

УДК 550.41

В. А. КОПЕЙКИН, А. С. МИХАЙЛОВ

РАСТВОРИМОСТЬ И ФОРМЫ КРЕМНЕЗЕМА В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ ПРИ НОРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 2 I 1969)

Кремнезем в природных условиях может существовать в различных модификациях: кварца, тридимита, кристобалита, а также в виде различных аморфных разновидностей. Разные модификации кремнезема обладают разной растворимостью в воде. Экспериментальное определение растворимости кремнезема связано с рядом трудностей. Достижение равновесия в системе кремнезем — раствор требует длительного времени, и для многих выполненных определений нет уверенности, что оно было достигнуто. Это обстоятельство объясняет расхождения в определении растворимости кремнезема разными авторами (1-7). Поэтому некоторыми исследователями предпринимались попытки определить растворимость кремнезема другими способами, в частности путем физико-химических расчетов (8-10). В настоящее время имеются необходимые термодинамические данные для расчетов растворимости различных модификаций кремнезема в разбавленных растворах при различных рН, а также для расчета относительных концентраций различных ионов и комплексов кремнезема в растворе (11-17). Нами за основу взяты данные Латимера (12), пересчитанные аналогично данным Карпова с соавторами (17).

Установлено, что при рН 6—7 кремнезем в растворе существует практически полностью в форме недиссоциированной H_4SiO_4 (7, 18). Поэтому реакция растворения кварца в чистой воде при рН 7 может быть представлена уравнением:



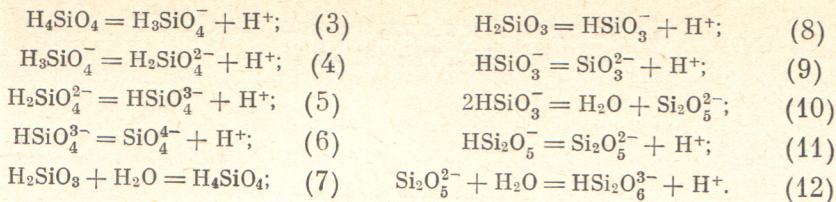
Растворимость кварца в чистой воде при нормальных условиях (1, 2) принимается нами равной 6 мг/л (10^{-4} мол/л). Константа равновесия реакции (1), численно равная концентрации ортокремневой кислоты, будет иметь это же значение. Используя известную из термодинамики формулу

$$\lg K = -\Delta Z^0 / 1,364, \quad (2)$$

можно определить изобарный потенциал реакции (1), а по нему — изобарный потенциал образования ортокремневой кислоты в водном растворе, который оказывается равным $-312,39$ ккал/мол. Детали аналогичного расчета подробно описаны в работе (19).

Кроме рассчитанного значения изобарного потенциала H_4SiO_4 в водном растворе, в дальнейшем понадобятся еще несколько значений ΔZ^0 (ккал/моль): кварц — 204,5 (11, 12); кристобалит — 204,35 (11, 17); тридимит — 204,15 (11, 17); кварцевое стекло — 203,15 (11, 17); H_2SiO_3 — 256,75 (12); SiO_3^{2-} — 224,25 (12) (все формы в твердом состоянии); аморфный кремнезем (твердый — 202,97; H_2SiO_3 — 253,55; HSiO_3^- — 240,35; H_3SiO_4^- — 299,16; $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ — 283,2; HSiO_4^{3-} — 266,83; SiO_4^{4-} — 250,46 (все формы в водном растворе рассчитаны нами).

При щелочных значениях рН, когда концентрация ионов H^+ снижается, ортокремневая кислота начинает диссоциировать, и в растворе образуются различные простые и сложные ионы. Происходящие при этом реакции могут быть выражены уравнениями:



Как следует из этих реакций, в общем случае в растворе могут существовать следующие формы кремнезема: свободные H_4SiO_4 и H_2SiO_3 , простые ионы H_3SiO_4^- ; $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$; HSiO_4^{3-} ; SiO_4^{4-} ; HSiO_3^- ; SiO_3^{2-} и сложные ионы HSi_2O_5^- ; $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$; $\text{HSi}_2\text{O}_6^{3-}$. Кроме этих форм, в растворах могут присутствовать также еще более сложные полимерные ионы. Однако относительная их доля в общей сумме растворенного кремнезема может дости-

