



**ОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ХИМИИ**

Лекция 3. Электролитная адсорбция

1. Адсорбция электролитов:
избирательная адсорбция
2. Адсорбция электролитов:
ионнообменная адсорбция. Иониты.

1. Адсорбция сильных электролитов из водных растворов твердым адсорбентом получила название ***ионной***. Ионная адсорбция более сложное явление, чем молекулярная адсорбция растворенных веществ, так как в растворе присутствуют частицы трех видов: катионы, анионы растворенного вещества и молекулы растворителя.

Особенности ионной адсорбции:

- адсорбируются ионы, а не молекулы;
- адсорбция протекает только на полярных адсорбентах, поэтому ее часто называют полярная адсорбция;
- адсорбция ионов предполагает образование поверхностных химических соединений, т. е. ионная адсорбция не является адсорбцией в полном смысле слова, это химическая реакция между ионами растворенного вещества и твердой поверхностью;
- при соприкосновении твердого адсорбента с раствором электролита образуется ДЭС за счет адсорбции ионов на кристаллах, либо за счет диссоциации твердого вещества;
- в зависимости от механизма адсорбции различают избирательную адсорбцию и ионообменную адсорбцию.

Избирательная адсорбция -
это процесс фиксации на твердой
поверхности ионов одного знака
(потенциалообразующий слой
ионов) при сохранении
подвижности ионов
противоположного знака (слой
противоионов).

Избирательный характер адсорбции описывается следующими правилами:

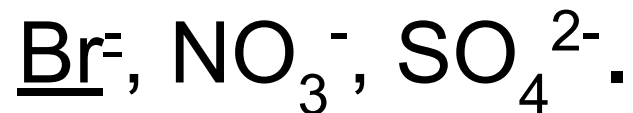
I. Правилом Панета-Фаянса: на поверхности кристалла преимущественно адсорбируются те ионы, которые входят в состав кристаллической решетки.

Например, адсорбент – $\text{Ag}\underline{\text{Cl}}$,
адсорбаты: $\underline{\text{Cl}}^-$, NO_3^- , SO_4^{2-} .

II. Правило изоморфизма:

На полярном адсорбенте из раствора электролита адсорбируются ионы, близкие по строению и размерам к одному из ионов кристаллической решетки адсорбента.

Например, адсорбент – AgCl , адсорбаты:



III. Если ионы-адсорбаты имеют одинаковые по знаку и разные по величине степени окисления, то в первую очередь адсорбируются ионы с большей степенью окисления:



Чем больше заряд иона, тем сильнее ион притягивается к противоположно заряженной поверхности адсорбента, тем лучше протекает адсорбция.

IV. Если ионы-адсорбаты имеют одинаковые по величине и знаку степени окисления, то в первую очередь адсорбируются ионы с большим радиусом, так как они менее сольватированы. Радиус гидратированного иона не соответствует радиусу иона в кристаллической решетке. Наличие гидратной оболочки уменьшает электростатическое взаимодействие ионов и препятствует адсорбции.

Например, для катионов: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$;

для анионов:

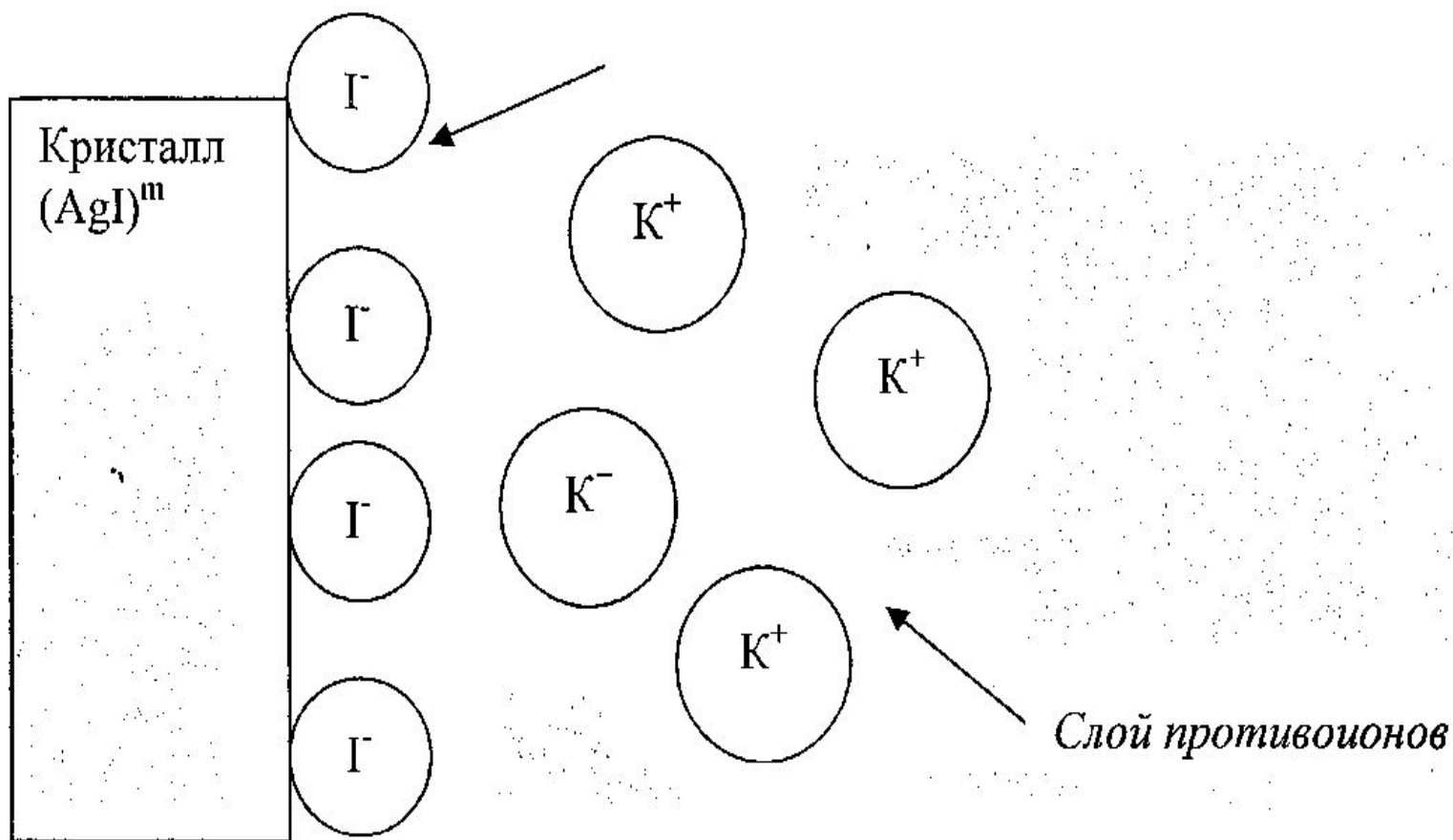
$\text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$.

Закономерности избирательной адсорбции можно проиллюстрировать на примере образования трудно растворимых соединений.

