорбционной пленки, которая образуется при адсорбции паров жидкости на поверхности твёрдого тела. А адсорбционная плёнка влияет на величину угла смачивания [36]. Как для оксида кремния (IV), так и для оксида алюминия можно наблюдать резкое увеличение среднего угла смачивания для 0,01 М раствора KCl. Пока трудно высказать предположение о причинах наблюдаемого отклонения. Рис. 41 хорошо демонстрирует влияние электролита на процесс смачивания. В результате можно сделать вывод, что не существует индифферентных электролитов. Все электролиты в той или иной степени оказывают влияние на величину угла смачивания, а значит, и на заряд поверхности.

Если сравнивать данные, полученные раньше [36,37] с данными последних лет по $\alpha\text{-SiO}_2$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, то можно наблюдать подъём всех новых зависимостей по сравнению с результатами старых экспериментов. Как уже

обсуждалось выше, одной из причин этого может быть процесс рекристаллизации подплавленного слоя полировки в результате длительного хранения.

Помимо распространенного в литературе, но ни на чем не основанного мнения, что для гидрофильных твердых тел угол смачивания должен быть близок к нулю, там можно найти мнение, что большой угол смачивания обуславливается органическими (жировыми) загрязнениями на поверхности. Однако когда поверхность твердого тела очень тщательно отмывается от органических загрязнений гексаном и ацетоном, трудно ожидать такого резкого изменения угла смачивания в ответ на столь малые изменения pH (измерения проводились с шагом $0,2 pH$), как в наших опытах.

IV.2.3 Смачивание марганцево-цинковой феррошпинели

Изучение процесса смачивания на поверхности марганцево-цинковой феррошпинели состава $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ очень важно, поскольку данное соединение обладает рядом полезных свойств, в частности, является очень хорошим сорбентом. Так как пластинок феррошпинели в наличии не было, то использовались пластинки кварца со слоем $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ (методика получения описана в экспериментальной части). Таким образом, была сделана попытка изучить зависимость угла смачивания от pH для $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$. При этом первая серия опытов проводилась с пластиной кремнезема после первой реакции соосаждения $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$, во второй серии опытов была взята эта же пластина и с ней ещё раз была проведена реакция соосаждения. Третья серия измерений относится к новой пластине кремнезема, с которой была проведена та же реакция. Измерения углов смачивания проводились в отсутствие фонового электролита. Для создания кислотной и щелочной сред использовались $0,1 M HCl$ и $0,1 M KOH$, соответственно.

Пластинки кварца перед синтезом отмывались следующим образом. Выдерживались сутки в 0,001 М HCl, сутки в воде, потом обрабатывались гексаном и ацетоном, затем водой и высушивались под струёй воздуха. Пластика SiO₂ с посаженной Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe₂O₄ после опытов отмывалась только водой и высушивалась под струёй воздуха. Зависимость угла смачивания от *pH* раствора в этих опытах представлена на рис. 42.

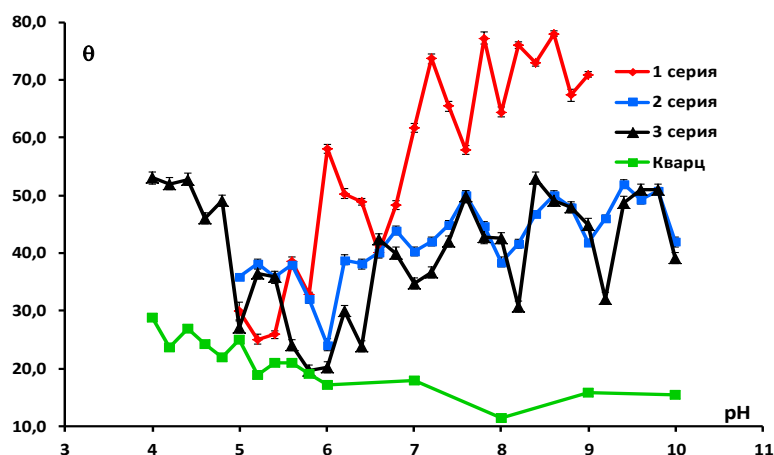


Рис. 42. Зависимость угла смачивания на полученных образцах (Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe₂O₄ на плавленом кремнеземе) от *pH* раствора без фонового электролита.

На рис. для сравнения представлена зависимость $\theta = f(pH)$ для исходного образца плавленого кремнезема, полученная ранее в работе [37]. Из рисунка видно, что все зависимости $\theta = f(pH)$ для полученных с феррошпинелью образцов, особенно для образца первой серии при увеличении $pH > 6$ резко идут вверх. Это можно рассматривать, как успешно прошедший на поверхности синтез марганцево-цинковой феррошпинели, хотя нет оснований утверждать, что Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe₂O₄ полностью покрыла поверхность кремнезема. При повторной посадке феррошпинели (вторая серия) происходит заметное уменьшение величины углов смачивания. Зависимости $\theta = f(pH)$ для 1 и 2 серий значительно отличаются друг от друга. При посадке феррошпинели на новую пластинку кремнезема (3 серия) зависимость $\theta = f(pH)$ ведёт себя так же, как и зависимость для 2 серии. Две кривые имеют абсолютно одинаковый ход в интервале *pH* от 5 до 10, и величины углов этих двух серий тоже совпадают. В кислой области *pH* от 4

до 5 кривая имеет резкий подъём. Совпадение кривых для второй и третьей серии трудно объяснить. Возможно, в результате повторного опыта синтез $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ на поверхности кремнезема прошел более успешно. Все три зависимости в интервале pH от 5 до 10 имеют подъём, что связано, скорее всего, со свойствами нано феррита.

IV.3 Сравнение данных потенциометрии и смачивания

Приведенные выше данные по потенциометрии и смачиванию позволяют сделать вывод, что на всех изученных образцах оксидов и веществ, имеющих природу оксидов по поверхностным свойствам, существует ряд активных центров, отличающихся кислотно-основными свойствами (имеющими разные константы диссоциации, разные pK_a). Интересно сопоставить данные, полученные этими двумя методами, для одних и тех же твердых тел и взаимодействующих растворов.

На рис. 43 представлены для сравнения, данные по измерению зависимости $\theta = f(pH)$ (1-ые серии) и оценки зависимости $Q = f(pK_a)$ для кварца по оценкам данных потенциометрии.

Для всех зависимостей заметна корреляция между данными, полученные в ходе потенциометрического титрования и смачивания. Тот или иной активный центр, как правило, совпадает с положением того или другого максимума зависимости $\theta = f(pH)$. Несмотря на различия, между всеми зависимостями есть сходства в кислой и в щелочной областях (при pH равном 2,5; 3,0; 3,5; 6,5; 7,0; 7,5). Обращает на себя внимание также тот факт, что для всех случаев в области pH , соответствующего интегральной ТНЗ поверхности, определенной методом потенциометрического титрования, по данным этого метода активных центров, как правило, немного по содержанию (хотя они хорошо определяются).

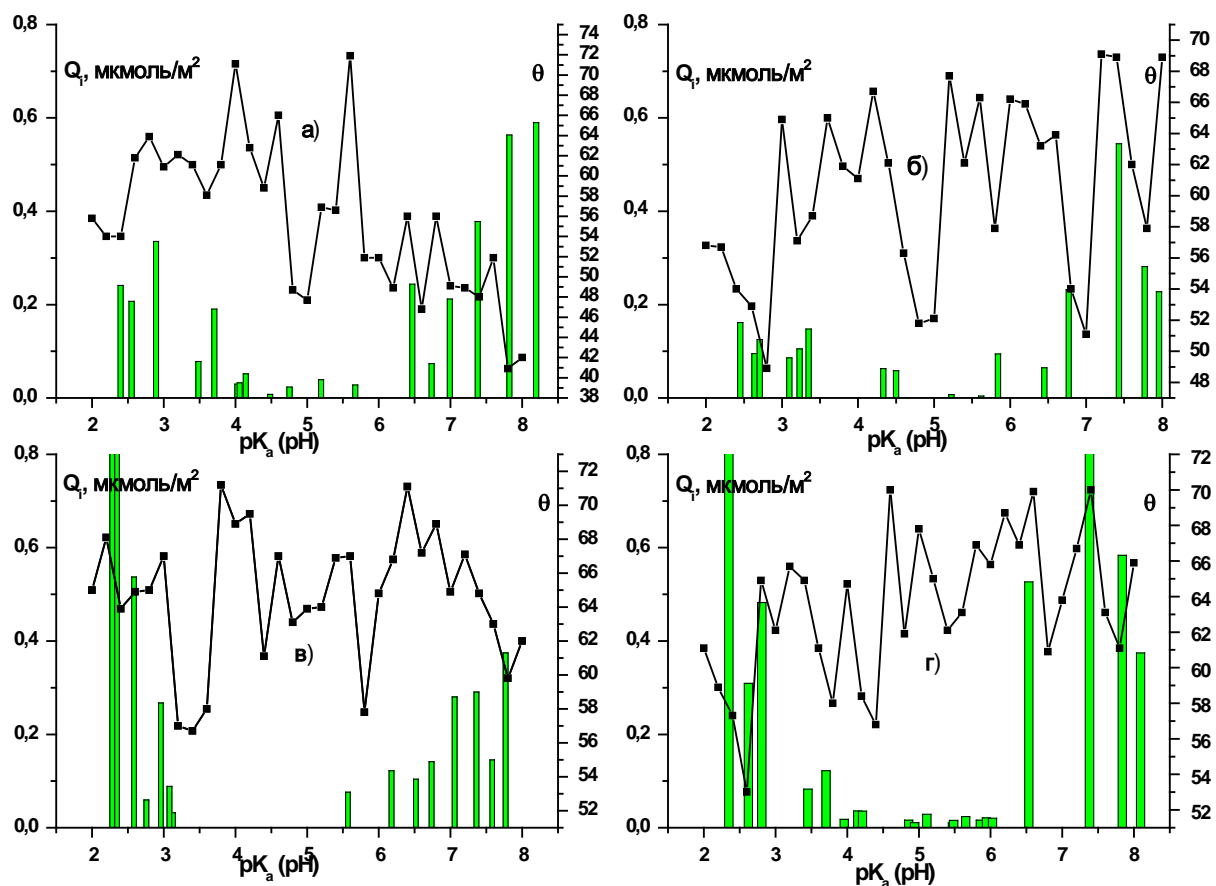


Рис. 43. Зависимости $\theta = f(pH)$ и $Q = f(pK_a)$ на кварце: а) вода; б) 0,001 М КСl; в) 0,01 М КСl; г) 0,1 М КСl.

По данным же зависимости $\theta = f(pH)$, проявление ярко выраженных максимумов θ в этой области pH позволяет сделать вывод о наличии активных центров достаточно большого содержания. Такое же противоречие по данным потенциометрии и смачивания обнаруживается и для всех изученных случаев (для корунда рис. 44 и для феррошпинели на кремнеземе рис. 45).

Для корунда (Al_2O_3) и растворов $HCl - KCl - KOH$ несмотря на все различия, между зависимостями есть сходство в областях pH 5,0; 6,0; 7,5; 9,0.

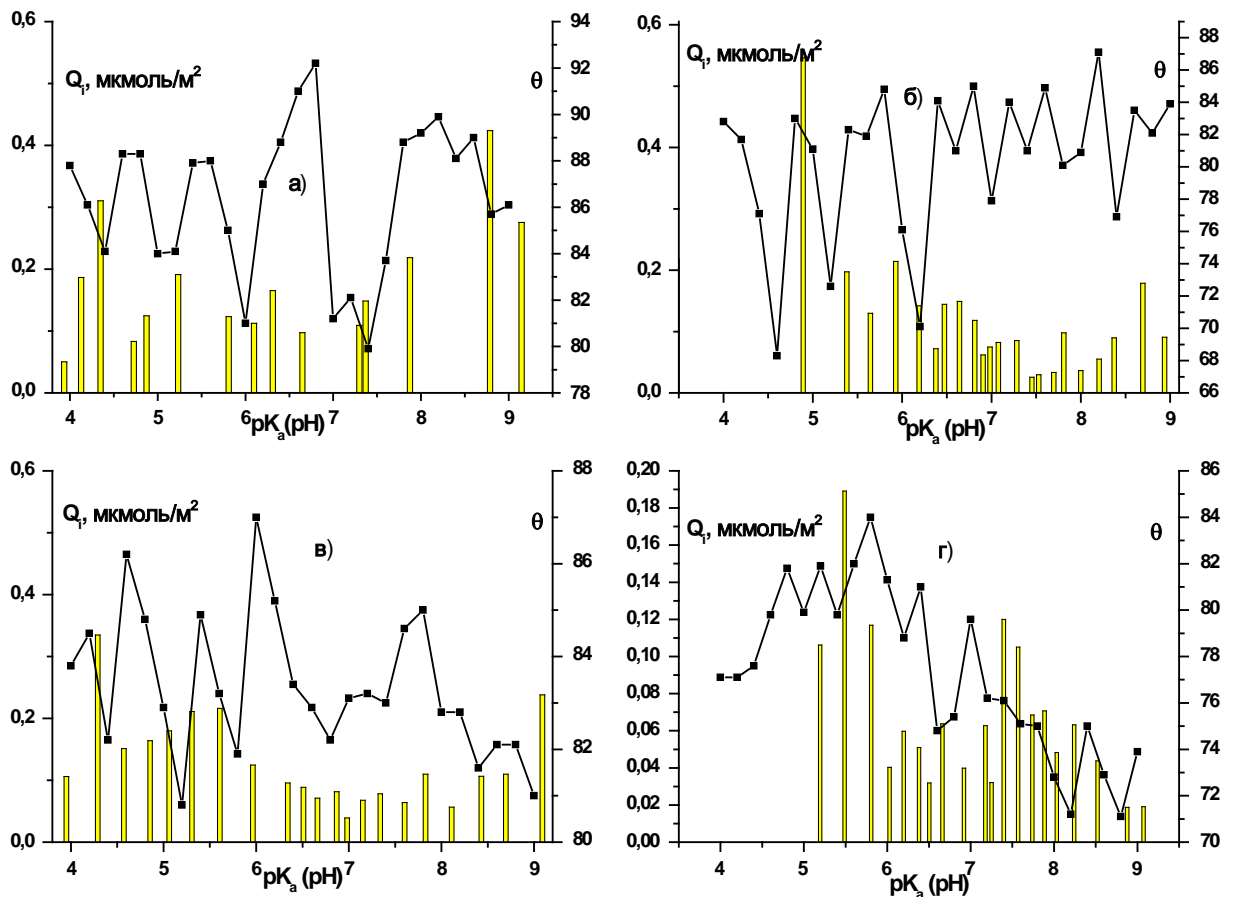


Рис. 44. Зависимости $\theta = f(pH)$ и $Q = f(pK_a)$ на корунде а) вода; б) 0,001 М КСl; в) 0,01 М КСl; г) 0,1 М КСl.

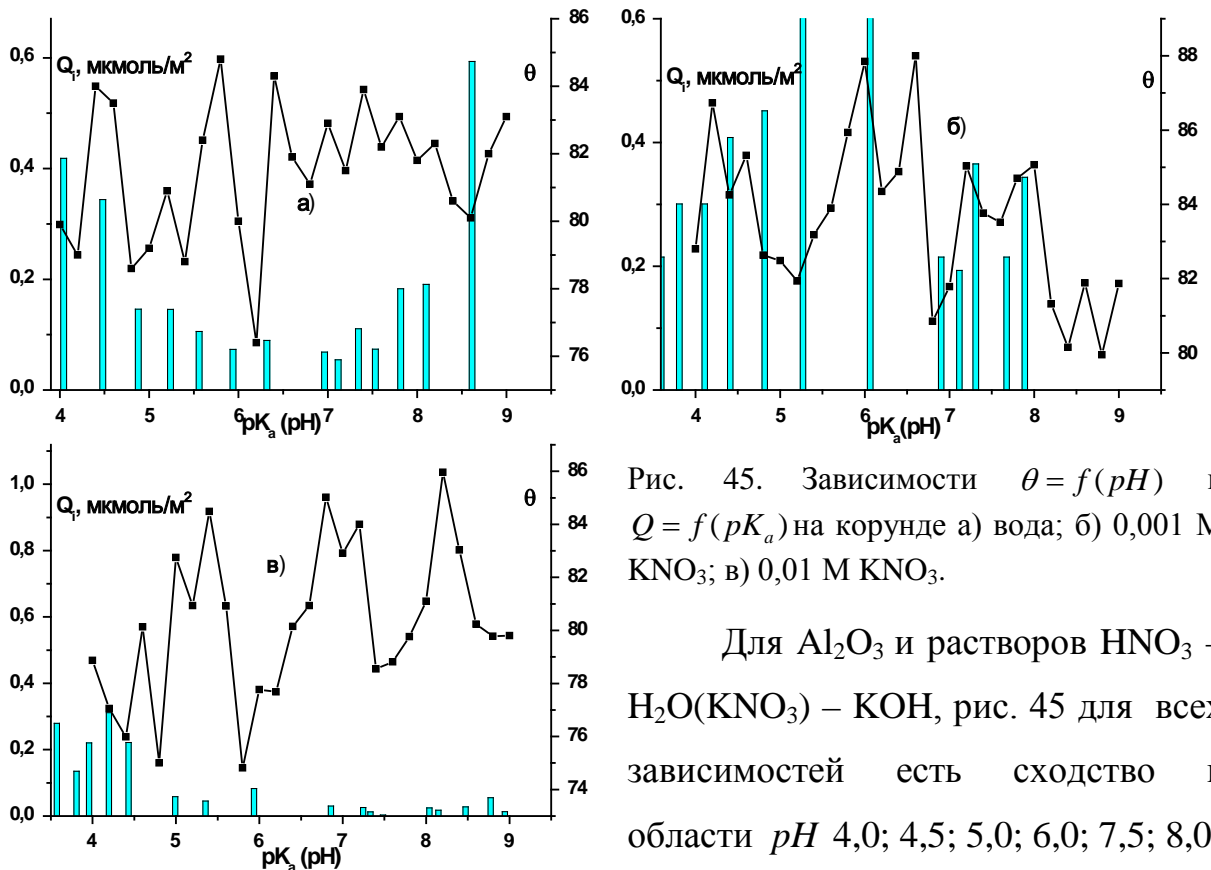


Рис. 45. Зависимости $\theta = f(pH)$ и $Q = f(pK_a)$ на корунде а) вода; б) 0,001 М KNO_3 ; в) 0,01 М KNO_3 .

Для Al_2O_3 и растворов $HNO_3 - H_2O(KNO_3) - KOH$, рис. 45 для всех зависимостей есть сходство в области pH 4,0; 4,5; 5,0; 6,0; 7,5; 8,0.

При сравнении результатов по кварцу и корунду, можно видеть, что концентрация и количество активных центров для оксида алюминия больше, чем для оксида кремния (IV), что может быть связано с тем, что для Al_2O_3 число возможных координаций иона Al с кислородом велико, вследствие чего существуют большое количество OH – групп с разными кислотно-основными свойствами [14,15].

Из рис. 44 и 45 можно увидеть, что содержание обнаруженных активных центров для системы $HNO_3 - H_2O(KNO_3) - KOH$ меньше, чем для системы $HCl - H_2O(KCl) - KOH$. Это может быть связано, как обсуждалось выше, с лучшей адсорбцией нитрат ионов по сравнению с хлорид ионами вследствие менее развитой гидратной оболочки, вследствие чего некоторые центры не проявляются в ходе потенциометрического титрования.

Результаты сравнения данных потенциометрического титрования чистой феррошпинели и измерения углов смачивания на слоях $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ на пластинках кремнезема с (1, 2 и 3 серии) представлены на рис. 46.

Несмотря на возможное различие состояния поверхности в этих случаях между потенциметрией и смачиванием есть корреляция. Максимум на зависимости $\theta = f(pH)$ (для трёх серий опытов) попадает на тот или иной активный центр при pH 6,4; 8,6; 8,8; 9,4 и 9,7.

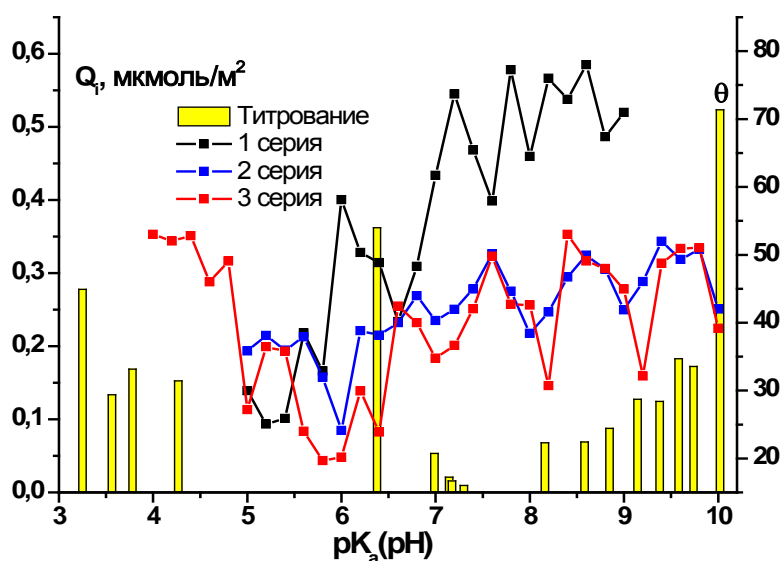
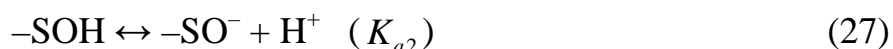
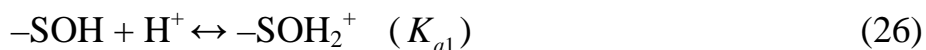


Рис. 46. Зависимости $\theta = f(pH)$ и $Q = f(pK_a)$ на $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ без фонового электролита.

Приведенные сопоставления показывают, что, несмотря на возможные отличия состояния поверхности для пластинок (подвергавшихся полировке) и для порошка, при получении которого на поверхности могут появиться новые грани и плоскости раскола, а также дефекты, два сравниваемых метода показали удовлетворительное совпадение или близость pK_a ряда активных центров.

IV.4 Применение зависимостей $\theta = f(pH)$ для расчета кислотно-основных характеристик.

В обзоре литературы были приведены способы [16,33-35] оценки кислотно-основных свойств поверхности твердых тел оксидной природы и было показано, что, анализируя предложенными в [16] методами кривые кислотно-основного потенциометрического титрования дисперсий оксидных материалов, можно сделать не только оценку величин констант диссоциации (pK_a) кислотно-основных центров поверхности твердого тела, но и их содержание. Как уже обсуждалось, существование на поверхности большого количества активных центров, различающихся константами диссоциации, уже не требует доказательств. При этом по причине амфотерности большинства исследуемых оксидных материалов, образующиеся на их поверхности ОН-группы могут диссоциировать и по кислотному и по основному типам.



Поэтому для одного и того же центра поверхности должны при титровании быть определены две величины pK_a (pK_{a1} и pK_{a2}).

Выше мы показали, что сравнение данных, полученных по величинам pK_a кислотно-основных центров и их содержания на поверхности методом

потенциометрического титрования и по формам зависимости углов смачивания соответствующих твердых тел от pH смачивающего раствора, позволяет сделать вывод, что если величины pK_a центров, полученные по двум методам в значительной степени совпадают или близки по значению, то такой сходимости по их содержанию на поверхности нет. В работе [16] была сделана попытка оценки содержания отдельных кислотно-основных центров по данным потенциометрического титрования по той причине, в частности, что интегральная величина адсорбции потенциалопределяющих ионов H^+ и OH^- на поверхности оксидов часто используется для оценки заряда этой поверхности. Можно заметить, однако, что форма полученной таким образом зависимости заряда от pH , как правило, не совпадает с формой зависимости электрокинетического потенциала (ζ) от pH .

Целью этого раздела работы было исследовать возможность использования для более правильного отражения состояния кислотно-основных центров поверхности (величин их pK_a и содержания) зависимость угла смачивания от pH ($\theta = f(pH)$). Для примера воспользуемся данными для поверхности кварца.

На рис. 47 приведена зависимость величины адсорбции H^+ и OH^- - ионов от pH , полученная в результате потенциометрического титрования порошка кварца. Для сравнения на этом же рисунке приведены данные по зависимости ζ -потенциала от pH , полученные в работе [70] методом микроэлектрофореза на порошке кварца, аналогичном использованному в нашей работе. Хорошо видно, что характер этих двух зависимостей совершенно различен. Прежде всего, точка нулевого заряда (ТНЗ), определенная по потенциометрическому титрованию, составляет pH 4,48. Зависимость же ζ -потенциала от pH имеет тенденцию к проявлению изоэлектрической точки (ИЭТ) в области pH 2,5-3,0. Достаточно резкий подъем ζ -потенциала выше ИЭТ и очень незначительный подъем величины

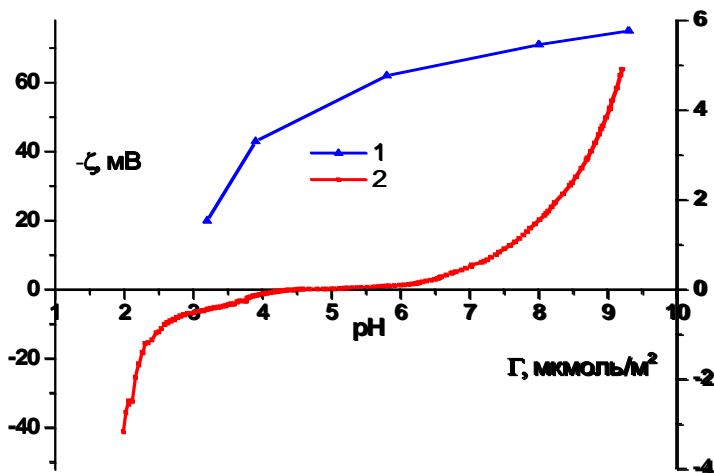


Рис. 47. Зависимости от pH для кварца: 1- ζ -потенциала из работы [70]; 2 - адсорбции H^+ OH^- - ионов (Γ), наши данные.