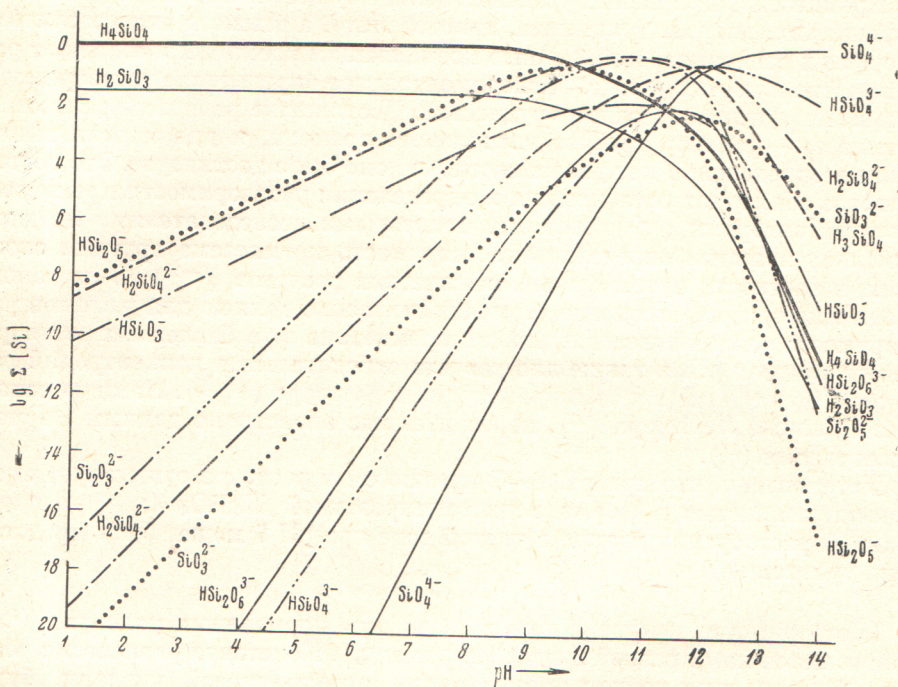


Рис. 1. Относительные концентрации различных форм кремнезема в зависимости от pH

гать ощутимых значений только в резко щелочных растворах, при pH более 11—12 ⁽¹⁴⁾. В силу этого в первом приближении присутствие этих полимерных ионов, вплоть до значений pH 12—13, можно не учитывать. Поэтому общую концентрацию кремнезема в растворе можно выразить суммой концентраций следующих компонентов:

$$\begin{aligned} \Sigma [\text{Si}] &= [\text{H}_4\text{SiO}_4] + [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] + [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] + [\text{HSiO}_4^{3-}] + \\ &+ [\text{SiO}_4^{4-}] + [\text{H}_2\text{SiO}_3] + [\text{HSiO}_3^-] + [\text{SiO}_3^{2-}] + \\ &+ [\text{HSi}_2\text{O}_5^-] + [\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}] + [\text{HSi}_2\text{O}_6^{3-}]. \end{aligned} \quad (13)$$

Значения констант равновесия реакций равны: для (3) $K_1 = 10^{-9,7}$ ⁽¹⁵⁾; (4) $K_2 = 10^{-11,7}$ ⁽¹⁵⁾; (5) $K_3 = 10^{-12}$ ⁽¹⁵⁾; (6) $K_4 = 10^{-12}$ ⁽¹⁵⁾; (8) $K_6 = 10^{-9,66}$ ⁽¹⁵⁾; (9) $K_7 = 10^{-11,8}$ ⁽¹⁵⁾; (10) $K_8 = 10^{+3,34}$ ⁽¹⁴⁾; (11) $K_9 = 10^{-9,8}$ ⁽¹⁴⁾; (12) $K_{10} = 10^{-12,8}$ ⁽¹⁴⁾.

Далее рассчитываем изобарный потенциал реакции (7), а по нему, при помощи формулы, примененной для реакции (1), — константу равновесия, которая оказывается равной $K_5 = 10^{+1,58}$. Имея значения констант равно-

веса реакций (3) — (12), можно методами, описанными в работе (19), рассчитать относительные концентрации различных ионов и свободных кремневых кислот в долях от суммы кремнезема в растворе.