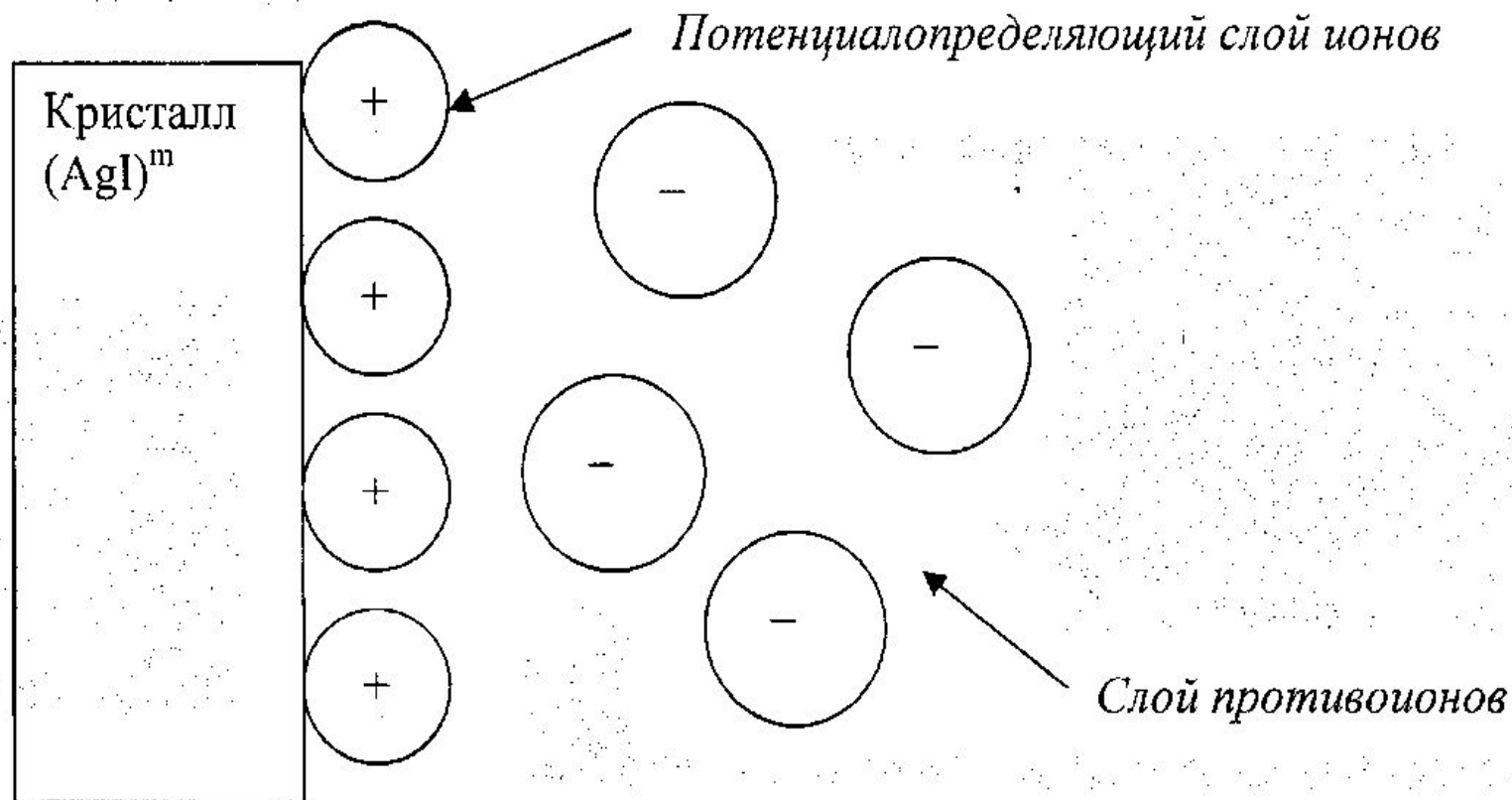


- если $n(\text{KI}) = n(\text{AgNO}_3)$, то поверхность осадка не заряжена;
- если $n(\text{KI}) < n(\text{AgNO}_3)$, то поверхность осадка заряжена «положительно»;
- если $n(\text{KI}) > n(\text{AgNO}_3)$, то поверхность осадка заряжена «отрицательно».