Γ в обе стороны от ТНЗ (интегральная кривая адсорбции $\Gamma = f(pH)$ в области ТНЗ очень близко подходит к оси абсцисс) заставляет сделать вывод, что величину адсорбции потенциалопределяющих ионов, определяемую по результатам потенциометрического титрования, нельзя использовать для оценки поверхностного заряда. Как видно по данным, приведенным выше (рис. 43 – 46) при расчёте содержания активных центров (Q_i) можно было наблюдать, что в области ТНЗ концентрация центров резко уменьшается или они совсем не проявляются. Попробуем понять причину этого явления и основания для вывода о невозможности использования результатов титрования для оценки заряда поверхности.

Если на поверхности твердого тела существует только один тип кислотно-основных центров, хоть и способный диссоциировать и по кислотному и по основному типам, титрование этого центра кислотой и щелочью позволяет измерить адсорбцию H^+ или OH^- -ионов и тем самым оценить образующийся заряд поверхности. Если же на поверхности существует целый ряд кислотно-основных центров, отличающихся константами диссоциации, а о такой возможности и даже неизбежности говорят исследования ИК-спектров поверхности многих оксидов [13,71], то при титровании такой поверхности возможно одновременное прохождение реакций (26) и (27) на разных центрах, вследствие чего интерпретировать результат титрования с точки зрения количества индивидуальных центров становится очень сложно, если не невозможно.

В случае исследования зависимости $\theta = f(pH)$, как уже обсуждалось ранее [16,48], одной из основных причин образования максимумов на этой зависимости является появление заметного содержания недиссоциированных поверхностных центров, что значительно ухудшает взаимодействие поверхности с водой [72]. В целом же причиной изменения углов смачивания при изменении состава смачивающего раствора являются реакции на поверхностных центрах (диссоциация, ионный обмен и др.). Если предположить, что вследствие заметного расстояния между отдельными центрами (≥ 1 нм) их диссоциация не влияет друг на друга, можно по положению и выраженности максимумов на зависимости $\theta = f(pH)$ провести оценку pK_{a1}^i и pK_{a2}^i отдельных центров и сделать оценку их содержания.

В соответствии с реакциями (26) и (27), степень диссоциации ОН-групп по кислотному типу равна:

$$\alpha_-^i = q_i \frac{K_1^i K_2^i}{[H_s^+]^2 + K_1^i K_2^i + K_1^i [H_s^+]} \quad (28)$$

А по основному типу:

$$\alpha_+^i = q_i \frac{[H_s^+]^2}{[H_s^+]^2 + K_1^i K_2^i + K_1^i [H_s^+]}, \quad (29)$$

H_s^+ - свободные ионы водорода в растворе, q_i - относительное содержание функциональных групп данного типа.

Величина $(pK_{a1}^i + pK_{a2}^i)/2$ может быть названа "индивидуальной ТНЗ (ИТНЗ)" для каждого типа центров, а разница между pK_{a1}^i и pK_{a2}^i обозначается как ΔpK_a . Относительное содержание недиссоциированных групп данного типа $\alpha_0^i = q_i - \alpha_-^i - \alpha_+^i$, $\sum_i q_i = 1$.

Положение индивидуальных ТНЗ определялось по рН максимумов и областей заметного изменения углов смачивания на зависимости $\theta = f(pH)$.

Максимум на зависимости $\theta = f(pH)$ соответствует минимуму диссоциации активного центра i – сорта, и может характеризовать индивидуальную точку нулевого заряда (ИТНЗ) для каждого типа центров, а разница между pK_{a1}^i и pK_{a2}^i обозначается, как ΔpK_a . Выбиралась величина $\Delta pK_a = 0,02$ и оценивались относительные содержания отдельных центров по относительной выраженности максимумов θ . По полученным параметрам проводился расчет α_-^i , α_+^i и α_0^i для всех центров, а также заряд $\sum_i (\alpha_-^i - \alpha_+^i)$ и общее относительное содержание недиссоциированных центров $\sum_i \alpha_0^i$ для поверхности в измеренной области pH .

На рис.48 проведены результаты сделанных расчетов α_0^i для всех центров и $\sum_i \alpha_0^i$ в сравнении с экспериментально полученной зависимостью $\theta = f(pH)$. Как видно из рисунка, кривая $\sum_i \alpha_0^i = f(pH)$ согласуется по форме с зависимостью $\theta = f(pH)$, что может свидетельствовать о правомочности сделанных ранее предположений о причинах полиэкстремальности этой зависимости.

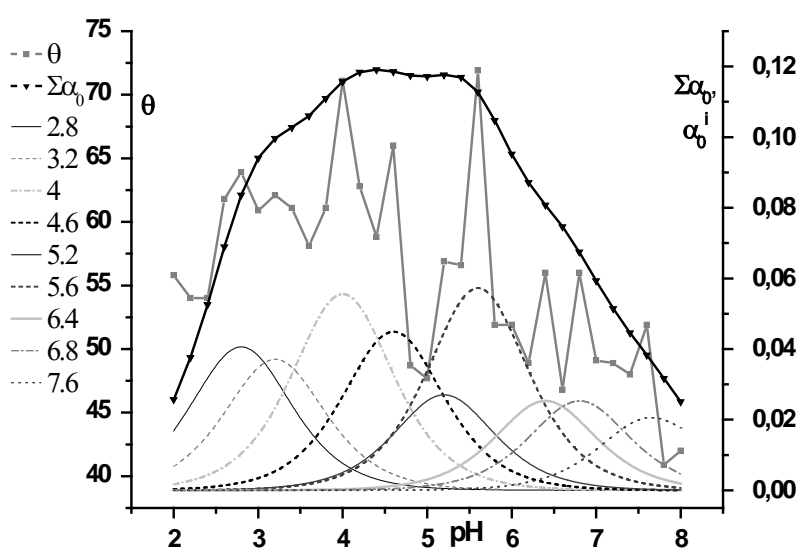


Рис. 48. Зависимости угла смачивания (θ) и относительного содержания отдельных недиссоциированных поверхностных центров (α_0^i) и их суммы $\sum \alpha_0^i$ от pH для кварца.

На рис.49 приведены для сравнения результаты расчета интегрального заряда поверхности кварца $2,3 \cdot \sum_i (\alpha_-^i - \alpha_+^i) = f(pH)$ и результаты определения адсорбции H^+ и OH^- -ионов $\Gamma_{OH^- - H^+} = f(pH)$ по данным потенциометрического титрования. Коэффициент $2,3 \text{ мкмоль/м}^2$ использован для перевода относительной величины α в содержание реальных активных центров (ОН-групп) на поверхности кварца, который соответствует усреднённому содержанию активных центров на 1 см^2 поверхности по литературным данным [74,75].

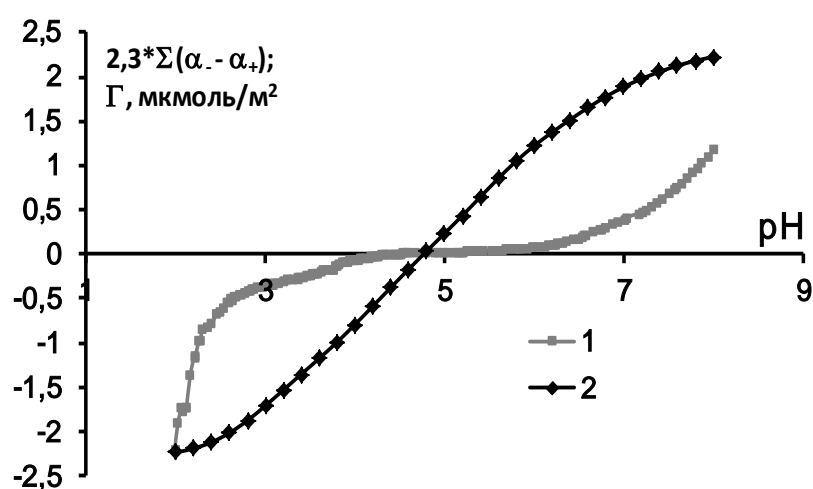


Рис. 49. Рассчитанное по зависимости $\theta = f(pH)$ содержание заряженных центров на поверхности кварца $2,3 \cdot \sum_i (\alpha_-^i - \alpha_+^i)$ (2) и зависимость величины адсорбции H^+ OH^- -ионов (Γ) (1) от pH раствора.

Как видно из рис. 49, величина интегральной ТНЗ поверхности по данным расчета близка к полученной экспериментально, однако, в целом представленные зависимости сильно отличаются. Как уже упоминалось выше (рис. 47), экспериментально определенная зависимость $\zeta = f(pH)$ не согласуется с видом зависимости $\Gamma = f(pH)$ и указывались причины этого. Если вернуться к рис. 48 можно увидеть что только при $pH < 2,5$ и при $pH > 7,5 - 8$ все выявленные активные центры поверхности диссоциируют в соответствии с реакцией (26) или (27), т.е. однотипно. На промежуточной части зависимости $\Gamma = f(pH)$ обе реакции на большей части соседних

центров могут идти одновременно, нивелируя результат друг друга. Поэтому, по-видимому, мы и наблюдаем сильное снижение адсорбции H^+ -ионов при $pH < TНЗ$ и OH^- -ионов при $pH > TНЗ$. При $pH < 2,5$ и при $pH > 7,5 - 8$ можно наблюдать резкое повышение адсорбции соответствующих ионов, что является результатом титрования сложной по содержанию активных центров поверхности, но, по-видимому, не может быть использовано ни для оценки суммарного заряда поверхности ни для оценки содержания соответствующего вида центров. Вероятно, для этой последней цели может быть использован результат расчета суммарного заряда поверхности, сделанный на основе зависимости $\theta = f(pH)$. На рис. 50 приведены для сравнения данные определения величин pK_a^i всех центров поверхности и их содержания q_i , полученные по данным потенциометрического титрования и по зависимости $\theta = f(pH)$.

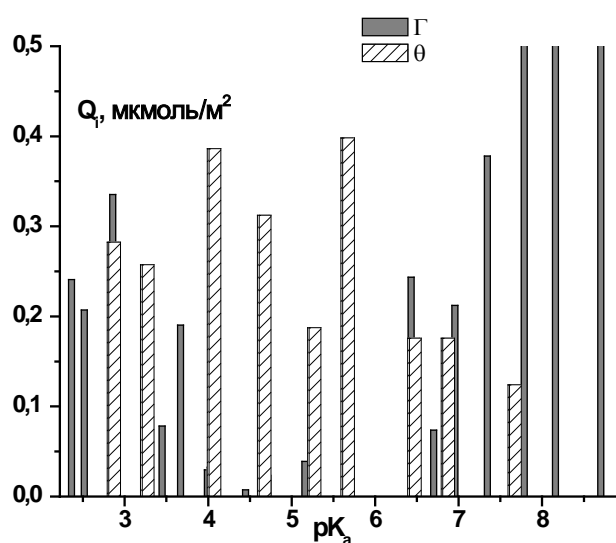


Рис. 50. Содержание кислотно-основных центров поверхности кварца с различными pK_a^i по данным расчета на основе зависимости $\theta = f(pH)$ и по оценке результатов потенциометрического титрования (Г).

Видно, что величины pK_a^i , оцененные по двум методам совпадают или близки между собой для области $pH 2,8 - 7,8$. Вне этой области активные центры были зафиксированы только при потенциометрическом титровании, особенно в щелочной области. Последнее, очевидно, связано с тем, что, как известно [75], растворимость кварца значительно увеличивается при $pH > 7$. Имеются также данные [76], указывающие на то, что кремневая кислота в растворе связывает различные ионы. Садек [76] отмечал в своих опытах связывание хлоридного иона

кремневой кислотой, измеряя pCl $Ag/AgCl$ электродом в реакции нейтрализации метасиликата натрия HCl (добавлялась в избытке). Величина pCl получалась больше, чем должна быть, если бы все ионы Cl^- были свободны. Автор объяснял это тем, что Cl^- связывается с кремневой кислотой приблизительно в соотношении $HCl:SiO_2$ (1:1).

Учитывая вышесказанное, можно предположить, что данные титрования для области $pH > 7$ в большей степени могут относиться к растворимым формам кремнезема. Доказательством такого вывода может служить и полученное этим методом чрезвычайно высокое содержание этих центров. Что касается области pH 2,8 – 7,0, то обращает на себя внимание тот факт, что хотя при pH 4,0 – 6,0, центры при потенциометрическом титровании все же также проявляются, но показывают чрезвычайно низкое содержание и даже отсутствие центра для pK_a 5,7, проявившего высокое содержание методом углов смачивания.

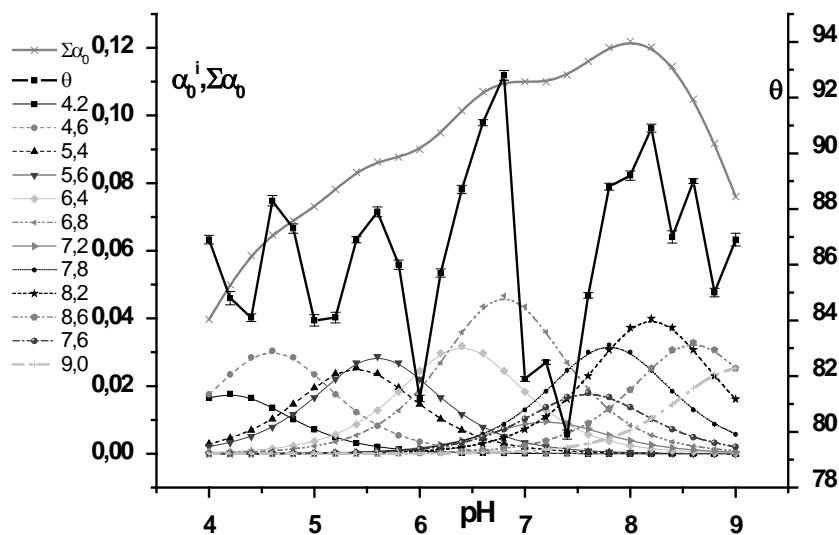


Рис. 50. Зависимости θ , α_0^i и $\Sigma\alpha_0^i$ на корунде от pH раствора.

На рис. 50 представлены результаты аналогичного расчета для Al_2O_3 расчёта α_0^i для каждой индивидуальной точки нулевого заряда и суммарного относительного содержания незаряженных центров ($\Sigma\alpha_0^i$) в сравнении с

зависимостью $\theta = f(pH)$ для системы $HCl - H_2O - KOH$. Видно, что кривая суммарного содержания нейтрально заряженных центров хорошо согласуется с зависимостью $\theta = f(pH)$.

На рис. 51 приведены для сравнения зависимость интегрального заряда поверхности ($5 \cdot \sum_i (\alpha_-^i - \alpha_+^i)$), рассчитанного по зависимости угла смачивания от pH раствора, и данные адсорбции H^+ и OH^- ионов ($\Gamma_{OH-H} = f(pH)$), полученные по потенциометрическому титрованию. Коэффициент 5 был взят для перевода относительной величины α в реальное содержание OH^- -групп на поверхности корунда, который соответствует усреднённому содержанию активных центров на 1 см^2 поверхности по литературным данным [71].

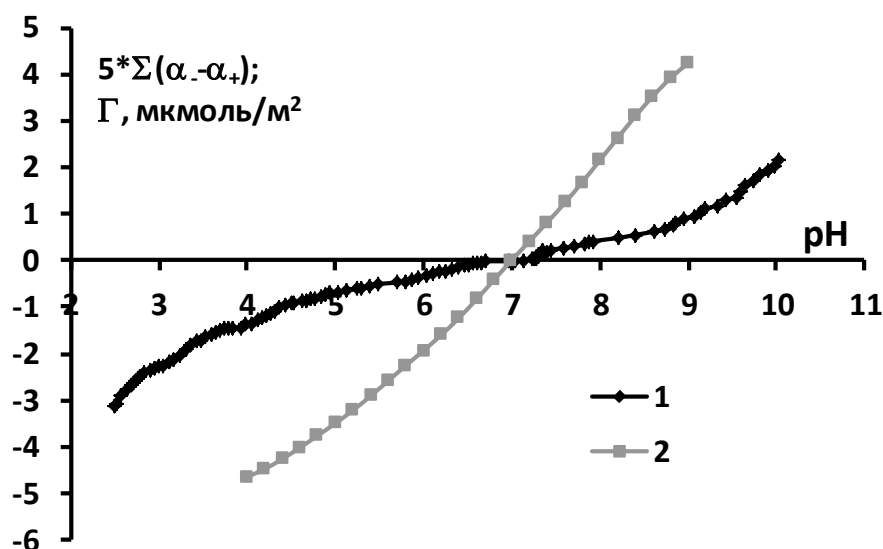


Рис. 51. 1 – зависимость $\Gamma_{OH-H} = f(pH)$; 2 – зависимость $5 \cdot \sum_i (\alpha_-^i - \alpha_+^i)$ для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Как видно из рис. 51, две кривые пересекаются в ТНЗ, однако, зависимости сильно различаются друг от друга. Кривая $\Gamma_{OH-H} = f(pH)$ в области точки нулевого заряда начинает сильно приближаться к оси x , в отличие от кривой $5 \cdot \sum_i (\alpha_-^i - \alpha_+^i)$.

Если взглянуть на рис. 50, то можно видеть, что в области pH 4,5 до 7,5 активные центры «перекрываются», т.е. реакции (26) и (27), протекающие одновременно, начинают влиять друг на друга (нивелируют результат

титрования). Поэтому происходит снижение адсорбции в области ТНЗ, а при $pH < 4$ и $pH > 8$ её резкое увеличение. Как обсуждалось ранее, резкое увеличение Γ_{OH-H} является результатом титрования сложной по содержанию активных центров поверхности.

На рис. 52 представлено сравнение данных по расчётам констант диссоциации (pK_a), полученных по результатам потенциометрического титрования (Γ) и по измерению углов смачивания (θ).

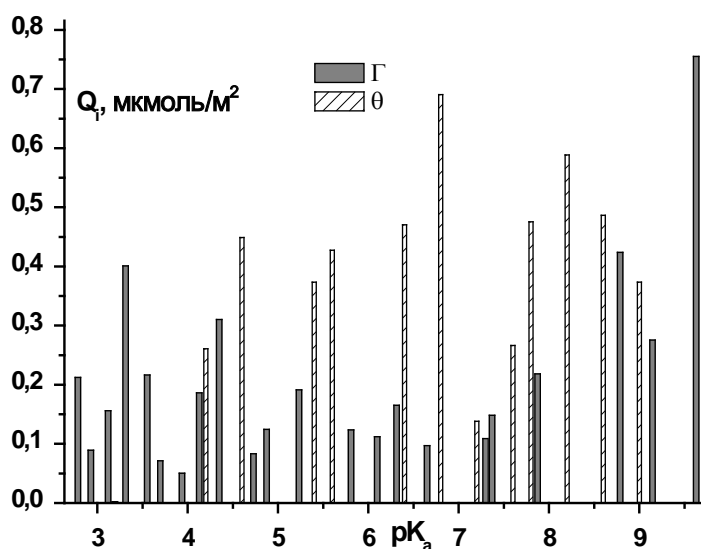


Рис. 52. Содержание кислотно-основных центров на поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с различным pK_a по потенциометрическому титрованию (Γ) и по данным расчёта на основе зависимостей $\theta = f(pH)(\theta)$.

Из рис. 52 видно, что, как и для кварца, значения pK_a по данным потенциометрии и смачивания имеют близкие значения или совпадают. Однако концентрация активных центров на поверхности (Q_i) резко отличается для двух методов, что особенно проявляется в области ТНЗ при $pK_a = 7,0$. По потенциометрическому титрованию Q_i равно нулю или имеет маленькие значения, но по углам смачивания видно резкое увеличение концентрации центров. В сильно кислой и щелочной областях при титровании можно наблюдать резкое увеличение Q_i , что, по-видимому, как и для кварца, связано с растворимостью корунда.

Теперь приведём данные по расчётам кислотно-основных характеристик по зависимостям $\theta = f(pH)$ для системы $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH}$ на корунде (рис. 53 – 55). Как видно из рисунков, все приведенные зависимости доказывают обоснованность проведенных расчетов.

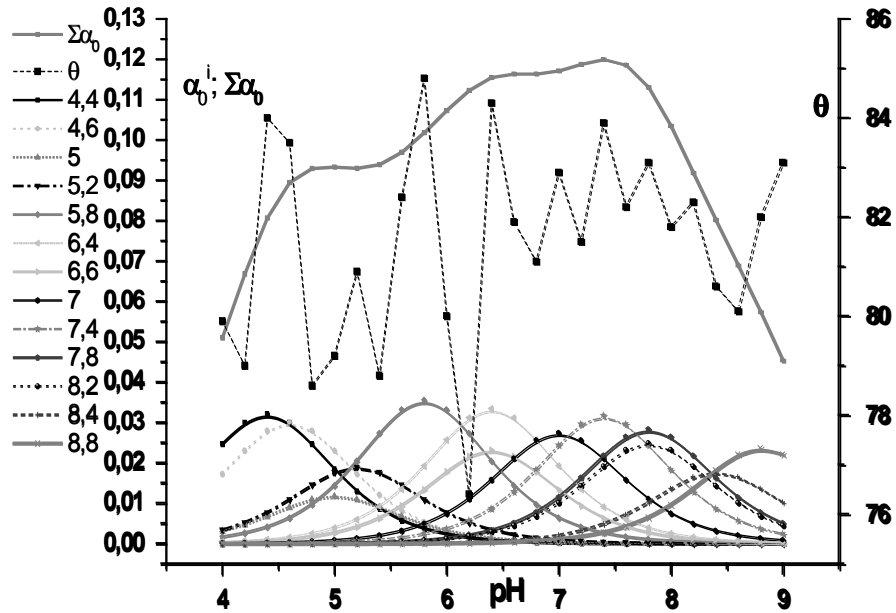


Рис. 53. Зависимости θ , α_0^i и $\sum_i \alpha_0^i$ на корунде от pH раствора $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH}$.

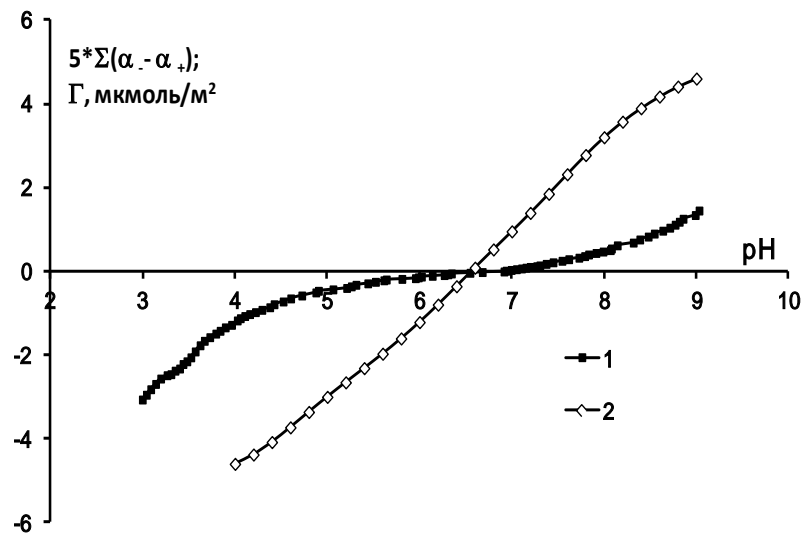


Рис. 54. 1 – зависимость $\Gamma_{\text{OH-H}} = f(pH)$; 2 – зависимость $5 \cdot \sum_i (\alpha_-^i - \alpha_+^i)$ для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

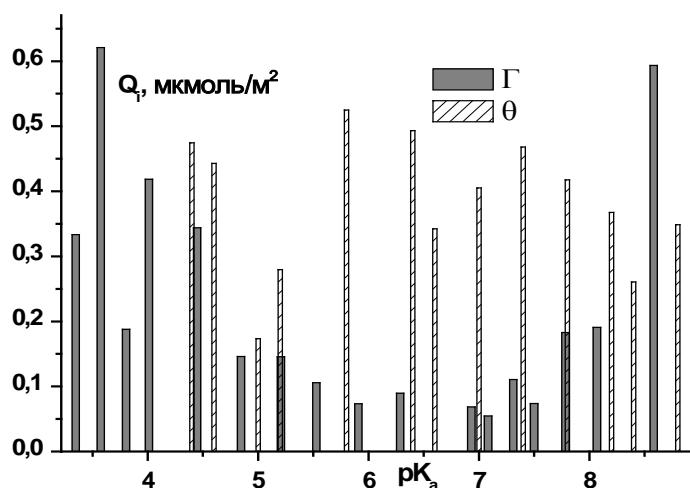


Рис. 55. Содержание кислотно-основных центров на поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ для раствора $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH}$ по потенциометрическому титрованию (Γ) и по данным расчёта на основе зависимостей $\theta = f(pH)(\theta)$.

Интересно сравнить данные расчётов констант диссоциации для систем $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH}$ и $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH}$ (рис. 56). Из рисунка видно, что для двух систем происходит совпадение только при следующих значениях pK_a : 4,5; 6,5; 7,9; 8,2. В большинстве своём, значение констант диссоциации различаются, как и концентрация активных центров на поверхности, что связано с разным влиянием нитрат и хлорид ионов на кислотно-основные

характеристики поверхности корунда.

