

Ю. С. ЧЕРКИНСКИЙ, И. С. КНЯЗЬКОВА

О ЗАВИСИМОСТИ КОНЦЕНТРАЦИИ SiO_2 ОТ pH
НАД ТВЕРДЫМ КРЕМНЕЗЕМОМ

(Представлено академиком И. В. Тананаевым 6 VII 1970)

Вопрос растворимости кремнезема постоянно привлекает внимание при изучении многих природных и технических процессов. Однако в литературе (^{1, 2, 3, 5}), приводятся результаты исследований (в некоторых случаях противоречивые), которые трудно обобщить.

Данная работа посвящена изучению растворимости кремнезема в водных растворах неорганических соединений с разным pH. Изучались системы, в которых в твердой фазе содержался кремнезем. Исследования проводили при $t = 19 \pm 2^\circ \text{C}$ с аэросилом (содержание SiO_2 — 99,9%, уд. поверхность 248 m^2/g). При изучении растворимости кремнезема в щелочной среде использовали буферные растворы, полученные на основе $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и NaOH , а также насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Кислые среды создавались 1% растворами $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CaCl_2 , CaSO_4 , BeCl_2 .

Концентрация кремнезема в растворе в расчете на SiO_2 анализировалась молибдатным методом (⁶). Величину растворимости рассчитывали как среднеарифметическое из 9 определений. Ошибка опыта (среднеарифметическая) 3%. Измерение pH производили на pH-метре «Semac». Состояние весьма близкое к равновесному в системе аэросил — водный раствор наступает через 2—3 недели, что контролировалось по кинетике растворения аэросила.

Экспериментальные данные о равновесной концентрации в растворах (рис. 1) можно аппроксимировать степенным рядом

$$\lg C = a_1 + a_2(\text{pH}) + a_3(\text{pH})^2, \quad (1)$$

где C — равновесная концентрация SiO_2 г-мол/л, a_i — константы.

Использование полинома (1) имеет следующий физический смысл. Согласно опытным данным (рис. 1), кривая $\lg c = f(\text{pH})$ имеет минимум. Как увеличение, так и уменьшение величины pH вызывает рост концентрации SiO_2 в растворе. Таким образом, полином (1) не может быть ограничен членом a_1 . Наличие минимума можно объяснить тем, что силикатные ионы в растворе ведут себя как амфолиты. Возрастание концентрации SiO_2 в растворе, по мере уменьшения pH в кислых средах, можно считать дополнительным подтверждением факта существования положительно

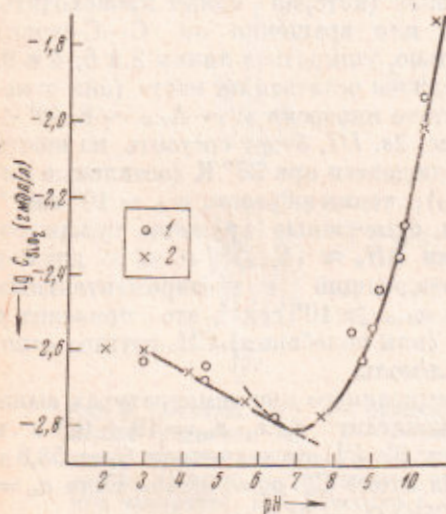
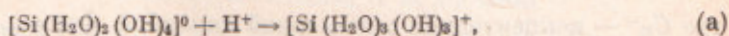


Рис. 1. Диаграмма pH — $\lg C_{\text{SiO}_2}$. 1 — наши данные, 2 — данные (⁵)

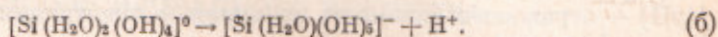
заряженных эквогидрососилеат-ионов, ранее обоснованного при помощи электродиализа (4).

Коэффициент a_2 в полиноме (1) отражает олигомерное строение силикатного иона в растворе. Действительно, согласно общей теории кислот и оснований для амфотерных аквагидрососилеат-ионов (к. ч. Si = 6), имеют место следующие реакции превращения нейтральных молекул в заряженные ионы:

в кислой среде



в щелочной среде



Согласно закону действия масс для реакции (a)

$$K_k = C^+ / C^0[\text{H}^+], \quad (2)$$

где C^+ и C^0 — концентрации кремнезема в растворе в виде ионов и нейтральных молекул соответственно (здесь и ниже, в первом приближении, принимаем коэффициенты активности $\gamma = 1$).