Строение ДЭС в случае, если $n(KI) > n(AgNO_3)$



Строение ДЭС в случае, если $n(KI) < n(AgNO_3)$



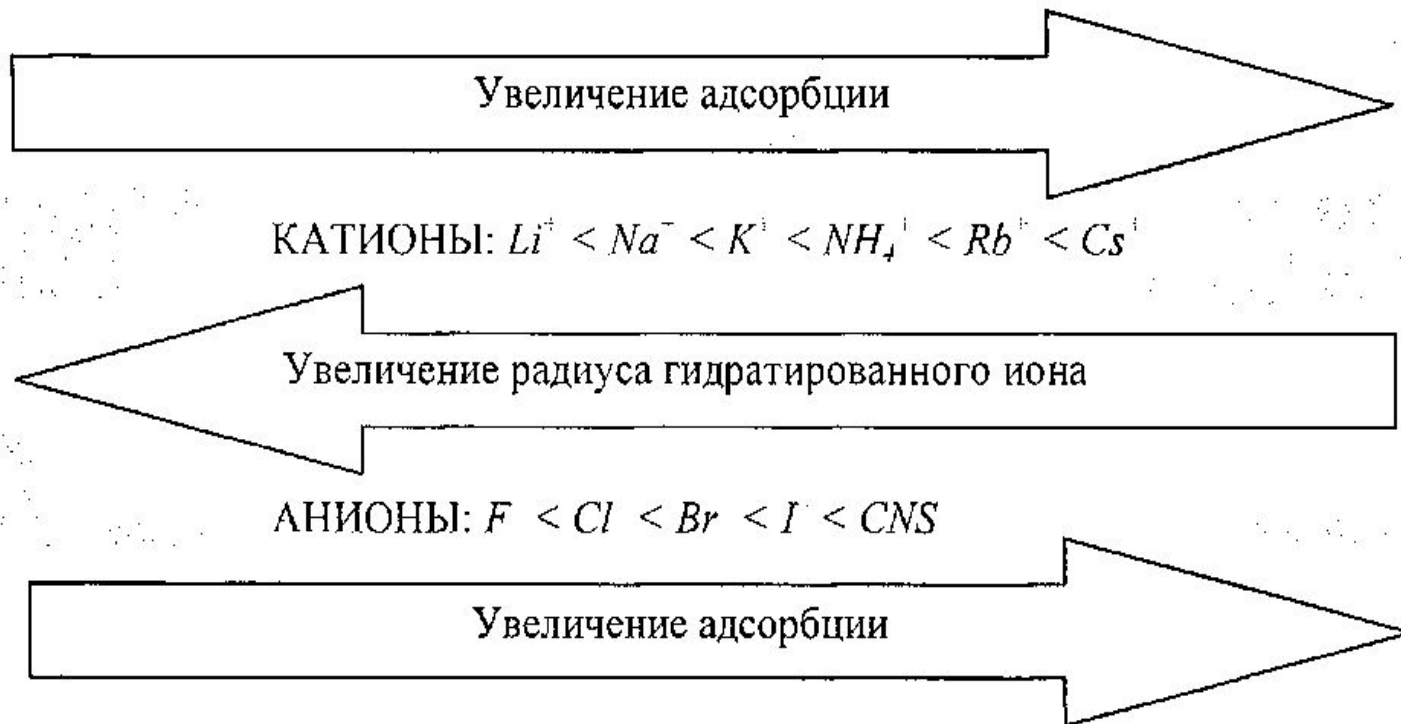
Исключения из правила Панета-Фаянса:

- крупные ионы с жесткой электронной структурой: CrO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и др. Такие ионы перекрывают на поверхности кристалла большую площадь, включая заряды с противоположным знаком и противоположного и одинаково заряженного знака. При этом возникают силы отталкивания не позволяющие большому иону приблизиться и адсорбироваться на кристалле.
- органические ионы (красители, алкалоиды) адсорбируются благодаря лабильности структуры.

Факторы, влияющие на избирательную адсорбцию:

- ***Природа адсорбента.*** Чем более полярным является адсорбент, тем лучше адсорбируются ионы из водных растворов.
- ***Природа иона-адсорбата.*** Адсорбируемость ионов зависит от заряда, радиуса и степени сольватации.

Ионы, расположенные в порядке возрастания (или уменьшения) адсорбционной способности, образуют ряды, называемые *лиотропными рядами*, или *рядами Гофмейстера*:



Различают необратимую и обратимую
электролитную адсорбцию.

При необратимой адсорбции адсорбат и адсорбент образуют нерастворимое химическое соединение.

При обратимой адсорбции ионы на поверхности адсорбента закреплены слабо и способны обмениваться с ионами из раствора. Такую электролитную адсорбцию называют