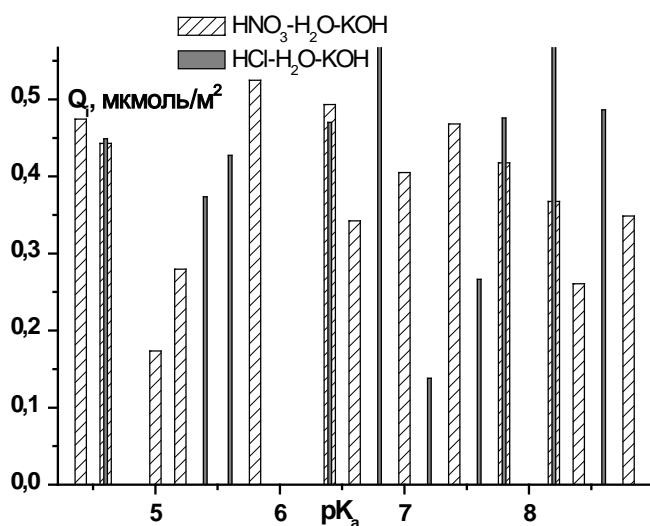


Рис. 56. Содержание кислотно-основных центров с различным pK_a на поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ для растворов $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH}$ и $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH}$ по данным расчёта на основе зависимостей $\theta = f(pH)$.

Также обращает на себя внимание тот факт, что для системы $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH}$

количество центров больше, чем для $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH}$. Это также свидетельствует о различном влиянии ионов на поверхность оксида алюминия.

Такие же расчёты были проведены для трёх образцов марганцево-цинковой феррошпинели: свежая пластина плавленого кварца со слоем $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ (1 серия), эта же пластина со второй реакцией соосаждения феррошпинели (2 серия), новая пластинка со слоем $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ (3 серия). При этом все расчёты проводились для системы $HCl - H_2O - KOH$ (рис. 57 – 59).

Интересно отметить, что и для этого случая измерение зависимости углов смачивания от pH раствора и расчеты по ним дают разумные и согласующиеся результаты.

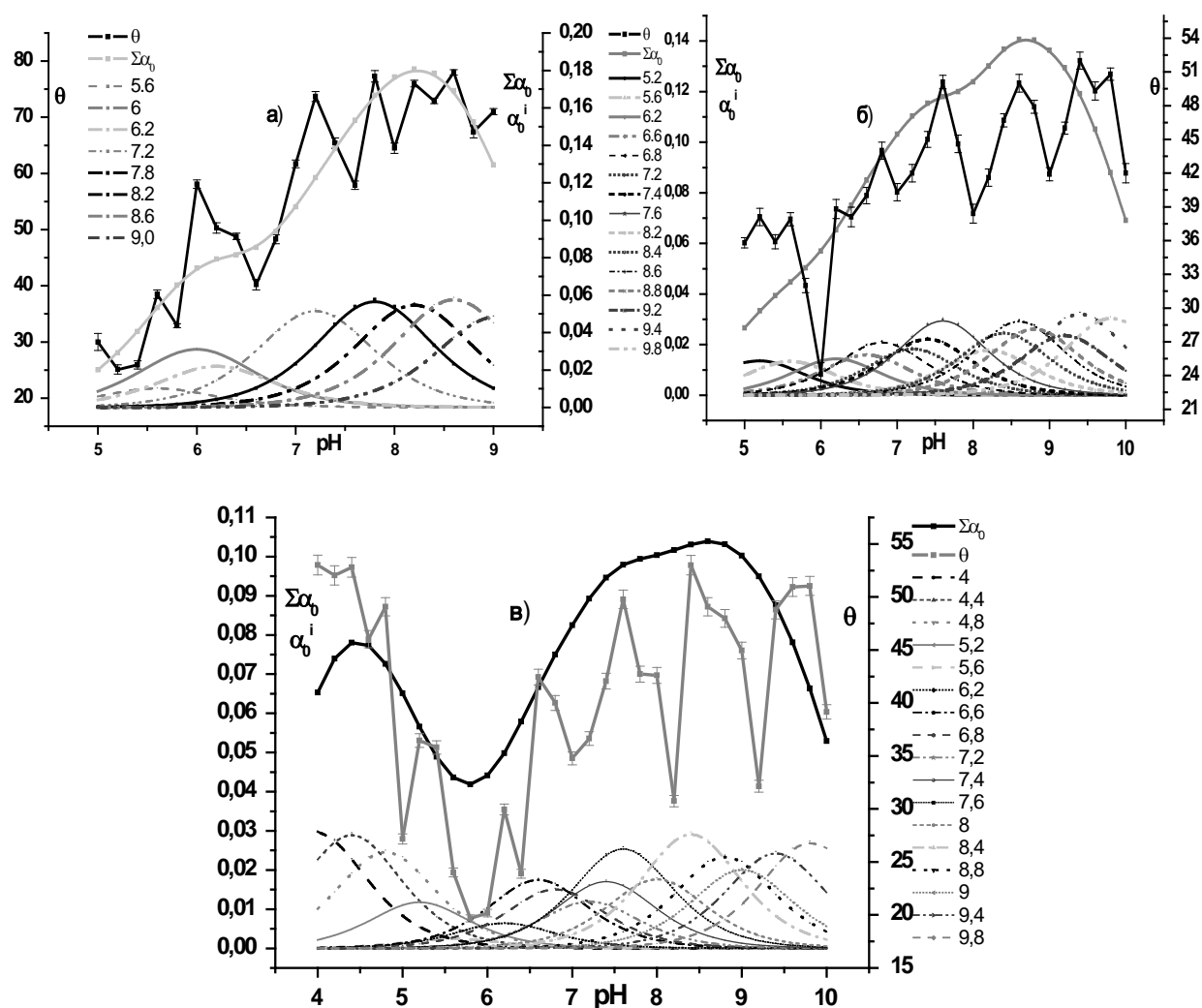


Рис. 56. Зависимости θ , α_0^i и $\sum_i \alpha_0^i$ на феррошпинели от pH раствора. а) 1 серия, б) 2 серия, в) 3 серия.

Рис. 57, на котором приведено сравнение данных потенциометрии для порошка чистой феррошпинели $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ с результатами, полученными по углам смачивания для трех образцов синтеза шпинели на пластинках плавленного кварца, позволяет сделать вывод, что, несмотря на некоторое расхождение результатов, синтез прошел достаточно успешно. Точки нулевого заряда для трех образцов практически согласуются с ТНЗ чистой шпинели по данным потенциометрического титрования.

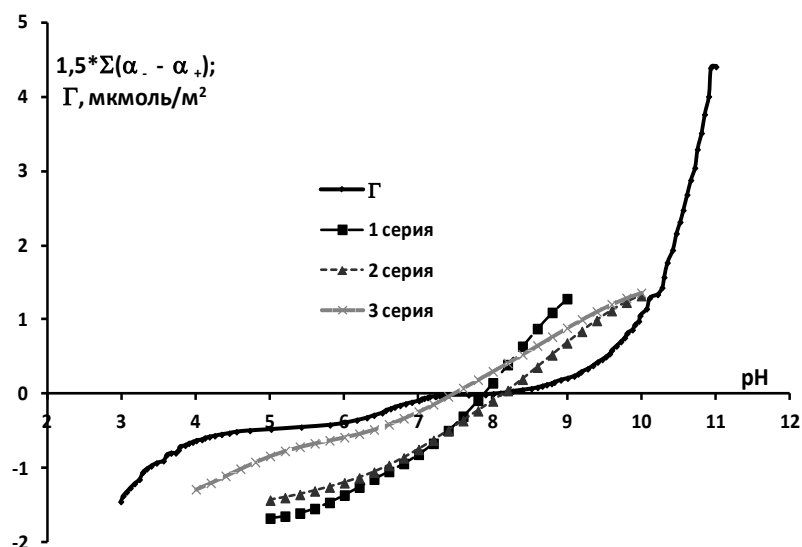


Рис. 57. Зависимости $\Gamma_{OH-H} = f(pH)$ (Γ); $1,5 \cdot \sum_i (\alpha_-^i - \alpha_+^i)$ (1, 2 и 3 серии) для $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$. Для перевода относительных величин в абсолютные использовался коэффициент 1,5.

Как видно из рис. 58, некоторые значения pK_a по данным потенциометрии и смачивания имеют близкие значения или совпадают. Однако, концентрация активных центров на поверхности (Q_i) и в этом случае резко отличается для двух методов. В сильно щелочной области можно наблюдать резкое увеличение концентрации активных центров, что, по-видимому, связано с растворимостью феррошпинели. По данным потенциометрии в области ТНЗ концентрация активных центров близка к нулю. В то время как по расчётам из зависимостей $\theta = f(pH)$ концентрация центра имеет не нулевые значения для всех трёх серий.

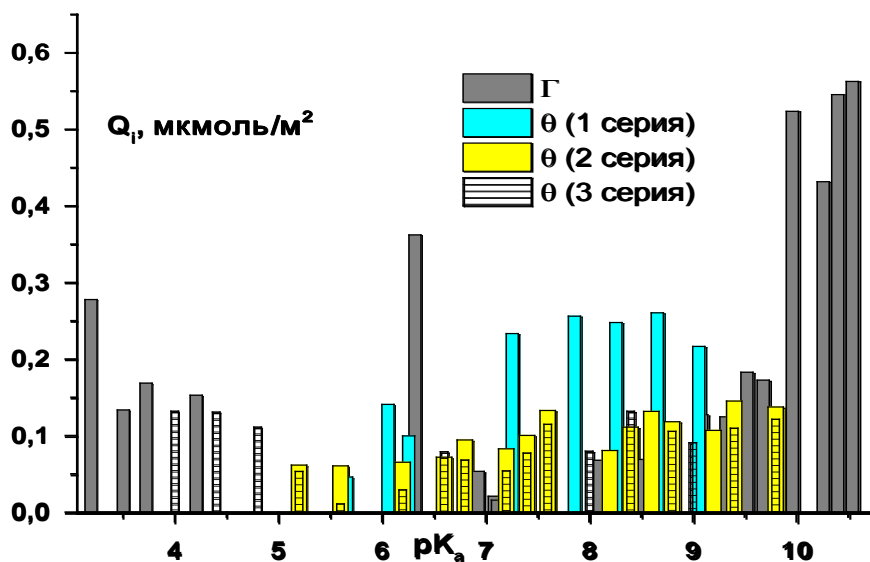


Рис. 58. Содержание кислотно-основных центров с различным pK_a на поверхности $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ по потенциметрическому титрованию (Γ) и по данным расчёта на основе зависимостей $\theta = f(pH)(\theta)$ для трех изученных образцов синтеза шпинели на пластинках плавленого кварца.

Продемонстрированные результаты показывают, что потенциметрическое титрование может быть использовано только для получения значения констант диссоциации поверхностных групп. Но для расчёта заряда поверхности и концентрации активных центров разумный результат дают расчеты по зависимости $\theta = f(pH)$, поскольку именно зависимость угла смачивания от pH и состава раствора лучше всего отражает изменение состояния границы жидкость – твёрдое тело. При этом твёрдое тело играет существенную роль в поверхностных явлениях.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что существование на поверхности твердых тел ряда кислотно-основных центров действительно является причиной полиэкстремальной зависимости угла смачивания от концентрации потенциалопределяющих ионов (для оксидов – от pH раствора). Однако следует учесть, что этот фактор не является единственным, поскольку на саму величину угла смачивания влияет также ряд факторов, связанных с особенностью состояния границы твердое тело – раствор.

Как известно [77], механохимия изучает влияние механических воздействий на химические и физико-химические превращения. Процесс смачивания поверхности твердых тел растворами, взаимодействующими с ней, в некотором роде можно рассматривать как обратный. Если механическое воздействие на твердое тело способно влиять на протекание реакций на его поверхности, естественно предположить, что и протекание таких реакций не может быть безразличным для механического состояния поверхностного слоя твердого тела, в частности способно изменять его поверхностное натяжение. Об этом, в частности, упоминал еще Гохштейн [48]. По-видимому, именно этот фактор и является основной причиной резкого изменения углов смачивания при изменении pH . Отличие многих процессов на поверхности твердых тел от таковых для жидкости связано, как показано в [77], с анизотропией твердых тел и связанной с ней анизотропией химического потенциала в поверхностных слоях.

Диффузия в идеально упругом теле невозможна, и, значит, не существует механизма выравнивания химических потенциалов. Таким образом, именно наличие неподвижных компонентов создает основу для возникновения специфических механохимических эффектов в твердых телах.

Из всего вышесказанного, наиболее существенным фактором, определяющим полиэкстремальность (спектроподобность) зависимостей $\theta = f(pH)$ для твердых тел оксидной природы, можно считать влияние химических реакций на поверхности (диссоциации поверхностных групп, адсорбции из раствора и ионного обмена) на механическое состояние поверхностного слоя твердого тела, способное, в частности, изменять его поверхностное натяжение. Обнаруженное ранее влияние твердости подложки на зависимость угла смачивания твердых тел оксидной природы от pH раствора [37] является косвенным подтверждением важности этого фактора. Зависимости $\theta = f(pH)$ являются характеристическими для данного твердого тела и могут рассматриваться как своеобразные спектры

энергетического состояния его поверхности в изучаемых растворах (в рассматриваемой области pH).

IV.5 Адсорбция

В данном разделе приводятся результаты исследования применения марганцево-цинковой феррошпинели состава $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ и сорбентов на её основе в качестве промышленных образцов для очистки воды от ионов тяжёлых металлов: медь (II), свинец (II), хром (III). Помимо этих образцов были впервые использованы композитные сорбенты на основе феррошпинели и сельскохозяйственных отходов (шелухи риса и стеблей яровой пшеницы).

IV.5.1 Адсорбция ионов меди (II)

Исследование адсорбции ионов Cu^{2+} проводилось на четырёх образцах марганцево-цинковой феррошпинели: чистая феррошпинель (образец «basic»); феррошпинель, модифицированная ионами цинка (образец «Zn»); композитный сорбент на основе феррошпинели и пиролизного композита из яровой пшеницы (образец «сорбент-1»); композитный сорбент на основе феррошпинели и пиролизного композита из рисовой шелухи (образец «сорбент-2»).

Полученные результаты показали, что процесс адсорбции ионов тяжёлых металлов на поверхности марганцево-цинковой феррошпинели носит сложный характер. Одним из обнаруженных механизмов сорбции является изоморфное замещение ионов феррошпинели на ионы тяжёлых металлов из раствора. Поэтому, раствор после адсорбции исследовался на сорбируемые и десорбируемые с поверхности $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ ионы. Расчёт проводился по следующей формуле:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_f) \cdot V \cdot 1000}{m \cdot S_0} \quad (30)$$

где Γ - адсорбция (мкмоль/м²); C_0 и C_f - начальная и конечная концентрация ионов в растворе (моль/л); V - объём колбы (л); m - масса навески (г); S_0 - удельная поверхность (м²/г).

При этом величина Γ в случае адсорбции является положительной величиной, а в случае выделения в раствор – отрицательной величиной.

На рис. 59 представлены результаты адсорбции ионов меди (II) для четырёх образцов феррошпинели.

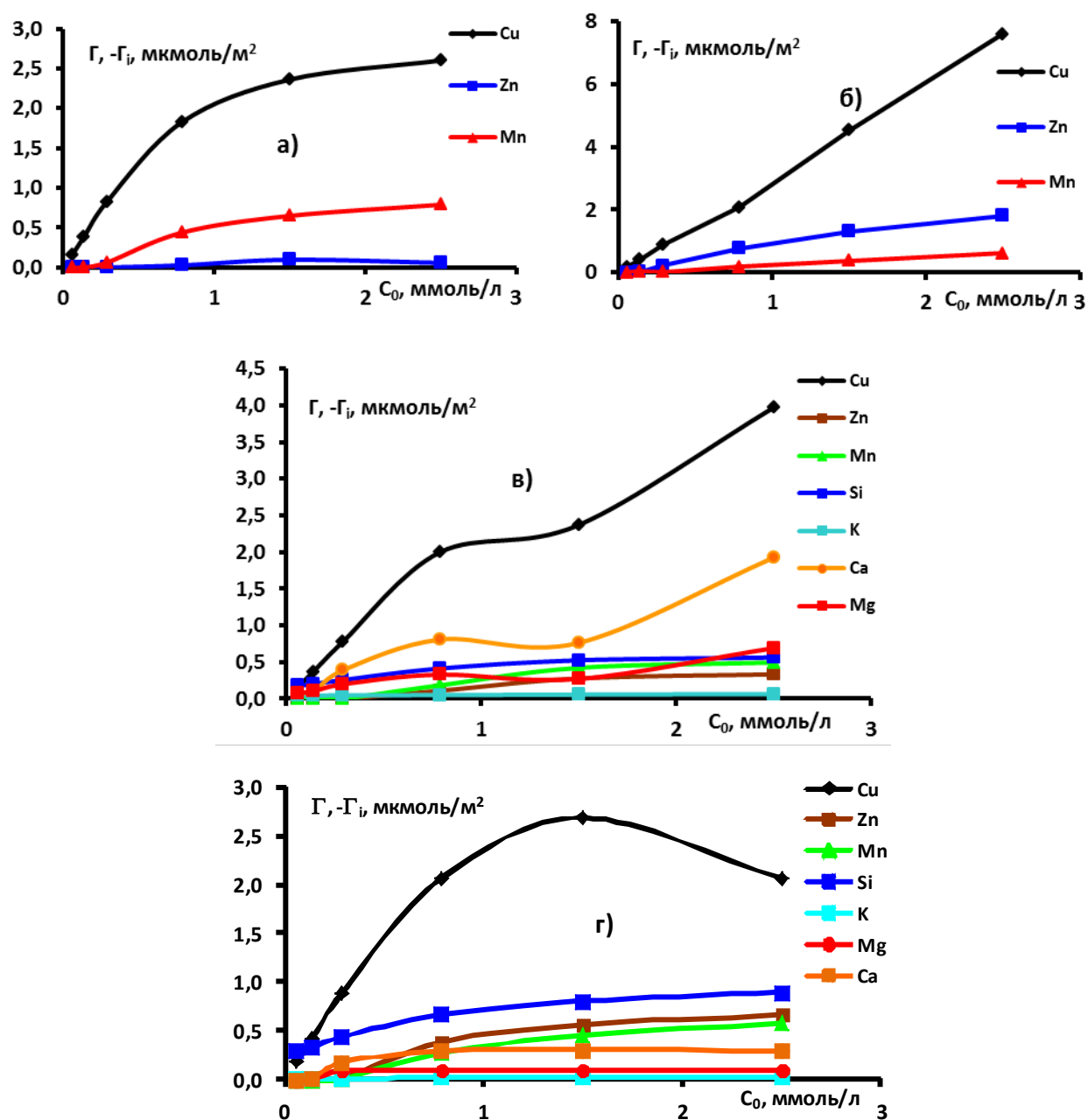


Рис. 59. Кривые адсорбции ионов Cu^{2+} и выделения в раствор компонентов сорбентов. а) «basic»; б) «Zn»; в) «сорбент-1»; г) «сорбент-2». C_0 – начальная концентрация ионов меди (II).

Из рис. 59 видно, что помимо адсорбции ионов меди (II) в раствор выделяются ионы цинка и марганца. Причём выделение Zn^{2+} и Mn^{2+} намного меньше величины адсорбции Cu^{2+} . Стоит отметить, что для всех образцов при малой концентрации меди в раствор практически не выделяются марганец и цинк. Для образцов «сорбент-1» и «сорбент-2» можно наблюдать выделение таких элементов, как кальций, магний, калий, кремний. Нужно отметить, что выделение этих элементов в таких количествах в раствор в случае питьевой и сточной воды не представляет опасности как для организма, так и для окружающей среды.

Судя по обнаруженным результатам, одним из механизмов адсорбции на $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ является изоморфное замещение. Действительно, координационные числа меди, цинка и марганца одинаковые (4 и 6), а также близки по значению ионные радиусы ($0,80\text{Å}$ – Cu^{2+} ; $0,83\text{Å}$ – Zn^{2+} ; $0,91\text{Å}$ – Mn^{2+}). В ходе исследования не были обнаружены ионы Fe^{3+} , по-видимому, потому, что они не изоморфны ионам меди.

Для образцов «basic» и «сорбент-1» выделение марганца превышает таковое цинка, что связано, по-видимому, с количеством ионов Mn^{2+} и Zn^{2+} в составе нано феррита. Из формулы марганцево-цинковой феррошпинели видно, что количество марганца больше, чем количество цинка. Вследствие этого, ионы марганца в большей степени выходят на поверхность феррошпинели. Для образца «сорбент-2» выделение цинка несколько больше выделения марганца. Для образца «Zn» можно наблюдать значительное увеличение выделения цинка по сравнению с марганцем, т.к. в конце синтеза в систему вносится добавочное количество Zn^{2+} . В результате этого в поверхностном слое образуется феррошпинель несколько другого состава: $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, где $x > 0,3$. Поэтому сначала ионы меди в большей степени замещают ионы цинка, чем марганца. Глядя на изотермы адсорбции, можно увидеть, что сорбция меди превышает выделение марганца и цинка для всех четырёх образцов. Этот факт говорит о том, что помимо изоморфного замещения есть ещё другие механизмы адсорбции. По нашему мнению

можно выделить ещё два механизма. Во-первых, достраивание кристаллической решётки за счёт уже адсорбированных ионов меди (II), т.е. специфическая адсорбция во внутреннюю обкладку двойного электрического слоя (ДЭС). Во-вторых, поскольку данная феррошпинель является соединением периодического состава, т.е. бертоллидом, а медь изоморфна марганцу и цинку, то происходит встраивание ионов Cu^{2+} в вакансии кристаллической решётки нано феррита.

Для образцов «сорбент-1» и «сорбент-2» кроме механизмов, описанных выше, в данных образцах начинает влиять сложный состав сорбента, представляющий смесь веществ. Как указывалось в разделе «Объекты исследования», основными фазами пиролизного композита, полученного из яровой пшеницы, являются SiO_2 и $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. Эти соединения могут также влиять на процесс адсорбции ионов меди (II). Из рис. 59в) видно, что кривые выделения магния и кальция по виду похожи на изотерму адсорбции меди. Вероятно, ионы Cu^{2+} начинают взаимодействовать с метасиликатом кальция-магния. В результате в поверхностном слое образуются силикаты различного состава. При этом выделение кальция превышает выделение магния, цинка и марганца. Скорее всего, он более активно замещается ионами меди, хотя ионные радиусы магния и меди более близки по величине ($0,80\text{\AA}$ – Cu^{2+} ; $0,78\text{\AA}$ – Mg^{2+} ; $1,06\text{\AA}$ – Ca^{2+}).

Для образца «сорбент-2» основными фазами являются SiO_2 и KAlSi_3O_8 . Но в ходе исследования не были обнаружены ионы Al^{3+} . Зато было обнаружено выделение ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . При малых концентрациях ионный обмен меди на кальций и магний превалирует. Однако при больших концентрациях изотермы выделения кальция и магния выходят на плато, причём выделение ионов кальция и магния меньше выделения цинка и марганца. По-видимому, достигнут предел емкости ионного обмена пиролизного композита, но изоморфное замещение продолжает влиять на процесс адсорбции. Как для образца «рис», так и для образца «яровая» выделение ионов кальция больше выделения ионов магния.

Из рис. 59в) и з) можно видеть, что выделение ионов калия не зависит от концентрации ионов меди. По всей видимости, калий вымывается водой из своих солей и не участвует в процессе адсорбции, но предоставляет ионам меди (II) вакансии. Интересно отметить, что для образцов «сорбент-1» и «сорбент-2» можно наблюдать выделение кремния, которое превышает выделение других ионов. Данный факт можно объяснить сложным составом композитного адсорбента и сложным взаимодействием меди с его компонентами. Видимо, ионы Cu^{2+} , вследствие небольшого ионного радиуса способны проникать глубоко в приповерхностный слой фазы, замещая при этом кремний. При этом кремний, попадая в раствор, возможно, образует гидроксо-комплексы.

На рис. 60 представлены результаты адсорбции ионов Cu^{2+} на четырёх различных образцах марганцево-цинковой феррошпинели. Надо отметить, что в области малых концентраций все четыре образца практически одинаково очищают воду от ионов меди (II). По данным атомного эмиссионного анализа, в этой области концентрация ионов Cu^{2+} после адсорбции C_f лежала ниже ПДК. В области концентрированных растворов кривые расходятся сильнее. Наилучший результат показал образец «Zn». Его изотерма адсорбции не выходит на плато и в изученном интервале концентраций ионов меди достигает величины 8 мкмоль/м^2 .

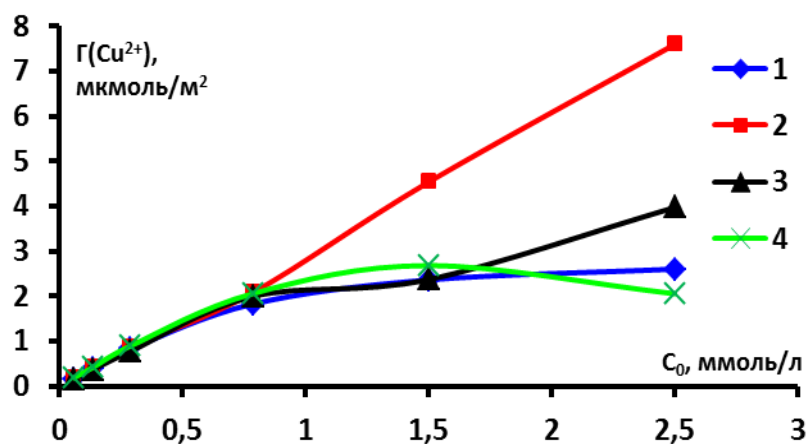


Рис. 60. Адсорбция ионов меди (II) на образцах: 1 - «basic»; 2 - «Zn»; 3 - «сорбент-1»; 4 - «сорбент-2».