Заменяя в уравнении (13) концентрацию всех форм ионов и свободной метакремневой кислоты через концентрацию H_4SiO_4 , константы равновесия реакций и концентрацию водородных ионов (для этого используются уравнения констант равновесия реакций (3) — (12)), получаем следующее выражение для суммы кремнезема в растворе:

$$\Sigma [Si] = [H_4SiO_4] \{ 1 + K_1/[H^+] + K_1K_2/[H^+]^2 + K_1K_2K_3/[H^+]^3 + K_1K_2K_3K_4/[H^+]^4 + 1/K_5 + K_6/K_5 [H^+] + K_6K_7/K_5 [H^+]^2 \} + [H_4SiO_4]^2 \cdot K_6^2K_8/K_5 [H^+] \cdot \{ 1/K_9 + 1 [H^+] + K_{10}/[H^+]^2 \}. \quad (14)$$

Приравнявая в уравнении (14) суммарную концентрацию кремнезема к единице, мы рассчитали относительные концентрации свободной H_4SiO_4 для выбранных значений pH; затем по значениям $[H_4SiO_4]$ и pH, при помощи формул для констант равновесия реакций (3) — (12), — относительные концентрации и всех других форм кремнезема в растворе. Результаты приведены на рис. 1.

Константа равновесия реакции (1) для кварца, а также и для других модификаций кремнезема не зависит от pH, т. е. концентрация свободной ортокремневой кислоты в растворе, находящейся в равновесии с твердой фазой кремнезема, для данной модификации кремнезема есть величина постоянная. Зная константу равновесия реакции типа (1), равную по своему значению равновесной концентрации ортокремневой кислоты с данной модификацией кремнезема, можно легко определить ее растворимость при разных pH простым делением этой константы на значение относительной концентрации ортокремневой кислоты в растворе. Константы равновесия реакций типа (1) для различных модификаций кремнезема определяют при помощи примененной ранее формулы (2) по значениям изобарных потенциалов этих реакций, которые, в свою очередь, вычисляются по величинам изобарных потенциалов образующихся и реагирующих компонентов. Результаты расчетов растворимости нескольких модификаций кремнезема, для которых есть данные о значениях изобарных потенциалов образования (кварц, кристобалит, тридимит, кварцевое стекло, аморфный кремнезем), изображены графически на рис. 2.

Кроме расчетных данных, на рис. 2 нанесены экспериментальные данные по растворимости аморфного кремнезема в зависимости от pH, полученные разными авторами (4, 8, 20, 21). Можно констатировать очень хорошую сходимость экспериментальных и расчетных данных.

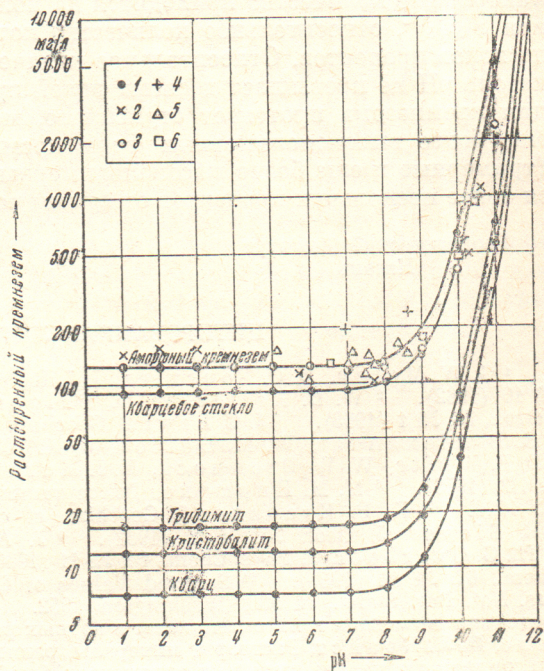


Рис. 2. Изменение растворимости кремнезема в зависимости от pH при нормальных условиях. 1 — вычислено нами; 2 — данные из (4), 3 — значения, рассчитанные по данным (4); 4 — данные из (20); 5 — данные из (8); 6 — значения, рассчитанные по данным (21)

Анализ материалов по растворимости различных модификаций кремнезема, полученных расчетным путем, позволяет сделать следующие выводы:

1. По увеличению растворимости отдельные модификации кремнезема располагаются в ряд: кварц — кристобалит — тридимит — кварцевое стекло — аморфный кремнезем. При этом отношение растворимостей любых из этих форм кремнезема сохраняется постоянным при всех значениях рН (см. рис. 2).