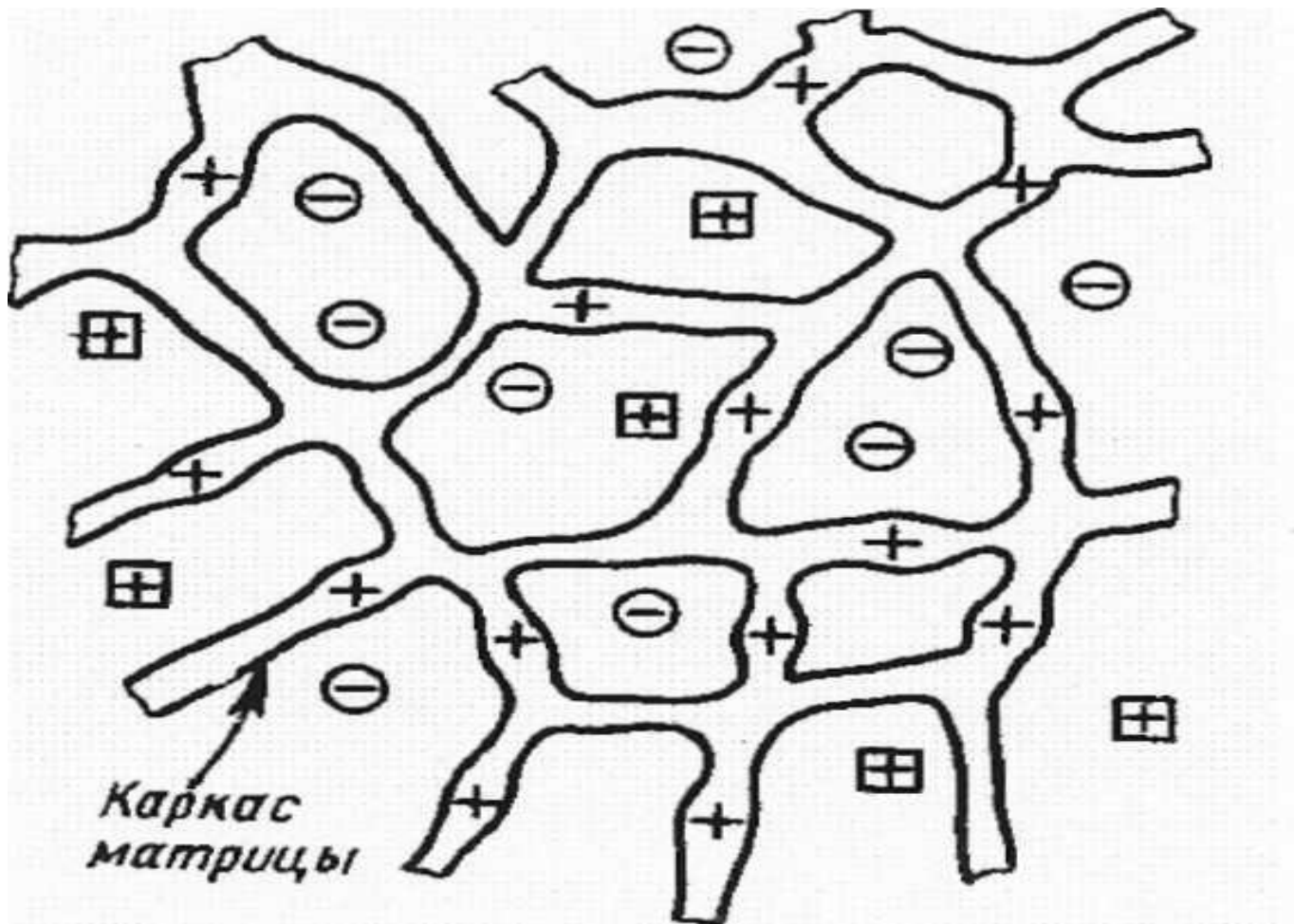
ионообменной.

2. Ионообменная адсорбция

- это процесс, при котором твердый адсорбент (ионит) обменивает эквивалентное количество своих ионов на ионы того же знака из жидкого раствора

Адсорбенты, способные к обмену ионов, называют **ионитами** или **ионообменниками**. Иониты имеют структуру в виде каркаса, «сшитого», обычно ковалентными связями. Каркас имеет положительный или отрицательный заряд, скомпенсированный противоположным зарядом подвижных ионов (противоионов), которые могут легко замещаться на другие ионы с зарядом того же знака. Каркас выступает в роли полииона и обуславливает нерастворимость ионита в растворителях.

Структура органического ионита



Классификация ионитов:

- *По происхождению:* природные (кристаллические силикаты, апатиты, гуминовые кислоты) и синтетические (в качестве каркаса используют гелеобразные пермутиты, алюмосиликаты, ионно-обменные смолы и ВМС (целлюлоза)).
- *По составу:* неорганические (apatиты,) и органические (гуминовые кислоты, сапропель, целлюлоза).
- *По знаку обмениваемых ионов:* катиониты (пермутиты, сапропель, целлюлоза), аниониты (apatиты), амфолиты (гуминовые кислоты).