Как говорилось ранее, это связано, по-видимому, с изоморфным замещением избыточных ионов цинка в поверхностном слое. Образцы «basic», «сорбент-1» и «сорбент-2» при концентрациях 0,8 и 1,5 ммоль/л показали примерно одинаковые результаты. Однако для самого концентрированного раствора лучший результат показал образец «сорбент-1», а образец «сорбент-2» показал снижение адсорбции. Данный факт в настоящее время объяснить сложно, но, скорее всего, увеличение адсорбции для образца «сорбент-1» связано с дополнительным ионным обменом на ионы кальция и магния и образование смешанных силикатов. В образце «сорбент-2» не было обнаружено с помощью рентгенофазового анализа таких соединений, в результате чего помимо изоморфного замещения не было значительных реакций ионного обмена, которые могли способствовать увеличению адсорбции. Также стоит отметить интересный ход изотермы адсорбции для образца «сорбент-1». В интервале концентраций от 0,07 до 0,8 и от 1,5 до ммоль/л можно наблюдать зависимость от концентрации. В интервале от 0,8 до 1,5 ммоль/л наблюдается плато. Такое поведение кривой связано, по-видимому, с различными механизмами адсорбции. Данный факт подтверждает высказанные ранее предположения о протекании на образце «сорбент-1» нескольких механизмов: изоморфное замещение, встраивание в вакансии кристаллической решётки, специфическая адсорбция во внутреннюю обкладку ДЭС и ионный обмен.

Обычно принято рассматривать адсорбцию как процесс, протекающий только на поверхности [53], т.е. твердая фаза рассматривается только как объект для сорбции без учета ее химического состава и свойств. Химическая составляющая этого процесса, как правило, не рассматривается и не обсуждается. Однако приведенные данные показывают, что адсорбция может протекать не только на поверхности, но и в приповерхностном слое самой фазы адсорбента. При этом процесс сорбции имеет множество механизмов, движущей силой которых являются разнообразные физико-химические и химические процессы, сопровождающие взаимодействие сорбата и сорбента.

Интересно сравнить результаты адсорбции меди на трёх образцами марганцево-цинковой феррошпинели с литературными данными. В [56] в качестве оценки эффективности сорбента был предложен коэффициент K_d

$$K_d = \frac{(C_0 - C_f) \cdot V}{C_f \cdot m} \quad (31)$$

где C_0 и C_f - концентрация до и после адсорбции в ммоль/л, V – объем пробы в мл, m – масса сорбента в граммах (г).

По нашему мнению данная величина не является удачной для оценки адсорбции. Значимее являются такие величины, как начальная концентрация (C_0), конечная концентрация (C_f) и адсорбция (Γ), поскольку у сорбента может быть большое значение K_d , но при этом разница между C_0 и C_f может оказаться незначительной, так же, как и величина Γ .

Данные по адсорбции меди представлены в табл. 16.

Из таблицы видно, что все четыре образца марганцево-цинковой феррошпинели для разбавленных растворов показали очень хорошие результаты по сравнению с приведенными в [56,78] сорбентами. Для образцов «basic», «сорбент-1» и «Zn» концентрация C_f для трёх самых разбавленных растворов, для образца «рис» концентрация C_f для одного самого разбавленного раствора, лежит ниже указанных в таблице величин по данным [56,78]. Эта величина ниже, чем для образцов Fe_3O_4 и, возможно, для Fe_3O_4 +МВА. По всей видимости, концентрация ионов меди (II) после адсорбции (C_f) лежит ниже уровня ПДК.

Табл. 16. Данные по адсорбции ионов меди (II).

Сорбент	m г	V мл	C_0 мМ	C_f мМ	Γ мг/г	Ссылка
Клиноптилолит (с магнитными добавками)	2	1000	0,315		14	[78]
чистый Fe_3O_4	0,0001	10	0,008	0,0075	3,2	[56]
Fe_3O_4 +МВА*	0,0001	10	0,008	0,0015	41,3	[56]

образец «basic»	0,1	50	0,0598 0,1384 0,29 0,7868 1,5 2,5	<0,0047 <0,0047 <0,0047 0,1574 0,6845 1,6051	1,7 4,2 9,0 20,0 25,8 28,4	наши данные
образец «Zn»	0,1	50	0,0598 0,1384 0,29 0,7868 1,5 2,5	<0,0047 <0,0047 <0,0047 0,1133 0,0236 0,0393	1,7 4,2 9,0 21,4 46,7 78,2	наши данные
образец «сорбент-1»	0,1	50	0,0598 0,1384 0,29 0,7868 1,5 2,5	<0,00032 <0,00032 <0,00032 0,0456 0,6232 1,0229	1,9 4,4 9,1 23,5 27,9 46,7	наши данные
образец «сорбент-2»	0,1	50	0,0598 0,1384 0,29 0,7868 1,5 2,5	<1,6*10 ⁻⁴ 0,0023 0,0024 0,1281 0,6405 1,8412	1,9 4,3 9,1 20,9 27,3 20,9	наши данные

*- 4-меркаптобутановая кислота

Данные по адсорбции меди показали, что феррошпинель состава $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ сама по себе является хорошим адсорбентом. Для очистки воды при малых концентрациях лучше использовать образцы «яровая» и «рис», т.к. данные сорбенты отличаются небольшой себестоимостью. При больших концентрациях меди лучше использовать образец «Zn». Однако, образец «сорбент-1» также может подойти для этой цели в силу меньшей себестоимости.

IV.5.2 Адсорбция ионов свинца (II)

Исследование адсорбции ионов Pb^{2+} проводилось на тех же четырёх образцах, что и адсорбция ионов Cu^{2+} . Для ионов свинца, как и для ионов меди, характерны те же самые механизмы сорбции: изоморфное замещение, встраивание в вакансии кристаллической решётки, специфическая адсорбция во внутреннюю обкладку ДЭС и ионный обмен.

На рис. 61 представлены результаты адсорбции свинца на четырёх различных образцах феррошпинели.

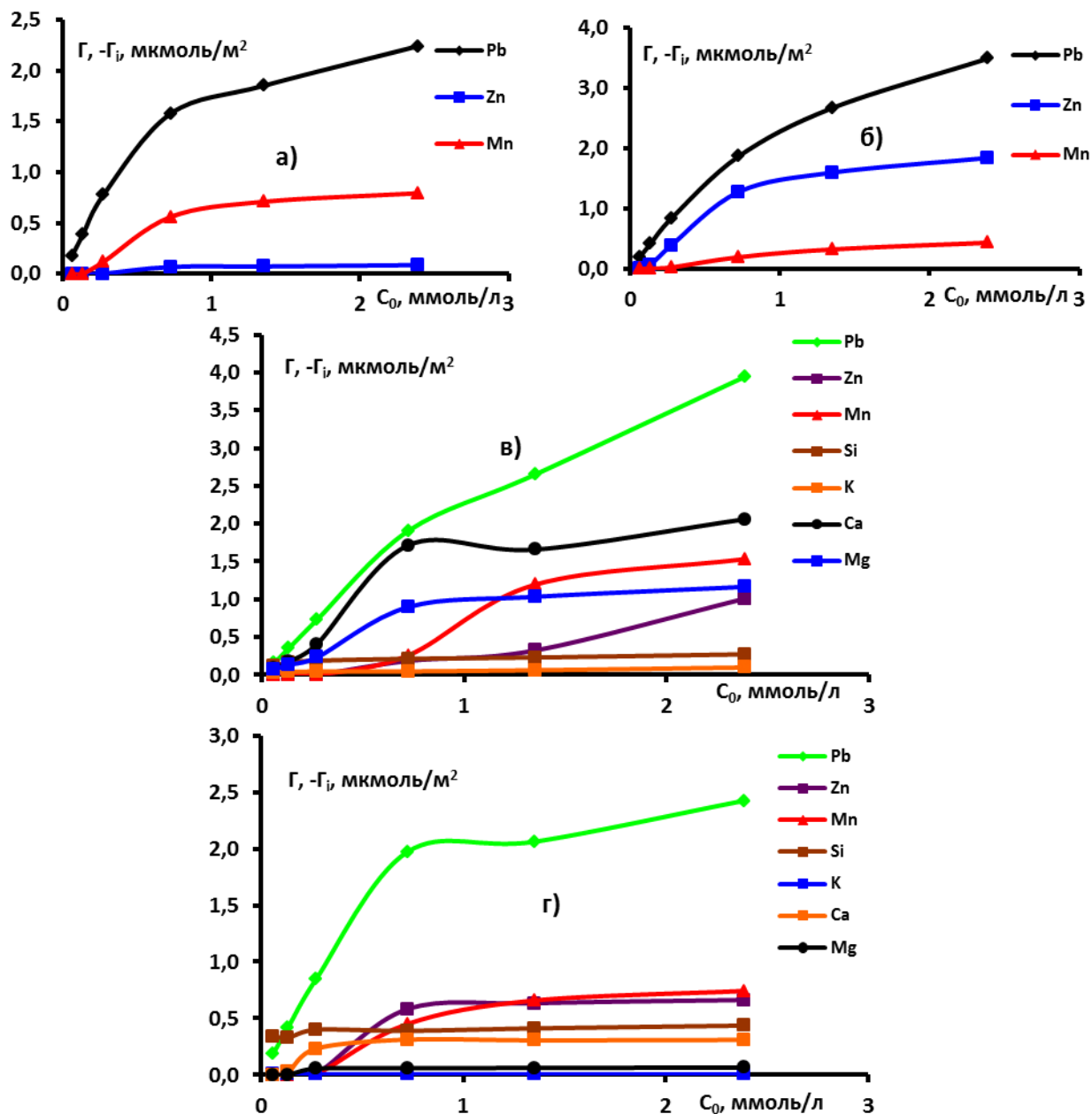


Рис. 61. Кривые адсорбции ионов Pb^{2+} и выделение компонентов сорбентов. а) «basic»; б) «Zn»; в) «сорбент-1». г) «сорбент-2». C_0 – начальная концентрация ионов свинца (II).

Как и в случае с медью, при малых концентрациях наблюдается практически полное удаление ионов свинца (II) без выделения ионов марганца (II) и цинка. Для образцов «basic» и «сорбент-1» можно наблюдать, что выделение марганца превышает выделение цинка. Для образца «рис» изотермы выделения марганца и цинка практически совпадают, что связано со сложным строением и составом сорбента. Для образца «Zn» концентрация

ионов Zn^{2+} больше концентрации Mn^{2+} в растворе. Для образца «сорбент-1» происходит также замещение ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , что связано с обменом этих ионов на Pb^{2+} в метасиликате кальция – магния (как и в случае с медью). В области малых концентраций кривая выделения кальция близко подходит к изотерме адсорбции свинца. По-видимому, кальций замещается более активно, нежели магний, т.к. ионные радиусы кальция и свинца имеют близкие значения ($1,32\text{\AA}$ – Pb^{2+} ; $1,06\text{\AA}$ – Ca^{2+} ; $0,78\text{\AA}$ – Mg^{2+}). При этом концентрация кальция превышает концентрацию марганца и цинка. Значит, при малых концентрациях замещение ионов кальция на свинец является основным механизмом адсорбции. При концентрации $\sim 0,7$ мМ кривая адсорбции свинца имеет перегиб, что, по-видимому, свидетельствует о завершении процесса ионного обмена, но продолжении действия механизма изоморфного замещения ионов Mn^{2+} и Zn^{2+} . В пользу этого вывода говорит ход кривых выделения марганца и цинка (рис. 61в): до 0,7 мМ концентрация марганца и цинка имеет очень маленькие значения и после 0,7 мМ концентрация этих ионов резко начинает увеличиваться.

Как и в случае с медью, для образца «сорбент-2» в ходе исследования не были обнаружены ионы Al^{3+} . Но наблюдается выделение ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . При малых концентрациях ионный обмен свинца на кальций и магний превалирует. Однако при больших концентрациях изотермы выделения кальция и магния выходят на плато, причём концентрация ионов кальция и магния меньше концентрации цинка и марганца. Это свидетельствует о завершении процесса ионного обмена, но продолжении изоморфного замещения и процесса адсорбции. Как для образца «сорбент-2», так и для образца «сорбент-1» выделение ионов кальция больше выделения ионов магния.

Выделение ионов калия и в этом случае практически не зависит от начальной концентрации Pb^{2+} как для образца «сорбент-1», так и для образца «сорбент-2». Как говорилось ранее, скорее всего, калий вымывается водой из своих солей и не влияет на процесс адсорбции, но предоставляет вакансии в

кристаллической решётке. Интересно отметить, что концентрация кремния в растворе для образцов «сорбент-1» и «сорбент-2» в случае адсорбции ионов меди (II) примерно в 1,5 – 2 раза превышает концентрацию кремния в случае адсорбции ионов свинца (II). Данный факт находится в прямой зависимости от ионного радиуса меди и свинца. Поскольку медь имеет меньший атомный радиус, то она способна глубже проникать в приповерхностный слой адсорбента, замещая при этом большее количество кремния.

Теперь сравним результаты адсорбции свинца на четырёх различных образцах марганцево-цинковой феррошпинели (рис. 62).

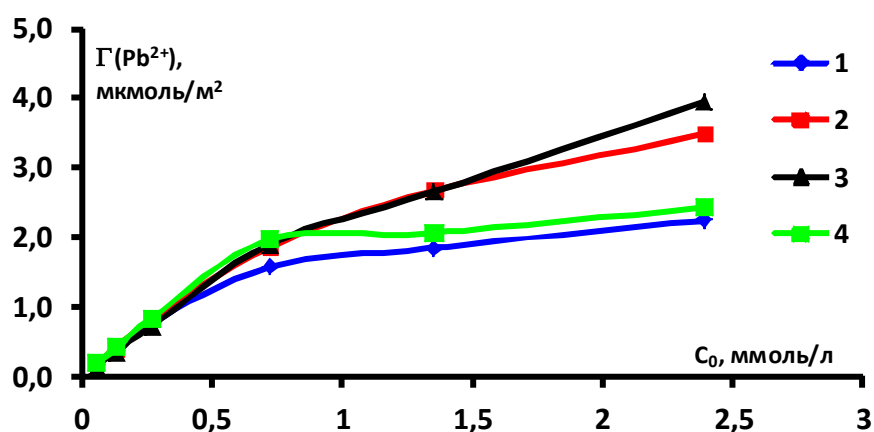


Рис. 62. Адсорбция ионов свинца (II) на образцах: 1 - «basic»; 2 - «Zn»; 3 - «сорбент-1»; 4 - «сорбент-2».

В области малых концентраций адсорбция Pb^{2+} для всех образцов практически одинакова. При этом для чистой феррошпинели («basic») и модифицированной цинком («Zn») только концентрация самого разбавленного раствора после адсорбции C_f согласно эмиссионному анализу лежала ниже уровня ПДК. Для образцов «сорбент-1» и «сорбент-2» концентрация трёх самых разбавленных растворов после адсорбции C_f лежала ниже уровня ПДК. Из рис. 62 видно, что образец «сорбент-2» в области малых концентраций имеет лучшие результаты. В области больших концентраций наилучший результат показал образец «сорбент-1». Кривые адсорбции для образцов «Zn» и «сорбент-1» стремятся к величинам 3,5 и 4 мкмоль/м² соответственно и не выходят на постоянное значение в отличие от

кривых «basic» и «сорбент-2». Также стоит отметить интересный ход изотермы адсорбции для образца «сорбент-2». В интервале концентраций от 0,07 до 0,8 и от 1,5 до ммоль/л можно наблюдать рост кривой. В интервале от 0,8 до 1,5 ммоль/л наблюдается плато. Такое поведение кривой, как уже упоминалось, связано с различными механизмами, протекающими в ходе адсорбции. Как и в случае с медью, данный факт подтверждает высказанные ранее предположения о протекании на образце «яровая» нескольких механизмов: изоморфное замещение, встраивание в вакансии кристаллической решётки, специфическая адсорбция во внутреннюю обкладку ДЭС и ионный обмен.

Сравним результаты адсорбции ионов свинца (II) на наших сорбентах с образцами [56,58,78]. Данные представлены в табл. 17.

Из таблицы следует, что для очистки воды от концентрированных растворов ионов свинца подходит чистый цеолит [58], однако такой раствор необходимо дальше подвергнуть очистке. Если необходимо дочищать воду от свинца, то для этой цели подходит образец $\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{MBA}$. Наши образцы марганцево-цинковой феррошпинели показали достаточно хороший результат. Для образцов «basic» и «Zn» концентрация самого разбавленного раствора C_f лежит ниже величины 10^{-6} мМ. Для образца «сорбент-1» три самые малые концентрации C_f ионов свинца лежат ниже 0,0029 мМ, а для образца «сорбент-2» для трёх самых разбавленных растворов концентрация C_f лежит ниже $4,8 \cdot 10^{-5}$ мМ, т.е., по-видимому, лежит в пределах ПДК. Для более концентрированных растворов все образцы феррошпинели показали высокое поглощение ионов свинца (большие значения Γ), а также большую разницу между C_0 и C_f . При этом лучший результат показал образец «сорбент-1». Из всего сказанного можно сделать вывод, что при малых концентрациях ионов Pb^{2+} для очистки воды лучше подходит образец «сорбент-2» или «яровая». При больших концентрациях ионов свинца (II) лучше всего подходит образец «сорбент-1».

Табл. 17. Данные по адсорбции ионов свинца (II).

Сорбент	m г	V мл	C ₀ мМ	C _f мМ	Г мг/г	Ссылка
клиноптилолит (с магнитными добавками)	0,5	1000	0.193	0.053	58	[78]
чистый цеолит	2	1000	4,66	2,24	251	[58]
магнетизированный цеолит	2	1000	4,66	3,47	123	[58]
чистый Fe ₃ O ₄	0,0001	10	0,0024	0,0014	20,7	[56]
Fe ₃ O ₄ +МВА*	0,0001	10	0,0024	0,00013	47,0	[56]
образец «basic»	0,1	50	0,0613	<10 ⁻⁶	6,3	наши данные
			0,1342	0,00072	13,8	
			0,2722	0,00483	27,7	
			0,724	0,1805	56,2	
			1,3514	0,7143	66,0	
			2,389	1,6168	79,9	
образец «Zn»	0,1	50	0,0613	<10 ⁻⁶	6,3	наши данные
			0,1342	0,0007	13,8	
			0,2722	0,0038	27,8	
			0,724	0,1197	62,5	
			1,3514	0,4875	89,4	
			2,389	1,2548	116,9	
образец «сорбент-1»	0,1	50	0,0613	<0,0029	6,0	наши данные
			0,1342	<0,0029	13,5	
			0,2722	<0,0029	27,9	
			0,724	0,0172	73,1	
			1,3514	0,3697	101,7	
			2,389	0,9267	151,3	
образец «сорбент-2»	0,1	50	0,0613	<4,8*10 ⁻⁵	6,3	наши данные
			0,1342	<4,8*10 ⁻⁵	13,9	
			0,2722	<4,8*10 ⁻⁵	28,0	
			0,724	0,0922	65,4	
			1,3514	0,6902	68,4	
			2,389	1,6120	80,4	

*- 4-меркаптобутановая кислота

Теперь сравним результаты адсорбции по меди и свинцу. Несмотря на то, что ионы имеют одинаковый заряд и близкие значение координационных чисел (для Cu²⁺ к.ч. равны 4 и 6, для Pb²⁺ – 4), у них различные значения ионных радиусов (0,80Å – Cu²⁺, 1,32Å – Pb²⁺), а также различное заполнение электронных оболочек (медь – это d-элемент, свинец – это p-элемент). Все эти факторы будут влиять на процесс сорбции. На рис. 63 представлены

результаты адсорбции меди и свинца на четырёх различных образцах марганцево-цинковой феррошпинели.

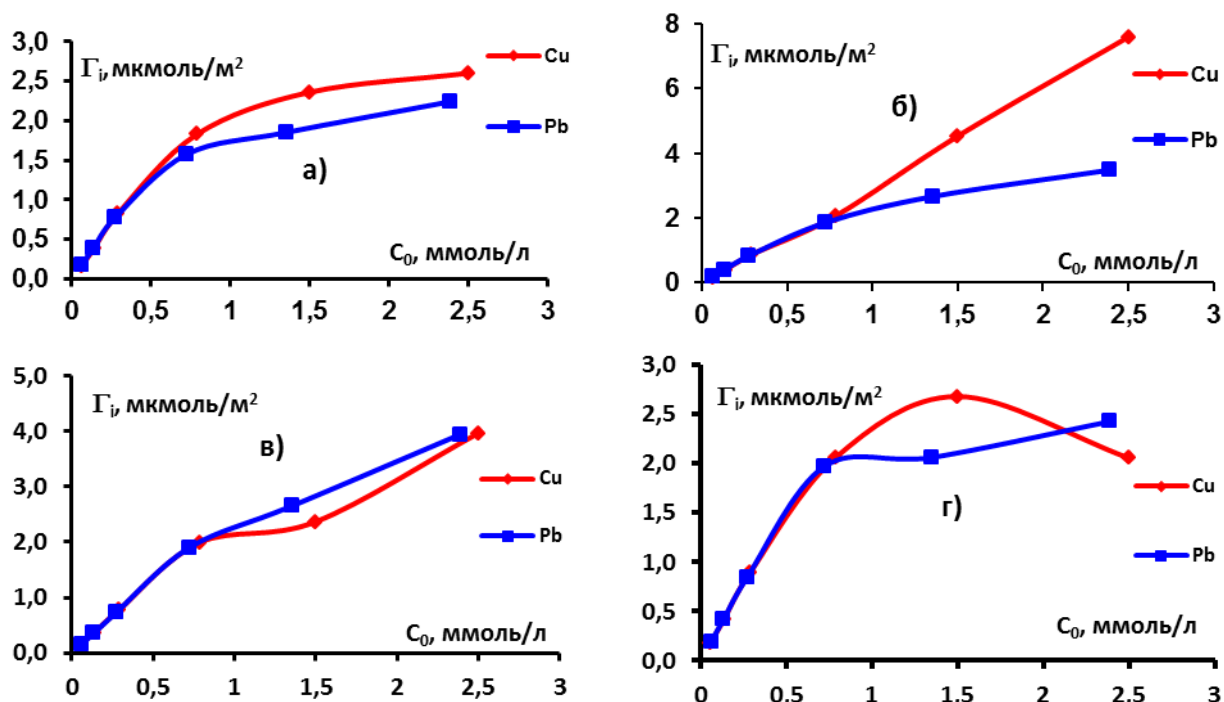


Рис. 63. Сравнение адсорбции Cu^{2+} и Pb^{2+} . а) - «basic»; б) - «Zn»; в) - «сорбент-1»; г) - «сорбент-2».

Сравнивая результаты по адсорбции ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} , можно сделать следующие выводы. Десорбция марганца и цинка, как для меди (рис. 59), так и для свинца (рис. 61) имеет близкие значения. На основании этого были сделаны правомочные выводы о том, что помимо изоморфного замещения в поверхностном слое есть другие механизмы адсорбции, такие как встраивание в вакансии кристаллической решётки, специфическая адсорбция во внутреннюю обкладку ДЭС и ионный обмен.

Из рис. 63 видно, что при малых концентрациях адсорбция ионов меди и свинца одинакова для всех четырёх образцов. В области больших концентраций образцы ведут себя по-разному. Для «basic» и «Zn» видно, что концентрация меди в растворе после адсорбции (C_f) меньше, чем для свинца. Поскольку ионный радиус меди более близок по значению к соответствующим радиусам марганца и цинка, в отличие от свинца, то процесс адсорбции ионов меди (II) протекает намного лучше ($0,80 \text{ \AA} - \text{Cu}^{2+}$;

0,83Å – Zn²⁺; 0,91Å – Mn²⁺; 1,32Å – Pb²⁺). В результате свинец хуже встраивается в кристаллическую решётку и в меньшей степени замещает ионы марганца (II) и цинка. Для образцов «basic» изотерма адсорбции меди в изученной области концентраций доходит до величины 2,6 мкмоль/м², а изотерма свинца до 2,4 мкмоль/м². Для образцов «Zn» кривая адсорбции меди доходит до величины 8 мкмоль/м², а кривая адсорбции свинца только до 3,5 мкмоль/м².

Интересная ситуация складывается для образца «сорбент-1». Из-за влияния сложного состава сорбента Cu²⁺ и Pb²⁺, несколько по-разному взаимодействуют с адсорбентом, поэтому ход кривых различается, однако, изотермы доходят до одной и той же величины 4 мкмоль/м². Для образца «сорбент-2» в интервале концентраций от 0,8 до 2,2 ммоль/л адсорбция меди превышает адсорбцию свинца. Но при концентрации 2,5 ммоль/л изотерма адсорбции меди резко падает. Данный факт может быть связан с тем, что для адсорбции использовались нитрат свинца (II) и сульфат меди (II), т.е. анионный состав отличался, что могло повлиять на процесс адсорбции при больших концентрациях. Кроме того, как говорилось ранее, в образце «сорбент-2» не было обнаружено с помощью рентгенофазового анализа соединений состава CaMgSi₂O₆, в результате помимо изоморфного замещения не было значительных реакций ионного обмена, которые могли способствовать увеличению адсорбции.

Результаты исследования показали, что природа металла играет значительную роль в процессе адсорбции. Такие факторы, как ионный радиус, координационное число, электронные оболочки будут влиять на сорбцию того или иного катиона. А движущей силой процесс является химическое взаимодействие ионов металлов с поверхностью сорбента.

IV.5.3 Адсорбция ионов хрома (III)

Исследование адсорбции ионов Cr^{3+} проводилось на трёх образцах марганцево-цинковой феррошпинели: чистая феррошпинель (образец «basic»); композитный сорбент на основе феррошпинели и пиролизного композита из яровой пшеницы (образец «сорбент-1»); композитный сорбент на основе феррошпинели и пиролизного композита из рисовой шелухи (образец «сорбент-2»). Результаты представлены на рис. 64.