2. В диапазоне значений рН 1—7 растворимость каждой из модификаций кремнезема остается практически постоянной: для кварца 7 мг/л, кристобалита 12, тридимита 16, кварцевого стекла 88, аморфного кремнезема 120 мг/л.

3. При значениях рН до 7 кремнезем в водных растворах существует практически только в форме свободной ортокремневой кислоты.

4. Заметная диссоциация кремневой кислоты начинается лишь при рН 8 и выше. При рН 10 и 11 основная часть растворенного кремнезема представлена ионом H_2SiO_4^- , а при рН 12 — тремя формами простых ионов в равных количествах: $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, HSiO_4^{3-} и SiO_4^{4-} .

5. Образование димерных ионов в заметном количестве (более 1% от суммы кремнезема) начинается с рН 8. При этом рН из димерных форм наибольшее количество приходится на ион HSi_2O_5^- , а при рН 10—11 — на ион $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, относительное количество которого возрастает до нескольких десятков процентов. Относительное количество иона $\text{HSi}_2\text{O}_6^{3-}$ во всем диапазоне рН не превышает десятых долей процента. Поскольку полимеризация кремнезема протекает ступенчато, можно утверждать, что на долю еще более высокополимерных форм кремнезема, не учтенных в расчете (тримерные и еще более высокополимерные формы), не может приходиться более нескольких процентов от суммы всех форм кремнезема в растворе.

Геологический институт
Казань

Поступило
25 XII 1968

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. W. Morey, R. O. Fournier, J. J. Rowe, *Geochim. et cosmochim. acta*, **26**, № 10 (1962). ² W. D. Keller, W. D. Balgord, A. L. Reesman, *J. Sediment. Petrol.*, **33**, № 1 (1963). ³ J. C. Lewin, *Geochim. et cosmochim. acta*, **21**, № 3/4 (1961). ⁴ G. B. Alexander, W. M. Heston, R. K. Iler, *J. Phys. Chem.*, **58**, № 6 (1954). ⁵ D. E. White, W. W. Brannock, K. J. Murata, *Geochim. et cosmochim. acta*, **10**, № 1/2 (1956). ⁶ М. М. Пирютко, Диссертация, Инст. химии силикатов АН СССР, Л., 1960. ⁷ K. B. Krauskopf, *Geochim. et cosmochim. acta*, **10**, № 1/2 (1956). ⁸ R. Siever, *J. Geol.*, **70**, № 2 (1962). ⁹ J. A. Van Lier, P. L. de Bruijn, J. Th. G. Overbeek, *J. Phys. Chem.*, **64**, № 11 (1960). ¹⁰ G. B. Alexander, *J. Phys. Chem.*, **61**, № 11 (1957). ¹¹ Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, *Circ. Nat. Bur. Stand.*, № 500, Washington, 1952. ¹² В. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, 1954. ¹³ Р. М. Гаррелс, И. Л. Крайст, Растворы, минералы, равновесия, М., 1968. ¹⁴ Р. К. Айлер, Коллоидная химия кремнезема и силикатов, М., 1959. ¹⁵ Справочник химика, **3**, М., 1965. ¹⁶ В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчелдов-Петросян, Термодинамика силикатов, М., 1965. ¹⁷ И. К. Карпов, С. А. Кашик, В. Д. Пампура, Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии, «Наука», 1968. ¹⁸ И. И. Гинзбург, Е. С. Кабанова, В сборн. Кора выветривания, в. 3, Изд. АН СССР, 1960. ¹⁹ А. С. Михайлов, Геохимия, № 7 (1968). ²⁰ Го Окамото, Такеси Окура, Кудзуми Гото, В сборн. Геохимия литогенеза, ИЛ, 1963. ²¹ S. A. Greenberg, E. W. Price, *J. Ulys. Chem.*, **61**, № 11 (1957). ²² И. К. Карпов, В. Д. Пампура, ДАН, **162**, № 5 (1965).