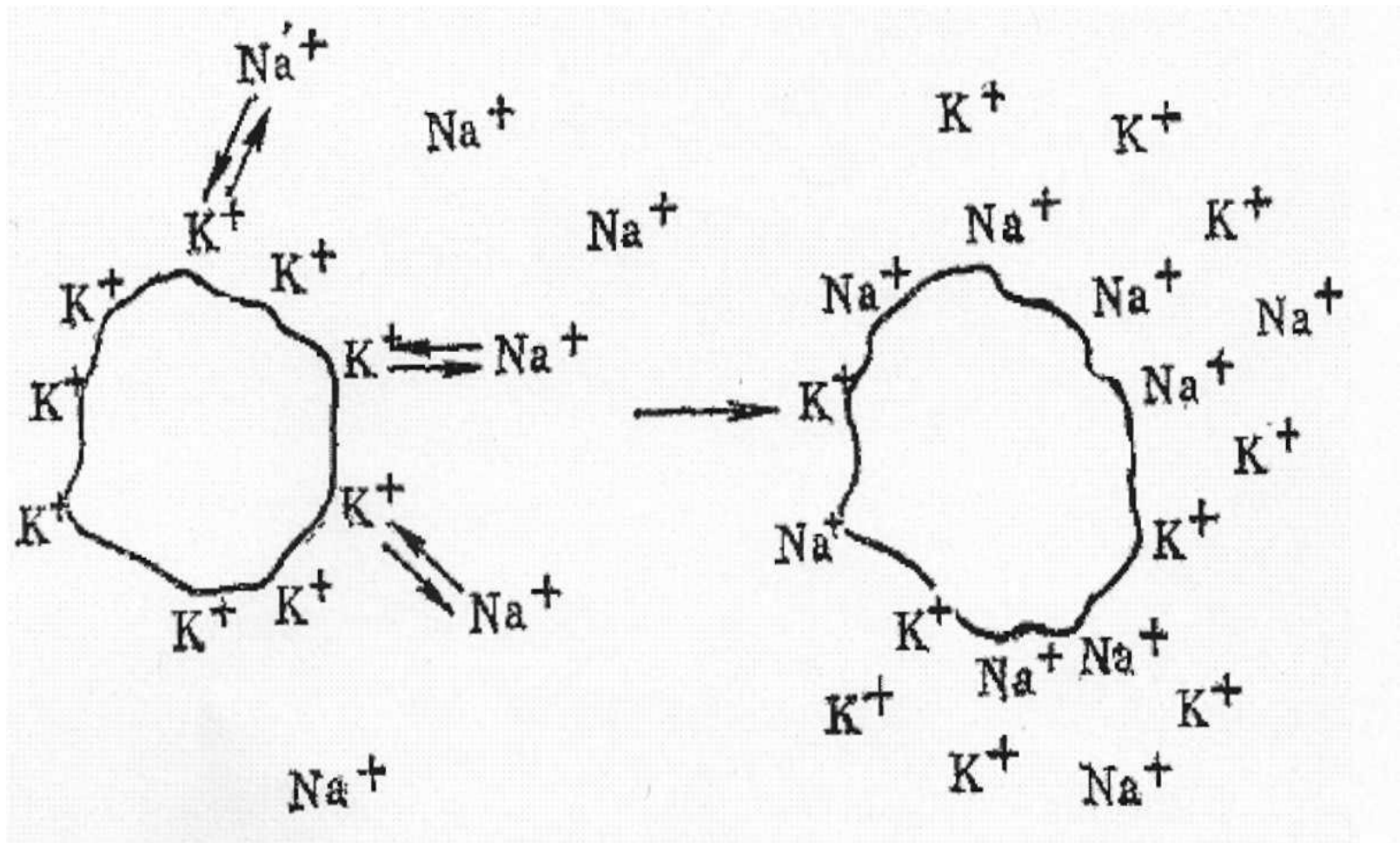
Каркас любого ионита, называемый матрица (R), не участвует в ионообменной адсорбции. На нём закреплены либо ионы (H^+ , Na^+ , Cl^- и др.), либо ионогенные группы ($-SH$, $-NH_2$, $-COOH$ и др.). Эти группы участвуют в ионообменной адсорбции.

В общем виде формулы ионитов записываются:



Ионный обмен представляет собой обратимое стехиометрическое замещение подвижного иона, связанного с ионогенной группой ионита на другой одноименно заряженный ион, находящийся в растворе. Он является *вторичной адсорбцией*, проявляющейся при наличии ДЭС. Обмен ионов между внешними и ионами ДЭС происходит под действием теплового движения. В наиболее простом случае слабый адсорбент вытесняется более сильным. В итоге «конкуренции» за активные центры адсорбента на нем окажутся оба вида адсорбированных ионов в количествах, пропорциональных величине их адсорбции.