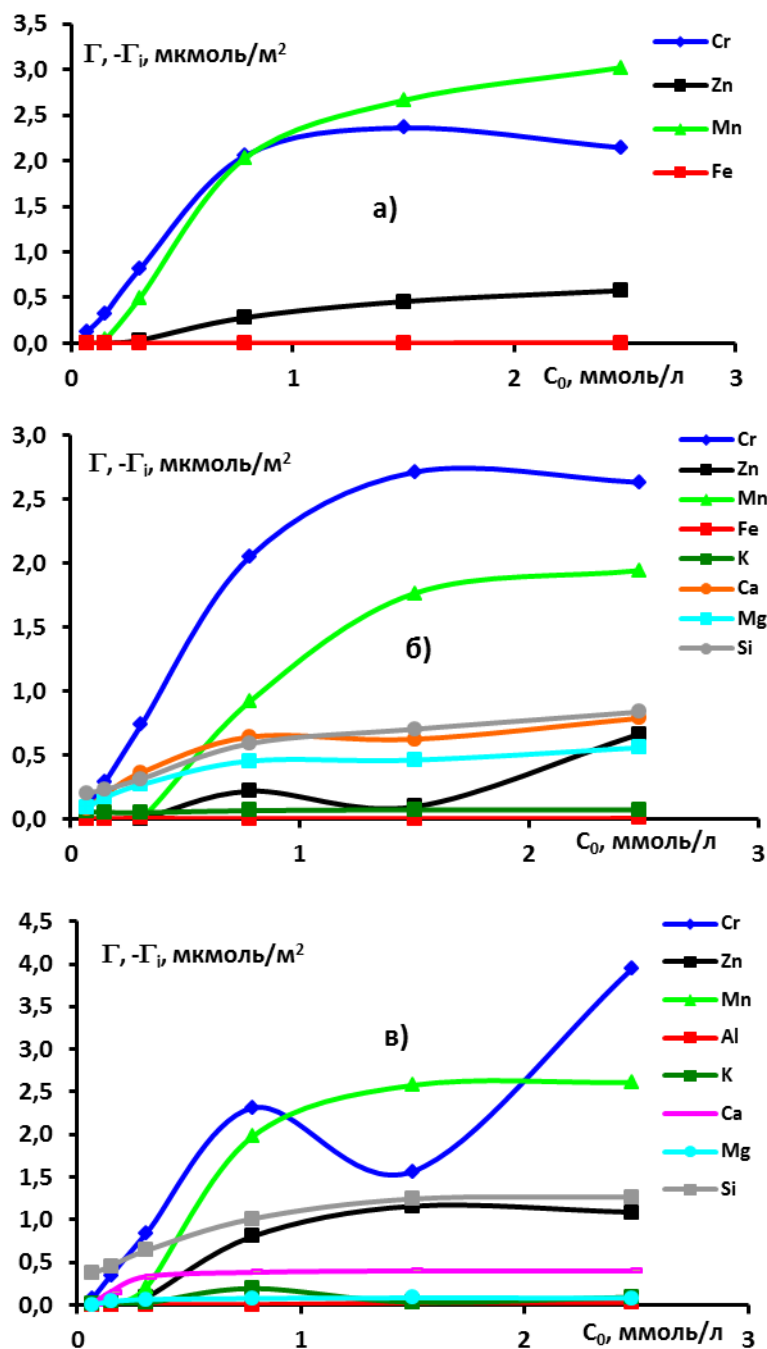


Рис. 64. Кривые адсорбции ионов Cr^{3+} и выделение компонентов сорбентов. а) «basic»; б) «сорбент-1»; в) «сорбент-2». C_0 – начальная концентрация ионов хрома (III).

Интересно отметить, что при малых концентрациях ионов меди (II), свинца (II) и хрома (III) десорбция ионов феррошпинели (Mn^{2+} и Zn^{2+}) имеет чрезвычайно малые значения. Собственно, концентрация Mn^{2+} и Zn^{2+} лежит при этом в области ПДК. (ПДК цинка 0,0765 мМ; ПДК марганца 0,00182 мМ). Процесс адсорбции хрома оказался намного сложнее, чем в случае с сорбцией меди и свинца. Поскольку одним из механизмов адсорбции на феррошпинели является изоморфное замещение, то было сделано предположение, что Cr^{3+} должен изоморфно заместить ионы Fe^{3+} . Однако, как видно из рисунков десорбция железа пренебрежимо мала и практически не зависит от начальной концентрации хрома в растворе. А для образца «рис» десорбция ионов железа (III) не наблюдалась вообще. Данный факт связан со строением феррошпинели состава $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$. Кристаллическая решётка данного нано феррита представляет гранецентрированную решётку из ионов кислорода, в междоузлия которой находятся ионы металлов. При этом цинк находится в тетраэдрическом окружении ионов кислорода, марганец – в октаэдрическом окружении, а железо – и в октаэдрическом, и в тетраэдрическом окружении. По всей видимости, при адсорбции ионов хрома (III) замещается железо, находящееся только в тетраэдрическом окружении. Октаэдрическое окружение отвечает самому устойчивому координационному числу ионов Fe^{3+} - шести. В результате данной структуре отвечает минимум энергии Гиббса.

Зато для всех трёх образцов при концентрациях раствора больше 0.3 мМ можно наблюдать значительное выделение марганца и цинка. Т.к. ионы Mn^{2+} , Zn^{2+} и Cr^{3+} не изоморфны друг другу вследствие различных значений зарядов ионов и ионных радиусов ($0,83 \text{ \AA} - Zn^{2+}$; $0,91 \text{ \AA} - Mn^{2+}$; $0,64 \text{ \AA} - Cr^{3+}$), то происходит неэквивалентное замещение ионов марганца и цинка на хром, чтобы решётка оставалась в целом электронейтральной. При этом выделение марганца превышает выделение цинка для всех трёх образцов. Хотя считается [51], что решётка феррошпинели образована ионами кислорода (O^{2-}) и металлов (Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+}), но известно, что химическая связь между

металлами и кислородом не является чисто ионной. Согласно правилам Фаянса [79], а также основываясь на расчёте разности электроотрицательностей по Полингу [79] между ионами кислорода и металла получается, что связь Mn – O имеет наиболее ионный характер, а связь Fe – O – наиболее ковалентный характер. Связь Zn – O занимает промежуточное положение. Поэтому в ходе процесса адсорбции ионов тяжёлых металлов (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+}) будет преимущественно замещаться марганец, т.к. в основе изоморфного замещения на феррошпинели лежит обмен между ионами.

Для образца «сорбент-1» можно наблюдать (рис. 64б) выделение кальция и магния. Как и в случае с медью и свинцов, происходит взаимодействие ионов хрома (III) с метасиликатом кальция-магния. В результате образуются силикаты различного состава, что отражается на ходе кривых выделения. При этом концентрация ионов Ca^{2+} превышает концентрацию Mg^{2+} и Zn^{2+} , что говорит о более интенсивном обмене кальция на хром. Также обращает внимание тот факт, что выделение кальция и магния больше выделения цинка, значит, ионный обмен между $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и Cr^{3+} вносит значительный вклад в процесс адсорбции. Как для свинца и меди, так и для хрома концентрация ионов калия практически не зависит от начальной концентрации Cr^{3+} . По всей видимости, калий вымывается водой из своих солей и не участвует в процессе адсорбции, но может предоставлять вакансии в кристаллической решётке.

Одной из фаз, обнаруженных в образце «сорбент-2» был полевой шпат состава KAlSi_3O_8 , и это соединение оказало большое влияние на процесс адсорбции. На рис. 64в) можно видеть незначительное выделение ионов Al^{3+} , а также выделение ионов K^+ . При этом изотерма выделения для ионов калия имеет такой же ход, что и кривая адсорбции для хрома. Скорее всего, между полевым шпатом и ионами хрома (III) происходит ионный обмен, в результате которого образуются силикаты различного состава. Также из рис. 64в) видно, что вклад ионного обмена между хромом и кальцием или

магнием вносит существенный вклад при малых концентрациях. В интервале больших концентраций изотермы выделения кальция и магния выходят на плато. И в этом случае выделение кальция превышает выделение магния.

Сравнивая концентрацию кремния в растворе для образцов «сорбент-1» и «сорбент-2» видно, что больше всего кремния выделяется в случае адсорбции ионов Cr^{3+} . Меньше всего выделяется кремния в случае адсорбции ионов Pb^{2+} . Как говорилось ранее, концентрация кремния в растворе находится в прямой зависимости от ионного радиуса адсорбируемого катиона металла. Чем меньше радиус, тем ион лучше проникает в кристаллическую решётку сорбента и вытесняет больше кремния ($0,80 \text{ \AA} - \text{Cu}^{2+}$; $1,32 \text{ \AA} - \text{Pb}^{2+}$; $0,64 \text{ \AA} - \text{Cr}^{3+}$).

В ходе исследования было установлено, что обнаруженная в результате адсорбции меди, свинца и хрома концентрация таких ионов как калий, кальций, магний, кремний лежит в области ПДК (ПДК калия $0,5115 \text{ мМ}$, ПДК кальция $0,6238-3,2437 \text{ мМ}$, ПДК магния $0,2057-2,6743 \text{ мМ}$, ПДК кремния $0,3561 \text{ мМ}$ для питьевой воды).

Теперь сравним результаты адсорбции ионов хрома (III) на трёх образцах марганцево-цинковой феррошпинели (рис. 65).

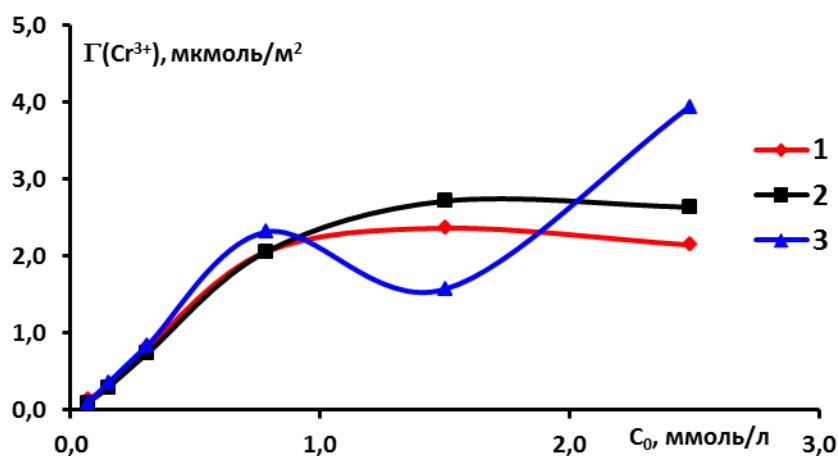


Рис. 65. Адсорбция ионов хрома (III) на образцах: 1 - «basic»; 2 - «сорбент-1»; 3 - «сорбент-2».

Из рис. 65 видно, что в области малых концентраций изотермы адсорбции ведут себя практически одинаково. При этом образец «рис»

проявил себя несколько лучше. В области больших концентраций кривые сильно расходятся. Худший результат показал образец «basic». Интересно отметить, что кривые адсорбции для образцов «basic» и «сорбент-1» при концентрации 2,5 ммоль/л показывают даже несколько меньший результат. Можно предположить, что причиной этого является следующее: для хрома характерно координационное число 6, поэтому он будет вставать в октаэдрическое окружение ионов кислорода. Данная структура является объёмной и при больших концентрациях может возникнуть стерическое затруднение, мешающее вхождению новых ионов хрома (III) в кристаллическую решётку. В случае с медью и свинцом, как уже обсуждалось, одним из механизмов адсорбции является специфическая адсорбция во внутреннюю обкладку ДЭС, т.е. своеобразное достраивание кристаллической решётки феррошпинели. Снижение величины адсорбции может говорить об отсутствии данного механизма в случае хрома. Вследствие малого ионного радиуса ионы Cr^{3+} не сорбируются на поверхности, а проникают в приповерхностный слой фазы.

Наилучший результат по адсорбции хрома показал образец «сорбент-2». Величина сорбции достигает 4 мкмоль/м^2 , в то время как образцы «basic» и «яровая» только 2 и $2,5 \text{ мкмоль/м}^2$, соответственно. При этом изотерма адсорбции для образца «сорбент-2» показывает значительное уменьшение поглощающей способности в области концентрации 1,5 мМ. Такое поведение связано, по-видимому, с различными механизмами адсорбции. Увеличение адсорбции для образца «сорбент-2» при концентрации $>1,5 \text{ мМ}$ может быть связано с наличием в фазе сорбента полевого шпата (KAlSi_3O_8), который вступает в дополнительные реакции ионного обмена с ионами хрома (III).

Стоит отметить, что пиролизный композит, получаемый из шелухи риса или стеблей яровой пшеницы, содержит соединения, которые сами по себе не рассматриваются как сорбенты. Но в смеси с марганцево-цинковой феррошпинелью данные вещества начинают выполнять функцию «адсорбционного промотора», который усиливает способность

$Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ к поглощению ионов тяжёлых металлов за счёт дополнительных реакций ионного обмена.

Исследование адсорбции тяжёлых металлов на марганцево-цинковой феррошпинели и сорбентах на её основе показало, что процесс сорбции определяется природой металла. Основные механизмы этого процесса: изоморфное замещение, встраивание в вакансии кристаллической решётки, специфическая адсорбция во внутреннюю обкладку ДЭС и ионный обмен.

В силу этого адсорбция может протекать не только на поверхности, но и в приповерхностном слое фазы, поэтому применять термин «адсорбция» к данному случаю не вполне корректно. Сложное химическое взаимодействие между адсорбатом и адсорбентом является движущей силой процесса.

С точки зрения применения полученных сорбентов для очистки воды от ионов тяжёлых металлов можно сказать следующее. При малых концентрациях ионов Pb^{2+} для очистки воды лучше подходит образец «рис» или «сорбент-1». При больших концентрациях ионов свинца (II) лучше всего подходит образец «сорбент-1». При больших концентрациях меди лучше использовать образец «Zn». Однако, образец «яровая» также может подойти для этой цели в силу меньшей себестоимости. Для очистки воды от Cr^{3+} лучше всего подходит образец «сорбент-2» вследствие высокой эффективности и небольшой себестоимости.

V. ВЫВОДЫ

1. Методом микрофотографирования сидячей капли разработана методика предварительной очистки и способа обработки поверхности, обеспечивающая хорошую воспроизводимость результатов измерения угла смачивания.
2. Изучение зависимости угла смачивания от концентрации потенциалопределяющих ионов (pH раствора) и ионов фонового раствора электролитов (KCl и KNO_3) для оксидов алюминия (корунда) и кремния (кварца и плавленого SiO_2) показало, что ионы K^+ , Cl^- и NO_3^- нельзя рассматривать как индифферентные, поскольку их присутствие в смачивающем растворе влияет на состояние поверхности, что сказывается на зависимости угла смачивания от pH раствора. Данные потенциометрического титрования этих объектов подтверждают сделанный вывод.
3. Предложенная новая математическая обработка зависимостей $\theta = f(pH)$, а также результатов потенциометрического титрования показала, что на поверхности каждого рассмотренного оксида присутствует большое количество центров с разными кислотно-основными свойствами (pK -спектр).
4. Значения констант диссоциаций и величина ТНЗ полученных по результатам потенциометрического титрования и смачивания в целом согласуются, что показывают, что потенциометрическое титрование позволяет получить важные данные по значениям констант диссоциации поверхностных групп. Но оно не может дать достоверных сведений по концентрации активных центров, также как и по величине заряда поверхности. Более обоснованный и разумный результат дают расчеты по зависимости $\theta = f(pH)$, поскольку именно зависимость угла смачивания от pH и состава раствора лучше всего отражает изменение состояния границы жидкость – твёрдое тело. Именно

явления смачивания непосредственно характеризуют процесс взаимодействия твёрдого тела с жидкостью, отражая все особенности этого взаимодействия, и поэтому их необходимо использовать и учитывать при рассмотрении поверхностных явлений.

5. Исследование адсорбции ионов Cu^{2+} , Pb^{2+} и Cr^{3+} с помощью атомно-эмиссионного спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой показало, что сорбенты на основе $\text{Mn}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ эффективно очищают воду от ионов тяжёлых металлов и обладают высокой адсорбционной ёмкостью, что делает возможным использовать их в промышленных масштабах.
6. Исследование адсорбционных свойств феррошпинели показало зависимость результата адсорбции от природы сорбируемого металла. Высказано предположение, что основными механизмами адсорбции являются: изоморфное замещение, достраивание и встраивание в вакансии кристаллической решётки, ионный обмен.
7. Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод, что взаимодействие поверхности твердого тела с раствором представляет собой сложный процесс и для получения достоверных данных о результатах опыта, как в явлениях смачивания, так при адсорбции необходим анализ раствора по всем компонентам возможного взаимодействия.

VI. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] *Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Д.М.* Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. М.: «Металлургия», 1979. с. 471.

[2] *Шуткевич В.В., Грибанова Е.В., Тихомолова К.П.* Коллоидно-химические исследования ферритов и ферритообразующих оксидов // *Обзоры по электронной технике, Сер. 6: "Материалы"*, вып. 7(1316). М.: ЦНИИ "Электроника", 1989.

[3] *Мечковский С. А., Лесникович А.И., Воробьева С.А., Заневская Ю.В., Козыревская А.Л., Молоток Е.В.* Высокодисперсные магнитоизвлекаемые сорбенты // *Вестн. Белорус. Гос. Ун-та. Сер.2* 1998 №3 С. 13-16, 79

[4] *Ахмедова А.М.* Сорбенты на основе отходов рисового производства // *Материалы научно-технических конференций студентов, аспирантов и молодых учёных Дальрыбвтуза, Т. 1, Владивосток, 2013, С. 24-33.*

[5] *Жолбаева Г.А.* Разработка технологии использования рисовой шелухи в качестве нефтесорбента: научная работа. – Кызыл-Орда: Кызылординский государственный университет, Казахстан. Режим доступа: http://www.rusnauka.com/SND/Ecologia/1_+zholbaeva.rtf.htm

[6] *Сергиенко В.И., Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Шкорина Е.Д., Василюк Н.С.* Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречихи // *Российский химический журнал (Журн. Российского хим. об-ва им. Д.И. Менделеева).* 2004. Т. 48, №3. С. 116–124.

[7] *Шевелева И.В., Холомейдик А.Н., Войт А.В., Земнухова Л.А.* Сорбенты на основе рисовой шелухи для удаления ионов Fe(III), Cu(II), Cd(II), Pb(II) из растворов // *Химия растительного сырья.* 2009, №4. С.171-176.

[8] *Трохимец А.И., Мардилович П.П., Лысенко Г.Н.* ИК-спектры гидроксильного покрова $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ // *Журн. прикл. спектр.* 1979. №5, Т.30. С. 873-877.

- [9] *Моррисон С.* Химическая физика поверхности твёрдого тела (Пер. с англ. под ред Ф.Ф. Волькенштейна) // М., «Мир», 1980.
- [10] *Фридрихсберг Д.А.* Курс коллоидной химии // С-Пб., «Химия», 1995.
- [11] *Parks G.A.* // Chem. Rev. 1965. V.68, №2, P.177-196.
- [12] *Parks G.A., de Brugn P.L.* // J. Phys. Chemistry. 1962. V.66, №5.
- [13] *Цыганенко А.А., Мардилович П.П., Лысенко Г.Н., Трохимец А.И.* Гидроксильный покров и электроакцепторные центры поверхности оксида алюминия // Успехи фотоники. Л.: ЛГУ. 1987, Т.9, С. 28 – 68.
- [14] *Цыганенко А.А., Филимонов В.Н.* Инфракрасные спектры гидроксильного покрова окислов со структурой типа вюрцита // Докл.АН СССР. 1972. Т.206, С. 636.
- [15] *Цыганенко А.А., Филимонов В.Н.* Влияние кристаллической структуры окислов на ИК-спектры поверхностных ОН-групп // Успехи фотоники. Л.:ЛГУ. 1974, вып.4, С. 26 – 68.
- [16] *Кучек А.Э., Грибанова Е.В., Васютин О.А.* Применение метода измерения углов смачивания для анализа кислотно-основных свойств поверхности // Вестник СПбГУ. 2012. Сер. 4, вып. 2. С. 89-95.
- [17] *Грибанова Е.В., Кучек А.Э.* О некоторых важных особенностях явления смачивания // Вестник СПбГУ. 2014. Сер. 4, вып. 1. С. 71-83.
- [18] *Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф., Минакова Т.С., Саркисов Ю.С.* Теория и практика рН-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел, - Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. 85 с.
- [19] *Современные теории кислот и оснований: Учеб. пособие.* – Новочеркасск: УПЦ Набла, 2003. 52 с.
- [20] *Моррисон С.* Химическая физика поверхности твердого тела. – М.: Мир, 1980. – 488 с.
- [21] *J.A.Davis, R.O.James, J.O.Leckie.* Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. 1. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes // Journal of colloid and interface science. V.63, №3, 1978. p. 480.

[22] Гармаш А.В., Воробьева О.Н., Кудрявцев А.В., Данченко Н.Н. Потенциометрический анализ полиэлектролитов методом рК-спектроскопии с использованием линейной регрессии // ЖАХ Т.53. № 4, С. 411-417.

[23] Геворкян А. А. Обобщенная теория кислот и оснований. Новое воззрение на реакционную способность атомов и молекул. Гитутюн, 2006 г. – 158 с.

[24] Parks G.A. The Isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides and aqueous hydroxocomplex systems // J. Chem. Rev., 1965. V.68 № 2 – P.177-196.

[25] Joon R.H., Salman T., Donnay G. Predicting points of zero charge of oxides and hydroxides // G. Coll. and Interface Sci., 1979. V.70. № 3 – P.483-493.

[26] Майдановская Л.Г. О водородном показателе изоэлектрического состояния амфотерных катализаторов // Труды Всес. конференции «Каталитические реакции в жидкой фазе». Алма-Ата: Изд-во АН Каз. ССР, 1963. С.212-217.

[27] Минакова Т.С. Изучение кислотно-основных и сорбционных свойств пористых неметаллических покрытий // Учебно-методический комплекс. Томск.: 2010. 14 с.

[28] Голиков А.П. Методы расчёта кислотно-основных характеристик сорбента по результатам потенциометрического титрования // ЖФХ. 1995. Т.69, №4, С. 664-667.

[29] Рязанов М.А., Дудкин Б.Н. Изучение кислотно-основных свойств суспензии $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом рК-спектроскопии // Коллоидный журнал. 2003. Т.65, №6, С. 831-836.

[30] Горичев И.Г., Коньков С.А., Батраков В.В. Определение констант кислотно-основного равновесия на границе оксид/раствор методом потенциометрического титрования // Электрохимия. 1993. Т. 29, №3, С. 310-314.

[31] Танабе К. Твёрдые кислоты и основания. М.: Мир, 1973, 183 с.

[32] Нечипоренко А.П., Буренина Т.А., Кольцов С.И. Индикаторный метод исследования поверхностной кислотности твердых веществ // Журн. общей химии. 1985. Т. 55, №. 9. С. 1907–1912.

[33] Кучек А. Э., Грибанова Е. В. О возможности применения потенциометрии для оценки констант диссоциации кислотных центров поверхности твердых тел // Вестник СПбГУ. Сер. 4, 2006, вып. 3. С.81-88.

[34] Кучек А. Э., Грибанова Е. В. Кислотно-основные характеристики поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Методы потенциометрии и смачивания // Журнал физической химии, 2007. № 3. Р. 462-465.

[35] *Gribanova E.V., Zhukov A.N., Antonyuk I.E. et al* Effect of the acidity of aqueous solutions on the wettability of various carbon surfaces // *Diamond and related materials*. 2000. Vol.9, No1 – P.1-6.

[36] Грибанова Е.В., Анциферова Э.А., Бушенкова И.А. Исследование зависимости угла смачивания от pH раствора для Al_2O_3 // Вестн. С.-Петерб. ун-та Сер.4: Физика, химия. . 2004, вып.4 (№28) С.113-116.

[37] Грибанова Е.В., Джадагаева Н.Б. Влияние твердости подложки на зависимость угла смачивания твердых тел оксидной природы от pH раствора // Вестн. СПбГУ. Сер.4. 2004. Вып.3 (№20). С. 60-64.

[38] Грибанова Е.В., Джадагаева Н.Б. Особенности проявления структуры феррограната иттрия в явлениях смачивания // Вестник СПбГУ. Сер. 4. 2004, вып.1 (№4) С. 74-79.

[39] Грибанова Е.В., Молчанова Л.И., Мазитова К.Б. и др. Исследование зависимости краевых углов на кварце и стекле от pH раствора // Коллоидн. журн. 1983. Т. 45, № 2. С. 316-320.

[40] Кучек А.Э. Изучение и оценка кислотных характеристик поверхности оксидов методами потенциометрии и смачивания: Автореф. дис. канд. химич. наук. С-П., 2008 г., 20 с.

[41] *Lippmann G.* Relation entre les phénomènes électriques et capillaires // *Corapt. rend. Acad. sci.*, 1875, (5), V.5, — P.494-549.

[42] А.Н.Фрумкин. Потенциалы нулевого заряда, М.: Наука, 1979, 260 с.

- [43] Фрумкин А., Городецкая А., Кабанов Б., Некрасов Н. Электрокапиллярные явления и смачиваемость металлов электролитами // Журн. физ. химии, 1932, Т.3, №5-6. С.351.
- [44] Kitahara A., Fujiwara M., Ogawa T., Ishibashi T. Surface potential dependence of contact angle of ethylene glycol on paraffin surface // J. Colloid Interf. Sci., 1975, V.51, No.3 – P.540-542.
- [45] Пшеницын В.И., Русанов А.И. Эллипсометрическое исследование зеркальных сколов ионных кристаллов в контакте с жидкой фазой // Коллоид. журн., 1979, Т.41, №1. С.162-165.
- [46] Пшеницын В.И., Русанов А.И. О краевых углах смачивания на свежееобразованных поверхностях ионных кристаллов // Коллоид. журн., 1979, Т.41, №1. С.201-203.
- [47] Holly F.I. Contact angle of sessile drops as an indicator of surface polarization // J. Colloid Interf. Sci., 1977, V.61, No.3 – P.435-437.
- [48] Гохштейн А.Я. Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. М.: Наука, 1976. 400 с.
- [49] Г.И.Журавлёв «Химия и технология ферритов», изд. «Химия», Лен. отделение, 1970 г., С. 7-12.
- [50] Смит Я., Вейн Х. Ферриты / Пер. с англ. - М.: ИЛ, 1962, С. 504.
- [51] Боков В.А. «Физика магнетиков», изд. Невский диалект, 2002 г., С. 86 – 87.
- [52] Васютин О.А. Исследование влияния условий синтеза на адсорбционные свойства феррошпинели и поверхностных свойств феррограната иттрия методами потенциометрии и смачивания: Автореф. дис. канд. химич. наук. С-П., 2012 г., 20 с.
- [53] Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Под ред. Парфитта Г. и Рочестера К. Пер. с англ.: Мир, 1986. С.19-24, 261-273, 374-377.

[54] *Genc-Fuhrman H., Mikkelsen P. Ledin A.* Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from stormwater. Experimental comparison of 11 different sorbents // *Water research*, 2007, V. 41, No.3 – P. 591 – 602.

[55] *Weiwei Huang, Shaobin Wang, Zhonghua Zhu, Li Li, Xiangdong Yao, Victor Rudolph, Fouad Haghseresht* Phosphate removal from wastewater using red mud // *J. Hazardous Materials*, 2008, V. 158, No.1 – P. 35 – 42.

[56] *Warner C.L., Addleman R.S., Cinson A.D., Droubay T.C., Engelhard M.H., Nash M.A., Yantasee W., Warner M. G.* High-Performance, Superparamagnetic, nanoparticle-based heavy metal sorbents for removal of contaminants from natural waters // *ChemSusChem*, 2010, V.3, No.6 – P. 749 – 757.

[57] *Sadeghi S., Azhdari H., Arabi H., Moghaddam A.Z.* Surface modified magnetic Fe₃O₄ nanoparticles as a selective sorbent for solid phase extraction of uranyl ions from water samples // *J. Hazardous Materials*, 2012, V. 215-216, P. 208 – 216.

[58] *Nah I.W., Hwang K. Jeon C., Choi H.B.* Removal of Pb ion from water by magnetically modified zeolite // *Minerals Engineering*, 2006, V. 19, No.14 – P. 1452 – 1455.

[59] *Корабаев А.С., Бунчук Л.В., Ефремова С.В., Сухарников Ю.И., Кобжасов А.К.* Извлечение рения из сернокислых растворов активными углями из рисовой шелухи, КазНТУ, Казахстан. Режим доступа: http://e-lib.kazntu.kz/sites/default/files/articles/32_korabaev_2008_5.pdf

[60] *Жолбаева Г.А.* Разработка технологии использования рисовой шелухи в качестве нефтесорбента, Кызылординский Государственный Университет, Казахстан, Режим доступа: <http://www.rusnauka.com/SND/Ecologia>

[61] *Ashoori R.C.*, «Electrons in Artificial Atoms», *Nature*, 1996, 379, P. 413–419.

[62] *Tombacz, E, Szekeres, M.* Interfacial acid-base reactions of aluminum oxide dispersed in aqueous electrolyte solutions. 1. Potentiometric study on the

effect of impurity and dissolution of solid phase. // *Langmuir* 2001. Vol. 17. P. 1411-1419.

[63] *Smith, D.S., Ferris, F.G.* Proton Binding by Hydrous Ferric Oxide and Aluminum Oxide Surfaces Interpreted Using Fully Optimized Continuous pKa Spectra// *Environ. Sci. Technol.* 2001. V. 35. P. 4637.

[64] *Brassard, P., Kramer, J.R., Collins, P.V.* Binding site analysis using linear programming. // *Environ. Sci. Technol.* 1990. V. 24. P. 195-201.

[65] *Černík M., Borkovec M., Westall J.C.* Regularized least-squares methods for the calculation of discrete and continuous affinity distributions for heterogeneous sorbents. // *Environ. Sci. Technol.* 1995. V. 29. P. 413-425.

[66] *Братская С.Ю., Голиков А.П.* Использование метода функций плотности при интерпретации результатов потенциометрического титрования смесей слабых кислот и оснований // *Журн. аналит. химии.* 1998. Т.53, №3, С. 265-271.

[67] *Сидорова М.П., Фазылова М., Фридрихсберг Д.А.* Исследование электрокинетического потенциала кварцевых нитей в простых и двойных растворах однозарядных ионов // *Вестн. Ленинг. Ун-та.* 1976. №10. С. 113-116.

[68] *Григоров О.Н., Козьмина З.П., Маркович А.В., Фридрихсберг Д.А.* Электрокинетические свойства капиллярных систем. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1956. 352 с.

[69] *Грибанова Е.В., Черкашина Л.М.* Иммерсионное и контактное смачивание как способ изучения взаимодействия поверхности с раствором. Изучение теплот смачивания кварца в зависимости от состава раствора // *Коллоид. журн.* 1989. Т. 51. №5. С. 854-859.

[70] *Чернобережский Ю.М., Голикова Е.В., Малкес Е.В. и др.* Зависимость ζ -потенциала частиц кристаллической и аморфной модификации SiO₂ от времени их нахождения в растворе // *Поверхностные силы и граничные слои жидкостей.* М. 1983. С.117-125.

- [71] *Киселёв В.Ф.* Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1970, 400 с.
- [72] *E.Gribanova* Dynamic contact angles: temperature dependence and the influence of the state of the adsorption film // *Adv. in Colloid and Interf. Sci.* 1992. V.39. № 1. P. 235 - 254.
- [73] *Киселев В.Ф., Крылов О.В.* Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1978. 256 с.
- [74] *Журавлев Л.Т., Киселев А.В.* Концентрация гидроксильных групп на поверхности кремнезема // *Журн. физ. химии*, 1965, Т.39. №2. С. 453-455.
- [75] *Грибанова Е.В., Черкашина Л.М.* Иммерсионное и контактное смачивание как способ изучения взаимодействия поверхности с раствором. Изменение концентрации смачивающего раствора и граничные слои жидкости на кварце // *Коллоидн. журн.*, 1989, Т. 51. № 6. С. 1069 – 1074.
- [76] *Sadek H.* On compound formation between silicic acid and hydrochloric acid // *J. Indian Chem.Soc.* 1952. V.29, No.7 – P. 507 – 510.
- [77] *Русанов А.И.* Термодинамические основы механохимии // *Журн. общей химии*. 2000. Т. 70. № 3. С. 353 – 385.
- [78] *Feng D., Aldrich C., Tan H.* Removal of heavy metal ions by carrier magnetic separation of adsorptive particulates. *Hydrometallurgy*. 2000. V. 56. P.359 – 368.
- [79] *Хьюи Дж.* Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. Пер. с англ. / Под ред. Стёпина Б.Д., Лидина Р.А. – М.: Химия, 1987. – 696 с.

VII. БЛАГОДАРНОСТЬ

Хочу выразить огромную благодарность моему научному руководителю, д.х.н., вед. науч. сотр. СПбГУ, Грибановой Елене Владимировне.

Также хочется поблагодарить Генерального Директора ООО «Диоксид» Кушнина Вадима Валерьевича, Заместителя Генерального Директора ООО «Диоксид» Егорова Андрея Николаевича, Генерального Директора ООО «Фернанос» Шуткевича Владимира Владимировича.

Отдельную благодарность хочу выразить сотрудникам Ресурсных Центров «Геомодель», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Инновационные технологии композитных наноматериалов» СПбГУ за помощь в проведении анализов.

VIII. ПРИЛОЖЕНИЕ

Табл. 1. Адсорбция ионов Cu^{2+} на образце «basic».

$C_0(\text{Cu}^{2+})$	$C_f(\text{Cu}^{2+})$	$\Gamma(\text{Cu}^{2+})$	$-\Gamma(\text{Zn}^{2+})$	$-\Gamma(\text{Mn}^{2+})$
0,0598	<0,0047	0,1600	0,0009	0,0002
0,1384	<0,0047	0,3875	0,0009	0,0002
0,29	<0,0047	0,8277	0,0009	0,0617
0,7868	0,1574	1,8278	0,0270	0,4388
1,5	0,6845	2,3612	0,0973	0,6486
2,5	1,6051	2,6015	0,0578	0,7884

Табл. 2. Адсорбция ионов Cu^{2+} на образце «Zn».

$C_0(\text{Cu}^{2+})$	$C_f(\text{Cu}^{2+})$	$\Gamma(\text{Cu}^{2+})$	$-\Gamma(\text{Zn}^{2+})$	$-\Gamma(\text{Mn}^{2+})$
0,0598	<0,0047	0,1699	0,0010	0,0005
0,1384	<0,0047	0,4114	0,0126	0,0354
0,29	<0,0047	0,8753	0,2019	0,0195
0,7868	0,1133	2,0787	0,7694	0,1799
1,5	0,0236	4,5341	1,2963	0,3688
2,5	0,0393	7,5948	1,8031	0,6012

Табл. 3. Адсорбция ионов Cu^{2+} на образце «яровая».

$C_0(\text{Cu}^{2+})$	$C_f(\text{Cu}^{2+})$	$\Gamma(\text{Cu}^{2+})$	$-\Gamma(\text{Zn}^{2+})$	$-\Gamma(\text{Mn}^{2+})$	$-\Gamma(\text{Si})$	$-\Gamma(\text{K}^+)$	$-\Gamma(\text{Ca}^{2+})$	$-\Gamma(\text{Mg}^{2+})$
0,0598	<0,00032	0,1600	0,0009	0,0005	0,1775	0,0413	0,0820	0,0754
0,1384	<0,00032	0,3719	0,0007	0,0354	0,2015	0,0420	0,1015	0,1042
0,29	<0,00032	0,7778	0,0020	0,0195	0,2554	0,0453	0,3894	0,1978
0,7868	0,0456	1,9972	0,1825	0,1799	0,4116	0,0496	0,8068	0,3292
1,5	0,6232	2,3698	0,4211	0,3688	0,5235	0,0560	0,7620	0,2690
2,5	1,0229	3,9724	0,4944	0,6012	0,5630	0,0633	1,9257	0,6913

Табл. 4. Адсорбция ионов Cu^{2+} на образце «рис».

$C_0(\text{Cu}^{2+})$	$C_f(\text{Cu}^{2+})$	$\Gamma(\text{Cu}^{2+})$	$-\Gamma(\text{Zn}^{2+})$	$-\Gamma(\text{Mn}^{2+})$	$-\Gamma(\text{Si})$	$-\Gamma(\text{K}^+)$	$-\Gamma(\text{Ca}^{2+})$	$-\Gamma(\text{Mg}^{2+})$
0,0598	$<1,6 \cdot 10^{-4}$	0,1853	0,0010	0,0003	0,2986	0,0051	0,0008	0,0013
0,1384	0,0023	0,4238	0,0010	0,0006	0,3391	0,0145	0,0170	0,0145
0,29	0,0024	0,8952	0,0173	0,0114	0,4444	0,0187	0,1833	0,0944
0,7868	0,1281	2,0584	0,3920	0,2736	0,6687	0,0241	0,3017	0,1078
1,5	0,6405	2,6806	0,5677	0,4649	0,8084	0,0317	0,3089	0,0997
2,5	1,8412	2,0547	0,6679	0,5790	0,8995	0,0294	0,3035	0,1039

Табл. 5. Адсорбция ионов Pb^{2+} на образце «basic».

$C_0(\text{Pb}^{2+})$	$C_f(\text{Pb}^{2+})$	$\Gamma(\text{Pb}^{2+})$	$-\Gamma(\text{Zn}^{2+})$	$-\Gamma(\text{Mn}^{2+})$
0,0613	$<10^{-6}$	0,1771	0,0009	0,0002
0,1342	0,00072	0,3872	0,0009	0,0009
0,2722	0,00483	0,7765	0,0009	0,1165
0,724	0,1805	1,5768	0,0664	0,5596
1,3514	0,7143	1,8520	0,0712	0,7090
2,389	1,6168	2,2425	0,0845	0,7928

Табл. 6. Адсорбция ионов Pb^{2+} на образце «Zn».

$C_0(Pb^{2+})$	$C_f(Pb^{2+})$	$\Gamma(Pb^{2+})$	$-\Gamma(Zn^{2+})$	$-\Gamma(Mn^{2+})$
0,0613	$<10^{-6}$	0,1882	0,0010	0,0009
0,1342	0,00072	0,4107	0,0615	0,0021
0,2722	0,00376	0,8277	0,3820	0,0213
0,724	0,1197	1,8614	1,2718	0,1907
1,3514	0,4875	2,6637	1,5938	0,3201
2,389	1,2548	3,4832	1,8365	0,4306

Табл. 7. Адсорбция ионов Pb^{2+} на образце «яровая».

$C_0(Pb^{2+})$	$C_f(Pb^{2+})$	$\Gamma(Pb^{2+})$	$-\Gamma(Zn^{2+})$	$-\Gamma(Mn^{2+})$	$-\Gamma(Si)$	$-\Gamma(K^+)$	$-\Gamma(Ca^{2+})$	$-\Gamma(Mg^{2+})$
0,0613	$<0,0029$	0,1569	0,0008	0,00048	0,1177	0,0309	0,0845	0,0729
0,1342	$<0,0029$	0,3535	0,0008	0,00048	0,1668	0,0420	0,1753	0,1351
0,2722	$<0,0029$	0,7278	0,0008	0,0005	0,1896	0,0435	0,4053	0,2312
0,724	0,0172	1,9064	0,1869	0,2592	0,2132	0,0469	1,7161	0,8987
1,3514	0,3697	2,6532	0,3241	1,1955	0,2310	0,0615	1,6588	1,0339
2,389	0,9267	3,9483	1,0119	1,5334	0,2730	0,0981	2,0614	1,1661

Табл. 8. Адсорбция ионов Pb^{2+} на образце «рис».

$C_0(Pb^{2+})$	$C_f(Pb^{2+})$	$\Gamma(Pb^{2+})$	$-\Gamma(Zn^{2+})$	$-\Gamma(Mn^{2+})$	$-\Gamma(Si)$	$-\Gamma(K^+)$	$-\Gamma(Ca^{2+})$	$-\Gamma(Mg^{2+})$
0,0613	$<4,8 \cdot 10^{-5}$	0,1903	0,0005	0,0002	0,3429	0,0040	0,0016	0,0003
0,1342	$<4,8 \cdot 10^{-5}$	0,4180	0,0005	0,0002	0,3295	0,0041	0,0246	0,0003
0,2722	$<4,8 \cdot 10^{-5}$	0,8454	0,0080	0,0062	0,4004	0,0040	0,2333	0,0565
0,724	0,0922	1,9725	0,5825	0,4512	0,3902	0,0041	0,3131	0,0592
1,3514	0,6902	2,0623	0,6343	0,6585	0,4120	0,0041	0,3066	0,0622
2,389	1,6120	2,4258	0,6636	0,7558	0,4368	0,0041	0,3100	0,0667

Табл. 9. Адсорбция ионов Cr^{3+} на образце «basic».

$C_0(Cr^{3+})$	$C_f(Cr^{3+})$	$\Gamma(Cr^{3+})$	$-\Gamma(Zn^{2+})$	$-\Gamma(Mn^{2+})$	$-\Gamma(Fe^{3+})$
0,0692	0,0262	0,1249	0,0001	0,0006	0,0002
0,1500	0,0398	0,3200	0,0001	0,0392	0,0002
0,3077	0,0275	0,8113	0,0330	0,4928	0,0002
0,7828	0,0750	2,0533	0,2808	2,0278	0,0010
1,5001	0,6866	2,3602	0,4570	2,6615	0,0022
2,4810	1,7424	2,1426	0,5768	3,0206	0,0045

Табл. 10. Адсорбция ионов Cr^{3+} на образце «яровая».

$C_0(Cr^{3+})$	$C_f(Cr^{3+})$	$\Gamma(Cr^{3+})$	$-\Gamma(Zn^{2+})$	$-\Gamma(Mn^{2+})$	$-\Gamma(Si)$	$-\Gamma(K^+)$	$-\Gamma(Ca^{2+})$	$-\Gamma(Mg^{2+})$	$-\Gamma(Fe^{3+})$
0,0692	0,0362	0,0894	0,0001	0,0006	0,2021	0,0548	0,0829	0,0858	0,0002
0,1500	0,0427	0,2895	0,0001	0,0012	0,2295	0,0504	0,1898	0,1676	0,0011
0,3077	0,0358	0,7350	0,0005	0,0060	0,3128	0,0490	0,3621	0,2680	0,0055
0,7828	0,0233	2,0526	0,2170	0,9200	0,5899	0,0641	0,6420	0,4526	0,0016
1,5001	0,4923	2,7128	0,0947	1,7640	0,7016	0,0709	0,6233	0,4596	0,0025
2,4810	1,5040	2,6326	0,6635	1,9423	0,8366	0,0696	0,7866	0,5566	0,0044

Табл. 11. Адсорбция ионов Cr^{3+} на образце «рис».

C_0 (Cr^{3+})	C_f (Cr^{3+})	Γ (Cr^{3+})	$-\Gamma$ (Zn^{2+})	$-\Gamma$ (Mn^{2+})	$-\Gamma$ (Si)	$-\Gamma$ (K^+)	$-\Gamma$ (Ca^{2+})	$-\Gamma$ (Mg^{2+})	$-\Gamma$ (Al^{3+})
0,0692	0,0440	0,0783	0,0005	0,0027	0,3694	0,0188	0,0135	0,0003	0,0047
0,1500	0,0390	0,3464	0,0005	0,0062	0,4557	0,0368	0,1558	0,0384	0,0047
0,3077	0,0392	0,8382	0,0878	0,2029	0,6380	0,0217	0,3334	0,0631	0,0047
0,7828	0,0388	2,3108	0,8028	1,9734	1,0098	0,1931	0,3821	0,0750	0,0047
1,5001	0,9982	1,5655	1,1590	2,5773	1,2437	0,0310	0,3992	0,0819	0,0239
2,4810	1,2155	3,9428	1,0864	2,6088	1,2647	0,0908	0,3965	0,0804	0,0247

где C_0 и C_f в ммоль/л, Γ_i и $-\Gamma_i$ в мкмоль/м²

Табл. 12. Зависимость угла смачивания от pH на кварце без фонового электролита для системы $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH}$ (1 серия).

pH	θ_{cp}	$\pm\Delta\theta$	pH	θ_{cp}	$\pm\Delta\theta$
2	55,8	0,60	5,2	56,9	0,71
2,2	54	0,69	5,4	56,6	0,90
2,4	54	0,59	5,6	71,9	0,54
2,6	61,8	0,48	5,8	51,9	0,57
2,8	63,9	0,64	6	51,9	0,46
3	60,9	0,38	6,2	48,9	0,49
3,2	62,1	0,72	6,4	56	0,66
3,4	61,1	0,43	6,6	46,8	0,67
3,6	58,1	0,57	6,8	56	0,68
3,8	61,1	0,58	7	49,1	0,65
4	71,1	0,56	7,2	48,9	0,45
4,2	62,8	0,72	7,4	48	0,64
4,4	58,8	0,65	7,6	51,9	0,51
4,6	66	0,93	7,8	40,9	0,64
4,8	48,7	0,71	8	42	0,57
5	47,7	0,55			

Табл. 13. Зависимость угла смачивания от pH на кварце для 0,001 М KCl (1 серия).

pH	θ_{cp}	$\pm\Delta\theta$	pH	θ_{cp}	$\pm\Delta\theta$
2	56,8	0,42	5,2	67,7	0,98
2,2	56,7	0,61	5,4	62,1	0,56
2,4	54	0,53	5,6	66,3	0,37
2,6	52,9	0,69	5,8	57,9	0,59
2,8	48,9	0,52	6	66,2	0,51
3	64,9	0,45	6,2	65,9	0,67
3,2	57,1	0,54	6,4	63,2	0,57
3,4	58,7	1,44	6,6	63,9	0,78
3,6	65	0,69	6,8	54	0,54
3,8	61,9	0,64	7	51,1	0,64
4	61,1	0,73	7,2	69,1	0,57
4,2	66,7	0,35	7,4	68,9	0,48
4,4	62,1	0,71	7,6	62	0,43
4,6	56,3	0,58	7,8	57,9	0,65
4,8	51,8	0,45	8	68,9	0,61
5	52,1	0,67			

Табл. 14. Зависимость угла смачивания от pH на кварце для 0,01 М КСl (1 серия).

pH	θ_{cp}	$\pm\Delta\theta$	pH	θ_{cp}	$\pm\Delta\theta$
2	65	0,50	5,2	64	1,06
2,2	68,1	0,49	5,4	66,9	0,48
2,4	63,9	0,63	5,6	67	0,65
2,6	64,9	0,65	5,8	57,8	0,58
2,8	65	0,64	6	64,8	0,58
3	67	0,53	6,2	66,8	1,00
3,2	57	0,67	6,4	71,1	0,42
3,4	56,7	0,47	6,6	67,2	0,58
3,6	58	0,55	6,8	68,9	0,73
3,8	71,2	0,64	7	64,9	0,54
4	68,9	0,56	7,2	67,1	0,53
4,2	69,5	0,30	7,4	64,8	0,73
4,4	61,1	0,57	7,6	63	0,38
4,6	67	0,48	7,8	59,8	0,59
4,8	63,1	0,64	8	62	0,62
5	63,9	0,49			

Табл. 15. Зависимость угла смачивания от pH на кварце для 0,1 М КСl (1 серия).

pH	θ_{cp}	$\pm\Delta\theta$	pH	θ_{cp}	$\pm\Delta\theta$
2	61,1	0,46	5,2	65	0,64
2,2	58,9	0,68	5,4	62,1	0,76
2,4	57,3	1,08	5,6	63,1	0,65
2,6	53	0,72	5,8	66,9	0,47
2,8	64,9	0,76	6	65,8	0,58
3	62,1	0,70	6,2	68,7	0,39
3,2	65,7	0,49	6,4	66,9	0,69
3,4	64,9	0,39	6,6	69,9	0,54
3,6	61,1	0,60	6,8	60,9	0,54
3,8	58	0,75	7	63,8	0,68
4	64,7	0,55	7,2	66,7	0,65
4,2	58,4	1,17	7,4	70	0,65
4,4	56,8	0,54	7,6	63,1	0,66
4,6	70	0,54	7,8	61,1	0,52
4,8	61,9	0,73	8	65,9	0,60
5	67,8	0,65			

Табл. 12. Зависимость угла смачивания от pH на оксиде алюминия без фонового электролита для системы НСl – Н₂О – КОН (1 серия).

pH	θ_{cp}	$\pm\Delta\theta$	pH	θ_{cp}	$\pm\Delta\theta$
4	87,8	0,58	6,6	91	0,38
4,2	86,1	0,27	6,8	92,2	0,27
4,4	84,1	0,48	7,0	81,2	0,34
4,6	88,3	0,65	7,2	82,1	0,55
4,8	88,3	0,58	7,4	79,9	0,60
5	84	0,63	7,6	83,7	0,15

5,2	84,1	0,73	7,8	88,8	0,46
5,4	87,9	0,40	8	89,2	0,59
5,6	88	0,77	8,2	89,9	0,53
5,8	85	0,469	8,4	88,1	0,48
6	81	0,59	8,6	89	0,29
6,2	87	0,68	8,8	85,7	0,74
6,4	88,8	0,55	9	86,1	0,56

Табл. 13. Зависимость угла смачивания от pH на оксиде алюминия для 0,001 М КСl (1 серия).

pH	θ_{cp}	$\pm\Delta\theta$	pH	θ_{cp}	$\pm\Delta\theta$
4	82,8	0,37	6,6	81	0,67
4,2	81,7	0,40	6,8	85	0,46
4,4	77,1	0,60	7,0	77,9	0,54
4,6	68,3	0,21	7,2	84	0,66
4,8	83	0,59	7,4	81	0,46
5	81,1	0,52	7,6	84,9	0,54
5,2	72,6	0,19	7,8	80,1	0,45
5,4	82,3	0,61	8	80,9	0,45
5,6	81,9	0,60	8,2	87,1	0,49
5,8	84,8	0,57	8,4	76,9	0,38
6	76,1	0,61	8,6	83,5	0,27
6,2	70,1	0,80	8,8	82,1	0,51
6,4	84,1	0,51	9	83,9	0,64

Табл. 14. Зависимость угла смачивания от pH на оксиде алюминия для 0,01 М КСl (1 серия).

pH	θ_{cp}	$\pm\Delta\theta$	pH	θ_{cp}	$\pm\Delta\theta$
4	83,8	0,40	6,6	82,9	0,55
4,2	84,5	0,36	6,8	82,2	0,65
4,4	82,2	0,68	7,0	83,1	0,58
4,6	86,2	0,48	7,2	83,2	0,60
4,8	84,8	0,68	7,4	83	0,61
5	82,9	0,34	7,6	84,6	0,37
5,2	80,8	0,75	7,8	85	0,52
5,4	84,9	0,70	8	82,8	0,68
5,6	83,2	0,52	8,2	82,8	0,39
5,8	81,9	0,55	8,4	81,6	0,44
6	87	0,60	8,6	82,1	0,41
6,2	85,2	0,48	8,8	82,1	0,68
6,4	83,4	0,52	9	81	0,45

Табл. 15. Зависимость угла смачивания от pH на оксиде алюминия для 0,1 М КСl (1 серия).

pH	θ_{cp}	$\pm\Delta\theta$	pH	θ_{cp}	$\pm\Delta\theta$
4	77,1	0,78	6,6	74,8	0,48
4,2	77,1	0,56	6,8	75,4	0,29