Механизм действия ионитов



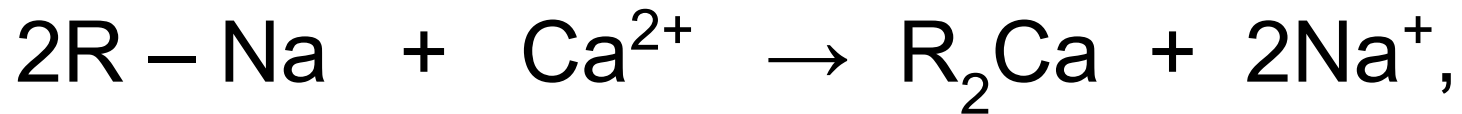
Катиониты - представляют собой нерастворимые многоосновные кислоты; они высвобождают и обменивают катионы.

Катиониты могут находиться либо в H^+ - форме, т. е. содержать способные к обмену ионы водорода, либо в солевой форме, имея катионы металла.

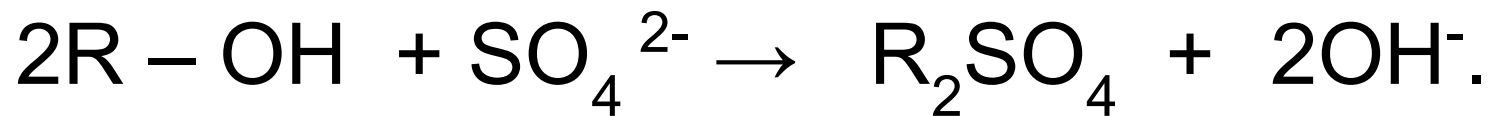
Аниониты являются нерастворимыми многоатомными основаниями, которые высвобождают и обменивают анионы.

Аниониты применяют как в ОН-форме, когда имеются обменные ионы гидроксила, так и в солевой (хлоридной, карбонатной и др.) форме.

Катиониты обмениваются только катионами, например:



аниониты – только анионами, например:



Амфолиты обмениваются и катионами и анионами.

Регенерация ионитов

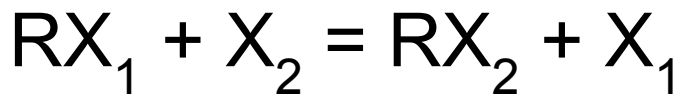
Поскольку ионообменная адсорбция обратима, катиониты и аниониты можно использовать неоднократно.

Для этого использованные катиониты обрабатывают кислотой, переводя их в H^+ -форму, а аниониты - раствором щелочи, переводя в OH^- -форму.

Количественной характеристикой ионита является **полная обменная емкость ПОЕ**

– количество вещества (в молях),
способное связать 1 кг (1 г) ионита в
равновесных условиях.

Пусть обмен происходит по уравнению:



$$ПОЕ = \frac{n_x}{m_{\text{ионита}}} = \frac{(C_0 - C)V}{m_{\text{ионита}}} = \frac{[RX_2]V}{m_{\text{ионита}}} = \frac{[RX_2]}{\rho_{\text{ионита}}}$$

Определение ПОЕ осуществляется на основе двух методов:

- **статического**, в основе которого лежит титрование. Так, например катионит в H^+ - форме, титруют раствором щелочи;
- **динамического**, в основе которого лежит пропускание раствора электролита через хроматографическую колонку, наполненную ионитом и регистрация зависимости концентрации поглощаемого иона в выходящем растворе (элюате) от объема прошедшего раствора.

Использование ионитов в фармации и медицине:

- *для очистки, умягчения жесткой и опреснения засоленной воды;*
- *консервирования крови (удаление катионов Ca^{2+});*
- *осуществление гемодиализа крови (используется ионит - алюмогель);*
- *беззондовой диагностики кислотности желудочного сока;*

- *детоксикации организма при различных отравлениях. Аниониты — антоцидные средства, катиониты для предотвращения ацидоза, предупреждения и лечения отеков, связанных с декомпенсацией сердечной деятельности ;*
- *в фарм.технологии как катализатор реакций этерификации, гидратации, дегидратации;*
- *для аналитических целей в качестве инструмента извлечения из смесей того или иного компонента.*