4,4	77,6	0,42	7,0	79,6	0,64
4,6	79,8	0,55	7,2	76,2	0,50
4,8	81,8	0,40	7,4	76,1	0,78
5	79,9	0,51	7,6	75,1	0,46
5,2	81,9	0,33	7,8	75	0,59
5,4	79,8	0,51	8	72,8	0,59
5,6	82	0,53	8,2	71,2	0,68
5,8	84	0,56	8,4	75	0,50
6	81,3	0,56	8,6	72,9	0,61
6,2	78,8	0,44	8,8	71,1	0,67
6,4	81	0,51	9	73,9	0,48

Табл. 16. Зависимость угла смачивания от pH на оксиде алюминия без фонового электролита для системы $HNO_3 - H_2O - KOH$ (1 серия).

pH	θ_{cp}	$\pm\Delta\theta$	pH	θ_{cp}	$\pm\Delta\theta$
4	79,9	0,39	6,6	84,3	0,69
4,2	79,0	0,51	6,8	81,9	0,60
4,4	84,0	0,29	7,0	81,1	0,29
4,6	83,5	0,68	7,2	82,9	0,90
4,8	78,6	0,96	7,4	81,5	0,52
5	79,2	0,48	7,6	83,9	0,47
5,2	80,9	0,50	7,8	82,2	0,44
5,4	78,8	0,65	8	83,1	0,52
5,6	82,4	0,54	8,2	81,8	0,82
5,8	84,8	0,62	8,4	82,3	0,98
6	80,0	0,60	8,6	80,6	0,60
6,2	76,4	0,39	8,8	80,1	0,64
6,4	84,3	0,59	9	82,0	0,38

Табл. 17. Зависимость угла смачивания от pH на оксиде алюминия для 0,01 М KNO_3 (1 серия).

pH	θ_{cp}	$\pm\Delta\theta$	pH	θ_{cp}	$\pm\Delta\theta$
4	82,8	0,64	6,6	88,0	0,74
4,2	86,7	1,22	6,8	80,9	0,69
4,4	84,3	0,52	7,0	81,8	0,80
4,6	85,3	1,10	7,2	85,0	0,69
4,8	82,6	0,62	7,4	83,8	0,48
5	82,5	0,32	7,6	83,5	0,29
5,2	81,9	0,61	7,8	84,7	0,53
5,4	83,2	0,65	8	85,1	0,58
5,6	83,9	0,67	8,2	81,3	1,02
5,8	85,9	0,49	8,4	80,2	0,52
6	87,9	0,76	8,6	81,9	0,52
6,2	84,4	0,34	8,8	80,0	0,59
6,4	84,9	0,55	9	81,9	0,15

Табл. 18. Зависимость угла смачивания от pH на оксиде алюминия для 0,01 М KNO_3 (1 серия).

pH	θ_{cp}	$\pm\Delta\theta$	pH	θ_{cp}	$\pm\Delta\theta$
4	78,9	0,67	6,6	80,9	0,48
4,2	77,1	0,64	6,8	85,0	0,58
4,4	76,0	0,63	7,0	82,9	0,71
4,6	80,1	0,57	7,2	84,0	0,48
4,8	75,0	0,75	7,4	78,6	0,78
5	82,8	0,68	7,6	78,8	0,53
5,2	80,9	0,63	7,8	79,8	0,56
5,4	84,5	0,29	8	81,1	0,53
5,6	80,9	0,44	8,2	86,0	0,38
5,8	74,8	0,87	8,4	83,0	0,43
6	77,8	0,54	8,6	80,2	0,44
6,2	77,7	0,56	8,8	79,8	0,61
6,4	80,2	0,68	9	79,8	0,56

Табл. 19. Зависимость угла смачивания от pH на $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ для системы $HCl - H_2O - KOH$ (1 серия).

pH	θ_{cp}	$\pm\Delta\theta$	pH	θ_{cp}	$\pm\Delta\theta$
5	30,0	1,50	7,2	73,7	0,90
5,2	25,1	0,83	7,4	65,4	0,92
5,4	25,9	0,73	7,6	57,9	0,74
5,6	38,5	0,77	7,8	77,3	1,03
5,8	32,9	0,35	8	64,5	0,92
6	58,1	0,74	8,2	76,0	0,59
6,2	50,3	0,94	8,4	72,9	0,49
6,4	48,8	0,57	8,6	78,0	0,47
6,6	40,2	0,95	8,8	67,4	1,08
6,8	48,3	0,80	9	71,0	0,54
7	61,7	0,70			

Табл. 20. Зависимость угла смачивания от pH на $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ для системы $HCl - H_2O - KOH$ (2 серия).

pH	θ_{cp}	$\pm\Delta\theta$	pH	θ_{cp}	$\pm\Delta\theta$
5	35,8	0,45	7,6	50,1	0,60
5,2	38,1	0,77	7,8	44,6	0,78
5,4	35,9	0,63	8	38,4	0,84
5,6	37,9	0,59	8,2	41,6	0,77
5,8	32,0	0,64	8,4	46,7	0,59
6	24,1	1,04	8,6	50,0	0,79
6,2	38,8	0,85	8,8	47,9	0,58
6,4	38,1	0,87	9	41,9	0,59
6,6	40,0	0,73	9,2	46,0	0,54
6,8	44,0	0,76	9,4	52,0	0,76
7	40,3	0,76	9,6	49,3	0,81
7,2	42,0	0,78	9,8	50,8	0,55
7,4	45,0	0,71	10	42,0	0,86

Табл. 21. Зависимость угла смачивания от pH на $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ для системы $HCl - H_2O - KOH$ (3 серия).

pH	θ_{cp}	$\pm\Delta\theta$	pH	θ_{cp}	$\pm\Delta\theta$
4	53,0	0,42	7,2	36,6	0,53
4,2	52,0	0,62	7,4	42,1	0,65
4,4	52,8	0,83	7,6	49,8	0,38
4,6	46,0	0,34	7,8	42,7	0,61
4,8	49,1	0,73	8	42,6	1,09
5	27,2	0,60	8,2	30,7	0,51
5,2	36,5	0,34	8,4	53,0	0,68
5,4	35,8	0,77	8,6	49,1	0,53
5,6	24,0	0,73	8,8	48,0	0,79
5,8	19,7	0,33	9	44,9	0,62
6	20,2	0,55	9,2	32,1	0,34
6,2	30,0	0,47	9,4	48,8	0,51
6,4	23,9	0,78	9,6	50,9	0,40
6,6	42,4	1,00	9,8	51,0	0,73
6,8	40,0	0,64	10	39,2	0,33
7	34,8	0,70			

Табл. 22. Значение адсорбции H^+ и OH^- -ионов (Γ_{OH-H}) для суспензии кварца (система $HCl - H_2O(KCl) - KOH$), масса навески 2 г.

Вода		0,001 М KCl		0,01 М KCl		0,1 М KCl	
pH	Γ	pH	Γ	pH	Γ	pH	Γ
1,986	-3,1647	1,988	-1,3663	1,994	4,9898	1,99	-4,4052
2,021	-2,7407	2,008	-1,2843	2,016	4,7384	2,02	-3,9187
2,061	-2,4819	2,016	-1,3700	2,029	4,6402	2,027	-3,9024
2,067	-2,5526	2,039	-1,2981	2,059	4,0248	2,056	-3,5979
2,11	-2,4800	2,048	-1,3729	2,07	3,9472	2,068	-3,5752
2,117	-2,4800	2,074	-1,3729	2,109	3,4099	2,096	-3,2922
2,16	-1,9549	2,083	-1,3950	2,115	3,3803	2,114	-3,3180
2,205	-1,6534	2,11	-1,2162	2,151	2,8289	2,143	-3,0398
2,211	-1,6744	2,122	-1,2843	2,168	2,7692	2,169	-2,8261
2,258	-1,3948	2,152	-1,1836	2,201	2,4282	2,191	-2,5142
2,27	-1,4053	2,166	-1,2265	2,208	2,3989	2,21	-2,5063
2,298	-1,1987	2,198	-0,9777	2,238	2,4494	2,252	-2,2187
2,345	-1,1799	2,218	-1,1010	2,252	2,5820	2,298	-1,9411
2,399	-1,1173	2,256	-1,1367	2,281	2,0990	2,311	-1,9411
2,46	-0,9607	2,297	-0,9958	2,303	1,8427	2,352	-1,7386
2,5	-0,9376	2,342	-0,8060	2,329	1,6660	2,373	-1,7386
2,536	-0,8660	2,35	-0,8414	2,36	1,5811	2,414	-1,5170
2,578	-0,7721	2,398	-0,8104	2,382	1,3919	2,447	-1,5170
2,588	-0,7745	2,407	-0,8267	2,428	1,2810	2,488	-1,3348
2,616	-0,7299	2,458	-0,6200	2,445	1,1737	2,524	-1,0824
2,629	-0,7421	2,475	-0,6919	2,467	1,1251	2,539	-1,0755
2,659	-0,6930	2,514	-0,7050	2,511	0,8955	2,571	-0,9732
2,676	-0,6992	2,537	-0,6692	2,517	0,8498	2,583	-0,9624
2,707	-0,6582	2,556	-0,6578	2,56	0,7468	2,613	-0,8680
2,728	-0,6705	2,578	-0,5770	2,605	0,6221	2,633	-0,8469
2,761	-0,6200	2,604	-0,6482	2,655	0,4840	2,66	-0,7705

2,773	-0,6200	2,622	-0,6482	2,691	0,4188	2,689	-0,7463
2,806	-0,5829	2,648	-0,6124	2,712	0,3978	2,713	-0,6820
2,822	-0,5908	2,663	-0,5631	2,731	0,3487	2,737	-0,6557
2,857	-0,5528	2,697	-0,5121	2,76	0,3637	2,772	-0,5672
2,878	-0,5609	2,708	-0,4724	2,781	0,3400	2,791	-0,5570
2,915	-0,5295	2,753	-0,6271	2,815	0,3017	2,815	-0,5086
2,962	-0,5347	2,781	-0,6874	2,831	0,2646	2,853	-0,4796
3,012	-0,5098	2,799	-0,6900	2,856	0,2494	2,863	-0,4599
3,021	-0,5122	2,843	-0,6085	2,889	0,1998	2,9	-0,4246
3,068	-0,4838	2,853	-0,6110	2,901	0,1998	2,916	-0,3934
3,082	-0,4896	2,889	-0,5726	2,934	0,1641	2,953	-0,3686
3,133	-0,4622	2,914	-0,5459	2,952	0,1582	2,977	-0,3279
3,153	-0,4699	2,935	-0,4908	2,983	0,1176	3,014	-0,3094
3,196	-0,4427	2,962	-0,4828	3,01	0,1176	3,048	-0,2572
3,209	-0,4292	2,993	-0,4484	3,041	0,0851	3,086	-0,2349
3,243	-0,4225	3,015	-0,4451	3,078	0,0747	3,097	-0,2687
3,254	-0,4149	3,058	-0,3947	3,106	0,0432	3,13	-0,3992
3,296	-0,4051	3,076	-0,4004	3,144	0,0353	3,154	-0,3765
3,304	-0,4000	3,138	-0,3609	3,157	0,0378	3,176	-0,3688
3,355	-0,3938	3,147	-0,3586	3,185	0,0225	3,218	-0,3176
3,361	-0,3892	3,188	-0,3161	3,203	0,0207	3,233	-0,3087
3,391	-0,3828	3,223	-0,2641	3,23	0,0019	3,267	-0,2824
3,428	-0,3667	3,233	-0,2660	3,256	0,0091	3,293	-0,2793
3,465	-0,3569	3,27	-0,2563	3,287	0,0053	3,325	-0,2547
3,471	-0,3572	3,283	-0,2354	3,315	0,0018	3,367	-0,2385
3,507	-0,3317	3,306	-0,1867	3,344	0,0165	3,39	-0,2233
3,53	-0,3192	3,34	-0,1822	3,384	0,0165	3,429	-0,2183
3,552	-0,3184	3,361	-0,1691	3,413	0,0320	3,449	-0,2195
3,562	-0,3203	3,373	-0,1673	3,426	0,0328	3,471	-0,2437
3,592	-0,3203	3,412	-0,1427	3,454	0,0376	3,478	-0,2533
3,631	-0,2786	3,424	-0,1267	3,47	0,0262	3,518	-0,2378
3,643	-0,2657	3,464	-0,1014	3,52	0,0067	3,539	-0,2249
3,673	-0,2467	3,497	-0,1048	3,554	0,0164	3,575	-0,2131
3,715	-0,2508	3,506	-0,1039	3,573	0,0095	3,615	-0,1998
3,755	-0,2554	3,532	-0,1094	3,606	0,0000	3,625	-0,1986
3,763	-0,2555	3,554	-0,1033	3,617	0,0008	3,66	-0,1869
3,778	-0,1869	3,576	-0,1009	3,652	0,0016	3,68	-0,1309
3,799	-0,1771	3,606	-0,1004	3,665	0,0040	3,696	-0,0843
3,822	-0,1611	3,618	-0,1033	3,693	0,0103	3,717	-0,0808
3,857	-0,1435	3,651	-0,1085	3,72	0,0156	3,729	-0,0768
3,873	-0,1355	3,666	-0,1071	3,733	0,0174	3,759	-0,0729
3,9	-0,1290	3,689	-0,1157	3,756	0,0245	3,767	-0,0675
3,916	-0,1245	3,748	-0,1104	3,78	0,0296	3,804	-0,0413
3,946	-0,1144	3,78	-0,1038	3,795	0,0047	3,834	-0,0413
3,957	-0,1087	3,787	-0,1033	3,846	0,0048	3,866	-0,0549
3,988	-0,0994	3,815	-0,0974	3,891	0,0137	3,891	-0,0635
4,009	-0,0933	3,836	-0,1053	3,909	0,0149	3,901	-0,0632
4,029	-0,0865	3,873	-0,1140	3,949	0,0210	3,925	-0,0555
4,058	-0,0770	3,891	-0,1214	3,98	0,0242	3,936	-0,0572
4,069	-0,0747	3,933	-0,1326	3,986	0,0242	3,978	-0,0595

4,115	-0,0633	3,945	-0,1346	4,017	0,0447	3,996	-0,0586
4,159	-0,0543	3,98	-0,1306	4,026	0,0513	4,003	-0,0302
4,179	-0,0468	3,997	-0,1277	4,058	0,0481	4,032	-0,0226
4,197	-0,0410	4,03	-0,1251	4,103	0,0372	4,051	-0,0177
4,214	-0,0362	4,054	-0,1199	4,144	0,0325	4,085	-0,0046
4,231	-0,0323	4,091	-0,1079	4,15	0,0316	4,091	-0,0024
4,253	-0,0278	4,103	-0,1079	4,165	0,0311	4,107	0,0109
4,263	-0,0261	4,155	-0,1041	4,189	0,0246	4,136	0,0143
4,295	-0,0159	4,209	-0,1011	4,208	0,0228	4,146	0,0150
4,322	-0,0149	4,228	-0,0983	4,25	0,0139	4,181	0,0082
4,343	-0,0129	4,236	-0,0695	4,259	0,0154	4,228	0,0100
4,369	-0,0059	4,246	-0,0681	4,295	0,0038	4,279	0,0100
4,395	-0,0071	4,283	-0,0630	4,305	0,0006	4,308	0,0061
4,437	-0,0069	4,31	-0,0566	4,318	0,0034	4,326	0,0069
4,451	-0,0064	4,34	-0,0501	4,332	0,0115	4,34	0,0240
4,483	0,0012	4,362	-0,0460	4,349	0,0154	4,371	0,0288
4,498	0,0039	4,389	-0,0450	4,36	0,0184	4,402	0,0342
4,52	0,0083	4,446	-0,0397	4,398	0,0202	4,428	0,0402
4,542	0,0118	4,457	-0,0373	4,412	0,0240	4,441	0,0396
4,58	0,0130	4,502	-0,0258	4,473	0,0225	4,485	0,0341
4,596	0,0137	4,547	-0,0162	4,501	0,0182	4,532	0,0317
4,681	0,0146	4,565	-0,0121	4,519	0,0157	4,552	0,0343
4,796	0,0146	4,63	0,0022	4,567	0,0102	4,567	0,0361
4,887	0,0161	4,655	0,0063	4,66	0,0094	4,583	0,0377
4,933	0,0164	4,668	0,0087	4,706	0,0117	4,605	0,0399
5	0,0181	4,736	0,0136	4,744	0,0115	4,615	0,0409
5,039	0,0222	4,786	0,0197	4,787	0,0089	4,644	0,0473
5,11	0,0258	4,793	0,0207	4,801	0,0094	4,667	0,0514
5,147	0,0300	4,809	0,0224	4,824	0,0138	4,691	0,0556
5,197	0,0340	4,811	0,0270	4,845	0,0183	4,715	0,0597
5,215	0,0354	4,841	0,0277	4,87	0,0227	4,77	0,0630
5,247	0,0382	4,85	0,0279	5,094	0,0282	4,789	0,0651
5,306	0,0425	4,891	0,0287	5,11	0,0288	4,839	0,0674
5,373	0,0467	4,947	0,0249	5,227	0,0378	4,855	0,0610
5,434	0,0510	5,01	0,0211	5,241	0,0473	4,879	0,0683
5,526	0,0551	5,199	0,0205	5,272	0,0567	4,89	0,0685
5,603	0,0593	5,267	0,0208	5,368	0,0755	4,921	0,0713
5,636	0,0638	5,412	0,0219	5,536	0,0938	4,943	0,0756
5,688	0,0682	5,579	0,0242	5,643	0,1029	4,996	0,0792
5,735	0,0774	5,593	0,0245	5,687	0,1123	5,063	0,0824
5,793	0,0828	5,73	0,0257	5,715	0,1409	5,09	0,0849
5,83	0,0830	5,736	0,0304	5,731	0,1216	5,104	0,0863
5,844	0,0833	5,739	0,0351	5,861	0,1594	5,136	0,0906
5,915	0,0909	5,789	0,0436	5,977	0,1780	5,208	0,0944
5,992	0,1002	5,802	0,0516	6,017	0,1888	5,274	0,0982
6,052	0,1094	5,819	0,0624	6,047	0,1969	5,333	0,1022
6,119	0,1187	5,915	0,0811	6,11	0,2157	5,387	0,1062
6,166	0,1281	5,965	0,1001	6,207	0,2536	5,418	0,1106
6,22	0,1374	6,116	0,1185	6,224	0,2342	5,51	0,1181
6,244	0,1469	6,346	0,1365	6,291	0,2723	5,573	0,1263

6,268	0,1564	6,398	0,1554	6,34	0,2912	5,633	0,1330
6,316	0,1753	6,444	0,1744	6,389	0,3101	5,645	0,1342
6,37	0,1943	6,518	0,1932	6,46	0,3386	5,723	0,1417
6,439	0,2131	6,562	0,2122	6,519	0,3670	5,77	0,1499
6,498	0,2321	6,597	0,2313	6,603	0,3954	5,804	0,1554
6,542	0,2510	6,66	0,2598	6,681	0,4237	5,821	0,1581
6,565	0,2702	6,7	0,2903	6,725	0,4523	5,849	0,1668
6,583	0,2893	6,735	0,3171	6,77	0,4809	5,878	0,1755
6,662	0,3273	6,744	0,2882	6,812	0,5094	5,937	0,1929
6,731	0,3654	6,876	0,3647	6,863	0,5379	5,958	0,1996
6,755	0,3790	6,981	0,4125	6,924	0,5760	5,992	0,2100
6,798	0,4033	7,086	0,4602	6,981	0,6140	6,043	0,2271
6,883	0,4408	7,161	0,5081	7,033	0,6521	6,073	0,2382
6,944	0,4786	7,238	0,5559	7,081	0,6903	6,09	0,2439
7,018	0,5163	7,31	0,6038	7,128	0,7284	6,138	0,2597
7,028	0,5546	7,366	0,6517	7,17	0,7666	6,205	0,2847
7,172	0,6108	7,427	0,6995	7,217	0,8143	6,226	0,2936
7,21	0,6371	7,47	0,7475	7,286	0,8619	6,265	0,3099
7,254	0,6675	7,515	0,7954	7,329	0,9097	6,3	0,3259
7,308	0,7245	7,554	0,8434	7,393	0,9573	6,32	0,3349
7,377	0,7812	7,585	0,8913	7,431	1,0051	6,363	0,3555
7,422	0,8383	7,644	0,9584	7,469	0,9568	6,372	0,3596
7,502	0,9142	7,704	1,0255	7,517	1,1006	6,419	0,3844
7,578	0,9836	7,758	1,0927	7,527	1,1096	6,496	0,4315
7,585	0,9900	7,804	1,1598	7,57	1,1483	6,567	0,4787
7,651	1,0663	7,855	1,2366	7,598	1,1962	6,637	0,5259
7,719	1,1426	7,911	1,3133	7,637	1,2440	6,698	0,5732
7,775	1,2190	7,956	1,3901	7,693	1,3205	6,755	0,6205
7,829	1,2954	8,024	1,4668	7,744	1,3970	6,797	0,6548
7,875	1,3719	8,073	1,5435	7,793	1,4736	6,813	0,6673
7,944	1,4674	8,121	1,6203	7,838	1,5502	6,9	0,6962
8,01	1,5629	8,184	1,7162	7,894	1,6267	6,94	0,7108
8,082	1,6584	8,242	1,8122	7,993	1,7221	6,99	0,7582
8,108	1,7044	8,297	1,9081	8,049	1,8179	7,039	0,8056
8,136	1,7539	8,31	1,9347	8,102	1,9136	7,113	0,8815
8,187	1,8494	8,344	2,0032	8,152	2,0094	7,182	0,9575
8,232	1,9449	8,39	2,0979	8,201	2,1052	7,248	1,0335
8,349	2,1356	8,434	2,1927	8,222	2,1462	7,264	1,0531
8,451	2,3266	8,468	2,2643	8,299	2,2966	7,31	1,1093
8,477	2,3837	8,479	2,2874	8,39	2,4881	7,366	1,1851
8,538	2,5172	8,517	2,3822	8,472	2,6796	7,419	1,2610
8,618	2,7077	8,552	2,4771	8,548	2,8712	7,47	1,3369
8,691	2,8984	8,589	2,5719	8,619	3,0628	7,512	1,4129
8,704	2,9372	8,605	2,6041	8,683	3,2545	7,554	1,5082
8,755	3,0857	8,636	2,6663	8,743	3,4462	7,629	1,6029
8,816	3,2740	8,668	2,7612	8,78	3,5752	7,7	1,6976
8,87	3,4628	8,697	2,8562	8,798	3,6379	7,757	1,7726
8,905	3,5899	8,728	2,9511	8,851	3,8296	7,772	1,7933
8,922	3,6515	8,756	3,0460	8,901	4,1174	7,831	1,8921
8,974	3,8398	8,822	3,2352	8,975	4,4049	7,863	1,9495

9,026	4,0281	8,834	3,2718	9,044	4,6924	7,886	1,9892
9,032	4,0597	8,855	3,3321	9,105	4,9801	7,934	2,0844
9,062	4,2168	8,915	3,5147	9,163	5,2678	7,984	2,1795
9,129	4,4981	8,938	3,5943	9,198	5,4615	8,033	2,2747
9,18	4,7806	8,997	3,7996	9,215	5,5553	8,076	2,3699
9,208	4,9191	9,072	4,0176			8,168	2,5603
		9,085	4,0511			8,257	2,7508
		9,095	4,0729			8,334	2,9415
		9,114	4,1284			8,346	2,9729
		9,174	4,3154			8,407	3,1322
		9,183	4,3424			8,472	3,3230
		9,21	4,4879			8,535	3,5139
						8,567	3,6175
						8,594	3,7039
						8,648	3,8930
						8,7	4,0800
						8,743	4,2408
						8,75	4,2675
						8,797	4,4583
						8,864	4,7446
						8,931	5,0310
						8,989	5,3176
						9,044	5,6042
						9,058	5,6845
						9,094	5,8898
						9,138	6,1752
						9,181	6,4607
						9,202	6,6145

Табл. 23. Значение адсорбции H^+ и OH^- -ионов (Γ_{OH-H}) для суспензии корунда (система $HCl - H_2O(KCl) - KOH$), масса навески 0,2 г.

Вода		0,001 М КСl		0,01 М КСl		0,1 М КСl	
pH	Г	pH	Г	pH	Г	pH	Г
10,016	2,1667	11,031	4,1801	11,009	5,6842	10,501	0,2798
9,976	2,0389	10,979	3,8752	10,963	5,2815	10,459	0,3630
9,905	1,9394	10,923	3,5933	10,93	4,8219	10,416	0,4332
9,806	1,8492	10,861	3,3459	10,883	4,4236	10,373	0,5053
9,744	1,7059	10,821	3,1734	10,825	4,0735	10,337	0,5104
9,644	1,5988	10,792	3,0368	10,76	3,7687	10,285	0,6229
9,601	1,4711	10,759	2,9445	10,716	3,4367	10,236	0,6352
9,539	1,3570	10,724	2,8637	10,631	3,2350	10,194	0,5610
9,439	1,2905	10,687	2,7582	10,581	2,9679	10,154	0,5092
9,332	1,1848	10,645	2,6641	10,504	2,7794	10,111	0,5300
9,196	1,1018	10,602	2,6041	10,449	2,5785	10,068	0,5513
9,15	1,0259	10,563	2,4721	10,406	2,3959	10,029	0,5595
9,061	0,9538	10,523	2,3603	10,371	2,2189	9,994	0,5423
8,951	0,8860	10,48	2,2612	10,323	2,1062	9,952	0,5547
8,865	0,8195	10,442	2,1877	10,279	1,9756	9,922	0,5361
8,821	0,7506	10,403	2,1241	10,235	1,8835	9,883	0,5180
8,737	0,6845	10,358	2,1030	10,197	1,7795	9,842	0,5178

8,605	0,6160	10,312	2,0632	10,147	1,6827	9,796	0,5293
8,408	0,5544	10,261	2,0008	10,1	1,5725	9,755	0,5337
8,214	0,4849	10,219	1,9380	10,043	1,4999	9,711	0,5379
7,92	0,4154	10,18	1,8861	10,012	1,4067	9,671	0,5365
7,876	0,3769	10,14	1,8377	9,986	1,3319	9,629	0,5233
7,818	0,3390	10,104	1,8064	9,943	1,2801	9,584	0,5183
7,704	0,3031	10,073	1,7634	9,882	1,2354	9,534	0,5158
7,586	0,2675	10,043	1,7052	9,839	1,1833	9,495	0,5017
7,445	0,2327	10,008	1,6536	9,799	1,1252	9,457	0,4813
7,357	0,1959	9,983	1,6071	9,746	1,0861	9,409	0,4745
7,398	0,1544	9,957	1,5591	9,681	1,0482	9,36	0,4607
7,308	0,1177	9,931	1,5226	9,633	1,0010	9,317	0,4510
7,299	0,0780	9,905	1,4861	9,607	0,9448	9,276	0,4374
7,281	0,0587	9,877	1,4462	9,555	0,9040	9,23	0,4215
7,254	0,0397	9,849	1,4056	9,514	0,8575	9,175	0,4113
7,233	0,0210	9,82	1,3686	9,471	0,8167	9,113	0,4018
7,136	0,0087	9,793	1,3328	9,441	0,7732	9,086	0,3781
7,034	-0,0031	9,764	1,2987	9,379	0,7415	9,044	0,3642
6,968	-0,0177	9,735	1,2636	9,34	0,7011	9	0,3497
6,703	-0,0173	9,702	1,2282	9,282	0,6673	8,947	0,3388
6,655	-0,0350	9,672	1,1919	9,222	0,6341	8,9	0,3223
6,614	-0,0530	9,644	1,1563	9,164	0,6026	8,851	0,3055
6,567	-0,0707	9,611	1,1236	9,117	0,5690	8,795	0,2918
6,52	-0,0885	9,582	1,0882	9,063	0,5418	8,731	0,2806
6,472	-0,1062	9,55	1,0544	9,017	0,5131	8,672	0,2641
6,391	-0,1423	9,515	1,0293	8,97	0,4912	8,607	0,2442
6,322	-0,1791	9,487	0,9997	8,914	0,4663	8,539	0,2240
6,257	-0,2168	9,458	0,9704	8,869	0,4431	8,459	0,2065
6,177	-0,2539	9,426	0,9421	8,818	0,4200	8,386	0,1819
6,095	-0,2910	9,395	0,9144	8,763	0,3990	8,298	0,1638
6,036	-0,3288	9,365	0,8888	8,712	0,3799	8,25	0,1380
5,943	-0,3655	9,334	0,8646	8,659	0,3579	8,21	0,1182
5,876	-0,4031	9,301	0,8420	8,62	0,3406	8,165	0,0972
5,787	-0,4399	9,268	0,8196	8,572	0,3228	8,121	0,0754
5,7	-0,4761	9,234	0,7968	8,524	0,3051	8,063	0,0545
5,473	-0,5062	9,202	0,7798	8,472	0,2874	8,002	0,0344
5,39	-0,5425	9,174	0,7571	8,418	0,2698	7,954	0,0131
5,302	-0,5784	9,143	0,7317	8,371	0,2489	7,913	-0,0023
5,233	-0,6138	9,11	0,7096	8,324	0,2306	7,89	-0,0199
5,121	-0,6464	9,073	0,6855	8,27	0,2124	7,845	-0,0340
5,039	-0,6810	9,037	0,6620	8,206	0,1944	7,815	-0,0483
4,929	-0,7047	8,998	0,6417	8,151	0,1762	7,792	-0,0647
4,883	-0,7373	8,959	0,6199	8,086	0,1583	7,76	-0,0758
4,833	-0,7717	8,922	0,5978	8,034	0,1400	7,743	-0,0852
4,776	-0,8053	8,886	0,5751	7,956	0,1225	7,703	-0,0920
4,707	-0,8358	8,847	0,5528	7,895	0,1045	7,642	-0,0965
4,675	-0,8662	8,801	0,5316	7,827	0,0860	7,594	-0,1016
4,623	-0,8883	8,764	0,5109	7,759	0,0646	7,554	-0,1078
4,537	-0,8917	8,721	0,4906	7,692	0,0459	7,54	-0,1177
4,496	-0,9144	8,67	0,4671	7,621	0,0273	7,521	-0,1269

4,432	-0,9694	8,626	0,4477	7,568	0,0140	7,482	-0,1370
4,37	-1,0240	8,579	0,4277	7,515	0,0009	7,444	-0,1426
4,315	-1,0805	8,531	0,4102	7,494	-0,0141	7,408	-0,1529
4,26	-1,1313	8,48	0,3893	7,44	-0,0325	7,384	-0,1662
4,217	-1,1787	8,424	0,3729	7,367	-0,0504	7,348	-0,1823
4,165	-1,2175	8,375	0,3534	7,304	-0,0686	7,315	-0,1988
4,125	-1,2638	8,337	0,3361	7,255	-0,0871	7,277	-0,2151
4,054	-1,3565	8,306	0,3182	7,226	-0,1063	7,242	-0,2317
3,973	-1,3857	8,265	0,3009	7,152	-0,1281	7,209	-0,2485
3,917	-1,4455	8,22	0,2832	7,094	-0,1505	7,179	-0,2654
3,838	-1,4353	8,172	0,2656	7,021	-0,1763	7,15	-0,2823
3,782	-1,4355	8,122	0,2450	6,961	-0,1974	7,137	-0,3009
3,739	-1,4582	8,067	0,2273	6,906	-0,2164	7,113	-0,3224
3,686	-1,5068	8,02	0,2093	6,856	-0,2361	7,077	-0,3422
3,631	-1,5297	7,965	0,1913	6,798	-0,2530	7,043	-0,3615
3,585	-1,5757	7,922	0,1756	6,763	-0,2729	7	-0,3834
3,532	-1,6417	7,872	0,1574	6,73	-0,2969	6,965	-0,4121
3,483	-1,7099	7,834	0,1444	6,677	-0,3182	6,921	-0,4439
3,422	-1,7432	7,79	0,1290	6,634	-0,3405	6,856	-0,4775
3,366	-1,8264	7,753	0,1163	6,585	-0,3669	6,797	-0,5107
3,317	-1,9294	7,711	0,1037	6,52	-0,3902	6,738	-0,5434
3,235	-2,0543	7,679	0,0935	6,459	-0,4141	6,696	-0,5776
3,166	-2,1238	7,641	0,0836	6,43	-0,4470	6,672	-0,6142
3,106	-2,1884	7,616	0,0732	6,338	-0,4756	6,617	-0,6501
3,054	-2,2484	7,588	0,0628	6,256	-0,5080	6,557	-0,6854
3,006	-2,2834	7,555	0,0551	6,177	-0,5414	6,496	-0,7201
2,944	-2,3312	7,534	0,0471	6,091	-0,5740	6,453	-0,7563
2,889	-2,3733	7,512	0,0391	5,999	-0,6124	6,373	-0,7959
2,84	-2,4010	7,486	0,0313	5,926	-0,6541	6,337	-0,8427
2,783	-2,5079	7,45	0,0237	5,844	-0,6956	6,28	-0,8827
2,732	-2,5854	7,435	0,0184	5,757	-0,7365	6,209	-0,9215
2,687	-2,6567	7,43	0,0128	5,684	-0,7795	6,168	-0,9632
2,627	-2,7888	7,394	0,0052	5,609	-0,8222	6,097	-1,0035
2,574	-2,9226	7,368	0,0002	5,536	-0,8651	6,04	-1,0477
2,529	-3,0732	7,3415	-0,0066	5,459	-0,9076	5,967	-1,0908
2,486	-3,1488	7,32	-0,0138	5,388	-0,9491	5,88	-1,1316
		7,287	-0,0245	5,323	-0,9913	5,814	-1,1749
		7,256	-0,0353	5,259	-1,0317	5,738	-1,2173
		7,227	-0,0462	5,206	-1,0779	5,657	-1,2581
		7,198	-0,0571	5,141	-1,1237	5,583	-1,2988
		7,18	-0,0684	5,08	-1,1688	5,511	-1,3342
		7,158	-0,0794	5,022	-1,2132	5,443	-1,3699
		7,131	-0,0941	4,97	-1,2587	5,384	-1,4032
		7,109	-0,1090	4,91	-1,3036	5,254	-1,4694
		7,094	-0,1243	4,848	-1,3500	5,195	-1,5013
		7,076	-0,1434	4,79	-1,3974	5,177	-1,5440
		7,043	-0,1618	4,725	-1,4440	5,109	-1,5743
		7,012	-0,1803	4,66	-1,4897	5,066	-1,6112
		6,99	-0,1991	4,598	-1,5328	5,011	-1,6451
		6,972	-0,2181	4,54	-1,5773	4,959	-1,6815

		6,946	-0,2366	4,478	-1,6191	4,902	-1,7119
		6,926	-0,2554	4,419	-1,6608	4,851	-1,7418
		6,913	-0,2746	4,371	-1,7161	4,793	-1,7675
		6,863	-0,2997	4,31	-1,7544	4,745	-1,7969
		6,826	-0,3256	4,257	-1,7929	4,69	-1,8200
		6,809	-0,3526	4,202	-1,8276	4,641	-1,8439
		6,788	-0,3793	4,15	-1,8601		
		6,755	-0,4050	4,098	-1,8901		
		6,718	-0,4304	4,043	-1,9222		
		6,685	-0,4561	3,985	-1,9539		
		6,649	-0,4816	3,933	-1,9828		
		6,621	-0,5076	3,881	-2,0373		
		6,592	-0,5372	3,825	-2,0616		
		6,56	-0,5665	3,775	-2,0823		
		6,522	-0,5954	3,73	-2,1079		
		6,493	-0,6250	3,682	-2,1322		
		6,458	-0,6539	3,63	-2,1568		
		6,428	-0,6831	3,584	-2,1785		
		6,387	-0,7113	3,537	-2,2044		
		6,335	-0,7465	3,493	-2,2277		
		6,284	-0,7821	3,449	-2,2724		
		6,227	-0,8173	3,407	-2,3238		
		6,199	-0,8549	3,357	-2,3565		
		6,142	-0,8904	3,31	-2,4031		
		6,085	-0,9260	3,259	-2,4363		
		6,027	-0,9615	3,212	-2,4608		
		5,973	-0,9972	3,171	-2,4690		
		5,922	-1,0331	3,129	-2,5084		
		5,87	-1,0689	3,089	-2,5477		
		5,816	-1,1042	3,048	-2,5528		
		5,758	-1,1391	3,011	-2,5820		
		5,691	-1,1772	2,961	-2,7559		
		5,634	-1,2200				
		5,562	-1,2643				
		5,493	-1,3083				
		5,426	-1,3520				
		5,363	-1,3952				
		5,301	-1,4376				
		5,238	-1,4789				
		5,169	-1,5262				
		5,104	-1,5707				
		5,044	-1,6155				
		4,984	-1,6597				
		4,951	-1,7085				
		4,899	-1,7508				
		4,826	-1,8028				
		4,764	-1,8555				
		4,699	-1,9019				
		4,632	-1,9419				
		4,573	-1,9812				

		4,514	-2,0153				
		4,46	-2,0429				
		4,386	-2,0863				
		4,313	-2,1174				
		4,246	-2,1435				
		4,186	-2,1682				
		4,114	-2,1938				
		4,047	-2,2061				
		3,991	-2,2242				
		3,925	-2,2334				
		3,867	-2,2394				
		3,803	-2,2301				
		3,749	-2,2305				
		3,68	-2,2019				
		3,623	-2,1834				
		3,573	-2,1701				
		3,513	-2,1143				
		3,444	-2,0324				
		3,385	-1,9806				
		3,325	-1,9125				
		3,27	-1,8103				
		3,208	-1,7094				
		3,145	-1,6464				
		3,077	-1,4805				

Табл. 24. Значение адсорбции H^+ и OH^- -ионов (Γ_{OH-H}) для суспензии корунда (система $HNO_3 - H_2O(KNO_3) - KOH$), масса навески 0,2 г.

Вода		0,001 М KNO_3		0,01 М KNO_3	
pH	Γ	pH	Γ	pH	Γ
9,029	1,4529	9,023	0,3727	9,012	0,1832
8,988	1,3452	8,949	0,3447	8,936	0,1701
8,856	1,2565	8,874	0,3169	8,852	0,1561
8,815	1,1850	8,793	0,2878	8,813	0,1455
8,77	1,1144	8,684	0,2581	8,760	0,1343
8,712	1,0429	8,571	0,2286	8,702	0,1235
8,636	0,9713	8,393	0,2006	8,643	0,1149
8,544	0,9019	8,35	0,1857	8,568	0,1089
8,478	0,8305	8,282	0,1716	8,503	0,0979
8,387	0,7611	8,197	0,1578	8,406	0,0879
8,316	0,6869	8,114	0,1438	8,324	0,0754
8,143	0,6208	7,991	0,1302	8,275	0,0695
8,08	0,5457	7,83	0,1172	8,201	0,0642
8,068	0,5067	7,701	0,1036	8,148	0,0572
7,989	0,4729	7,569	0,0887	8,044	0,0511
7,912	0,4389	7,441	0,0737	7,938	0,0451
7,832	0,4021	7,348	0,0585	7,651	0,0420
7,789	0,3636	7,241	0,0433	7,535	0,0358
7,727	0,3258	7,095	0,0285	7,424	0,0295
7,617	0,2897	7,046	0,0209	7,311	0,0233

7,544	0,2522	7,017	0,0132	7,248	0,0163
7,447	0,2156	6,936	0,0058	7,172	0,0035
7,372	0,1783	6,883	-0,0043	7,052	-0,0161
7,304	0,1408	6,578	-0,0181	6,972	-0,0079
7,27	0,1222	6,353	-0,0327	6,910	-0,0253
7,2	0,1050	6,143	-0,0476	6,662	-0,0269
7,153	0,0868	5,972	-0,0635	6,479	-0,0365
7,106	0,0687	5,967	-0,0833	6,243	-0,0497
7,05	0,0509	5,765	-0,0980	6,052	-0,0642
6,994	0,0332	5,562	-0,1116	5,875	-0,0791
6,939	0,0154	5,393	-0,1262	5,719	-0,0944
6,915	-0,0037	5,277	-0,1425	5,573	-0,1100
6,68	-0,0173	5,188	-0,1597	5,404	-0,1249
6,547	-0,0348	5,109	-0,1739	5,287	-0,1414
6,346	-0,0511	5,04	-0,1885	5,166	-0,1554
6,308	-0,0703	4,985	-0,2042	5,070	-0,1691
6,267	-0,0895	4,918	-0,2188	4,997	-0,1843
6,138	-0,1071	4,86	-0,2331	4,946	-0,2009
6,021	-0,1249	4,819	-0,2490	4,859	-0,2132
5,987	-0,1442	4,754	-0,2824	4,788	-0,2263
5,955	-0,1636	4,669	-0,3121	4,730	-0,2407
5,809	-0,1808	4,586	-0,3408	4,681	-0,2553
5,64	-0,1955	4,539	-0,3730	4,629	-0,2381
5,613	-0,2143	4,462	-0,4391	4,591	-0,2550
5,523	-0,2505	4,402	-0,5047	4,541	-0,2711
5,439	-0,2869	4,333	-0,5672	4,509	-0,2885
5,311	-0,3216	4,276	-0,6310	4,478	-0,3061
5,261	-0,3594	4,218	-0,6915	4,423	-0,3417
5,21	-0,3973	4,196	-0,7634	4,390	-0,3787
5,062	-0,4314	4,087	-0,8790	4,325	-0,4349
4,905	-0,4652	4,014	-0,9841	4,254	-0,4856
4,876	-0,5040	3,944	-1,0588	4,208	-0,5435
4,724	-0,5774	3,883	-1,1273	4,123	-0,6589
4,604	-0,6474	3,832	-1,2115	4,047	-0,7466
4,522	-0,7205	3,787	-1,2930	3,980	-0,8256
4,424	-0,7865	3,74	-1,4364	3,929	-0,9044
4,377	-0,8583	3,685	-1,5409	3,881	-0,9651
4,292	-0,9198	3,634	-1,6202	3,810	-1,0250
4,222	-0,9749	3,594	-1,7307	3,749	-1,0846
4,159	-1,0219	3,548	-1,8776	3,689	-1,1033
4,106	-1,0681	3,505	-2,0071	3,641	-1,1315
4,058	-1,1201	3,469	-2,2112	3,584	-1,2006
4,025	-1,1735	3,42	-2,3108	3,534	-1,2726
3,963	-1,2788	3,375	-2,4147	3,488	-1,3338
3,895	-1,3389	3,308	-2,6941	3,446	-1,3819
3,839	-1,4209	3,239	-2,8287	3,397	-1,4121
3,792	-1,4881	3,18	-3,1515	3,355	-1,4666
3,727	-1,5735	3,135	-3,5297	3,318	-1,5097
3,668	-1,6601	3,043	-4,0006	3,252	-1,6532
3,622	-1,7670	2,97	-4,3265	3,194	-1,8264

3,569	-1,9143	2,909	-4,5051	3,142	-1,9043
3,522	-2,0554	2,855	-4,7174	3,054	-2,1261
3,479	-2,1496	2,806	-4,9243	2,980	-2,2158
3,437	-2,2149	2,743	-5,2147	2,918	-2,3791
3,4	-2,3223	2,687	-5,4582	2,863	-2,5137
3,351	-2,3734	2,639	-5,7585	2,813	-2,6095
3,306	-2,4575	2,581	-6,1454	2,770	-2,7894
3,264	-2,4820	2,53	-6,5225	2,711	-2,9182
3,195	-2,5620	2,485	-6,9690	2,660	-3,1214
3,14	-2,6903			2,614	-3,3117
3,087	-2,8169			2,560	-3,5511
3,04	-2,9483			2,511	-3,7344
2,996	-3,0628			2,468	-4,1442

Табл. 24. Значение адсорбции H^+ и OH^- -ионов (Γ_{OH-H}) для суспензии различных образцов $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ (система $HCl - H_2O - KOH$), масса навески 0,1 г.

«basic»		«Zn»		«яровая»	
pH	Γ	pH	pH	pH	Γ
11,006	4,4060	10,086	1,3192	10,022	0,7892
10,936	4,3903	9,979	1,1421	9,972	0,7941
10,908	4,0049	9,935	1,0651	9,919	0,7667
10,853	3,7640	9,882	0,9898	9,863	0,7452
10,811	3,5121	9,836	0,9167	9,791	0,7583
10,756	3,2931	9,783	0,8479	9,717	0,8088
10,722	3,0435	9,734	0,7777	9,678	0,7592
10,667	2,8787	9,687	0,7116	9,626	0,7584
10,617	2,6827	9,633	0,6454	9,571	0,6974
10,565	2,4747	9,581	0,5771	9,514	0,6391
10,523	2,3145	9,523	0,5076	9,453	0,5749
10,473	2,1615	9,465	0,4384	9,399	0,5088
10,423	1,9375	9,419	0,3795	9,328	0,4433
10,351	1,7684	9,416	0,3266	9,28	0,3463
10,307	1,5719	9,373	0,2826	9,23	0,3461
10,281	1,4315	9,333	0,2426	9,181	0,2937
10,22	1,3380	9,278	0,2033	9,126	0,2401
10,113	1,2915	9,172	0,1658	9,093	0,1947
10,072	1,1459	9,132	0,1353	9,046	0,1500
9,984	1,0551	9,092	0,1047	9,014	0,1145
9,966	0,9796	9,076	0,0840	8,974	0,0797
9,915	0,9327	8,986	0,0661	8,934	0,0543
9,88	0,8641	8,881	0,0487	8,897	0,0291
9,81	0,8178	8,873	0,0382	8,884	0,0119
9,777	0,7569	8,786	0,0297	8,842	-0,0041
9,725	0,7039	8,735	0,0203	8,804	-0,0127
9,665	0,6451	8,657	0,0110	8,793	-0,0218
9,602	0,5880	8,507	0,0017	8,791	-0,0265
9,574	0,5401	8,487	-0,0035	8,65	-0,0277
9,524	0,5006	8,399	-0,0080	8,52	-0,0156
9,473	0,4628	8,27	-0,0121	8,432	-0,0160
9,411	0,4284	8,133	-0,0162	8,422	-0,0186

9,349	0,3826	8,133	-0,0216	8,402	-0,0211
9,278	0,3376	8,088	-0,0151	8,357	-0,0260
9,189	0,2967	8,011	-0,0209	8,294	-0,0308
9,149	0,2686	7,938	-0,0267	8,284	-0,0360
9,095	0,2396	7,881	-0,0326	8,214	-0,0461
9,007	0,2109	7,825	-0,0384	8,164	-0,0564
8,914	0,1879	7,783	-0,0444	8,048	-0,0666
8,828	0,1568	7,691	-0,0562	7,997	-0,0772
8,791	0,1393	7,611	-0,0680	7,969	-0,0878
8,725	0,1226	7,462	-0,0796	7,76	-0,1083
8,665	0,1048	7,442	-0,0734	7,69	-0,1295
8,602	0,0872	7,409	-0,0855	7,65	-0,1508
8,519	0,0703	7,331	-0,1034	7,511	-0,1817
8,397	0,0541	7,281	-0,1213	7,428	-0,2128
8,268	0,0369	7,23	-0,1393	7,36	-0,2445
8,23	0,0278	7,185	-0,1573	7,308	-0,2765
8,18	0,0189	7,115	-0,1812	7,245	-0,3084
8,102	0,0103	7,066	-0,2052	7,207	-0,3405
8,007	0,0017	7,007	-0,2292	7,104	-0,3830
7,901	-0,0066	6,96	-0,2533	7,02	-0,4255
7,899	-0,0094	6,868	-0,2892	6,947	-0,4682
7,808	-0,0115	6,788	-0,3233	6,89	-0,5109
7,673	-0,0136	6,714	-0,3582	6,82	-0,5537
7,402	-0,0151	6,632	-0,3935	6,755	-0,5964
7,31	-0,0174	6,551	-0,4290	6,694	-0,6392
7,301	-0,0201	6,488	-0,4652	6,643	-0,6820
7,282	-0,0228	6,415	-0,5015	6,58	-0,7248
7,243	-0,0254	6,337	-0,5376	6,523	-0,7676
7,231	-0,0282	6,247	-0,5738	6,424	-0,8102
7,223	-0,0337	6,155	-0,6099	6,377	-0,8477
7,148	-0,0388	6,031	-0,6459	6,313	-0,8904
7,123	-0,0494	5,957	-0,6760	6,249	-0,9332
7,076	-0,0596	5,851	-0,7060	6,18	-0,9760
7,04	-0,0700	5,791	-0,7298	6,122	-1,0188
7,004	-0,0916	5,724	-0,7535	6,031	-1,0615
6,908	-0,1129	5,657	-0,7773	5,971	-1,1043
6,825	-0,1343	5,587	-0,8009	5,883	-1,1470
6,75	-0,1558	5,522	-0,8246	5,833	-1,1898
6,677	-0,1777	5,431	-0,8466	5,744	-1,2325
6,621	-0,1997	5,384	-0,8697	5,699	-1,2754
6,557	-0,2217	5,231	-0,9029	5,576	-1,3287
6,509	-0,2548	5,123	-0,9374	5,474	-1,3820
6,398	-0,2877	5,023	-0,9724	5,373	-1,4351
6,302	-0,3206	4,935	-1,0076	5,314	-1,4885
6,167	-0,3534	4,842	-1,0362	5,248	-1,5419
6,016	-0,3857	4,768	-1,0766	5,17	-1,5951
5,805	-0,4176	4,701	-1,1115	5,087	-1,6483
5,42	-0,4469	4,646	-1,1462	5,037	-1,7015
5,013	-0,4751	4,584	-1,1801	4,962	-1,7546
4,726	-0,4925	4,529	-1,2143	4,893	-1,8076

4,546	-0,5095	4,467	-1,2419	4,826	-1,8606
4,45	-0,5284	4,419	-1,2649	4,792	-1,9137
4,346	-0,5452	4,33	-1,2922	4,615	-2,0176
4,253	-0,5634	4,225	-1,2859	4,525	-2,1216
4,181	-0,5784	4,16	-1,2958	4,514	-2,1751
4,12	-0,5933	4,055	-1,2759	4,48	-2,2279
4,08	-0,6147	3,982	-1,2646	4,335	-2,3281
4,005	-0,6279	3,918	-1,2625	4,206	-2,4185
3,956	-0,6492	3,855	-1,2524	4,067	-2,5021
3,903	-0,6654	3,812	-1,2523	3,982	-2,5947
3,854	-0,6926	3,69	-1,2399	3,886	-2,6830
3,786	-0,7099	3,599	-1,2364	3,815	-2,7689
3,764	-0,7558	3,523	-1,2117	3,736	-2,8461
3,727	-0,7949	3,46	-1,2106	3,68	-2,9262
3,664	-0,7961	3,407	-1,2064	3,62	-2,9997
3,608	-0,8193	3,359	-1,1991	3,568	-3,0742
3,562	-0,8999	3,317	-1,1984	3,513	-3,1431
3,469	-0,9297	3,252	-1,1936	3,485	-3,2301
3,396	-0,9703	3,194	-1,1924	3,432	-3,2942
3,335	-1,0101	3,146	-1,1854	3,39	-3,3625
3,285	-1,0543	3,081	-1,1825	3,346	-3,4263
3,239	-1,1506	3,028	-1,1796	3,274	-3,5050
3,173	-1,2071	2,981	-1,1550	3,221	-3,5825
3,116	-1,2640			3,167	-3,6628
3,066	-1,3192			3,116	-3,7384
3,02	-1,3714			3,071	-3,8142
2,988	-1,4493			3,028	-3,8864
				2,992	-3,9653