Если, следуя (5), принять $C^0 = \text{const}$, то уравнение (2), после логарифмирования и преобразования, примет вид

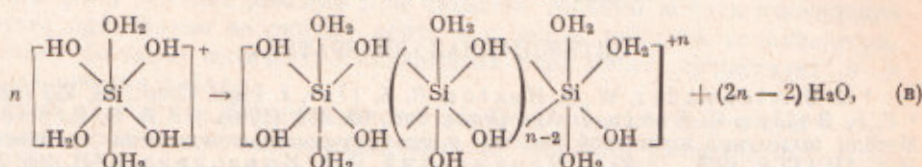
$$\lg C^+ = K - \text{pH}, \quad K = \lg(C^0 K_k). \quad (3)$$

Соответственно, для реакции (б) имеем

$$\lg C^- = K' + \text{pH}, \quad K' = \lg(C^0 K_a), \quad (4)$$

где K_a — константа равновесия реакции (б).

Уравнения (3) и (4), как следует из реакций (a) и (б), справедливы в случае, если в растворе силикатные ионы находятся как в мономерной, так и в олигомерной (полимерной) формах. Если олигомерный ион образуется по реакции (при учете, что к.ч. Si = 6):



то для нее после преобразований, подобных приведенным выше, закон действия масс приобретает вид

$$\lg C_M^+ = \frac{1}{n} \lg C_p^+ - \frac{1}{n} \lg K_p, \quad (5)$$

где C_M^+ — концентрация мономерной и C_p^+ — олигомерной катионных форм, K_p — константа равновесия реакции (в), n — средняя степень полимеризации.

Сочетая уравнения (5) и (3) получаем

$$\lg C_M^+ = K'' - \frac{1}{n} \text{pH}, \quad K'' = \frac{1}{n} (\lg K_k - \lg K_{pk} + \lg C_p^0), \quad (6)$$

где K'' — сумма членов, принимаемых неизменными.

Из сопоставления уравнений (6) и (1), видно, что действительно коэффициент a_2 в формуле (1) отражает олигомерное строение силикатных ионов в растворе. Простейший случай: кислые силикатные растворы. На основании экспериментальных данных получаем для интервала pH 3—7 расчетное уравнение

$$\lg C_M^+ = -2,44 - 0,053 (\text{pH}), \quad (7)$$

где C_M^+ — концентрация SiO_2 в форме катиона, г-мол/л.

В этом интервале pH $n \sim 20$, для реакции (a) $\text{p}K = -5 \pm 2$, для реакции поликонденсации типа (в) $\text{p}K = -50 \pm 2$.

В щелочной среде возрастание равновесной концентрации SiO_2 с увеличением pH также зависит от величины заряда, к.ч. Si и коэффициента активности. Подобным образом для реакции (б), учитывая поликонденсацию, в которой участвует многозарядный силикатный ион, произведя соответствующие расчеты, получаем уравнение

$$\lg C_M^- = K''' + \frac{q}{n}(\text{pH}) + f(\text{pH}), \quad (8)$$

где C_M^- — концентрация мономерной анионной формы, K''' — сумма членов, принимаемых неизменными, q — величина заряда силикатного иона; $f(\text{pH})$ — отражает зависимость величины концентрации кремнезема от к.ч. Si и коэффициента активности.

Экспериментальные данные для интервала pH 7—11 позволили получить расчетное уравнение

$$\lg C_M^- = 0,906 - 1,052(\text{pH}) + 0,075(\text{pH})^2, \quad (9)$$

где C_M^- — конц. SiO_2 в форме аниона в г-мол/л.

По производной $d(\lg C_M^-) / d(\text{pH})$ расчет согласно (9) дает средние величины n для интервала pH 7,2—8 $n \sim 15$; для pH 8—10 $n \sim 4$, а при pH 10,6 $n = 1-2$; последнее согласуется с данными (7). Рассчитанные по уравнению (9): изоэлектрическая точка (точка минимума) $C_{\text{min SiO}_2} = 1,32 \cdot 10^{-3}$ г-мол/л и pH 7,06, $\text{p}K = 7,5$ для реакции (б) и для реакции поликонденсации типа реакции (в) с увеличением pH от 7,42 до 10,6 $\text{p}K$ изменяется от $-5,0$ до $-4,8$.

Авторы выражают благодарность акад. И. В. Тананаеву за постоянное внимание и ценные советы при обсуждении работы.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
новых строительных материалов
Москва

Поступило
8 VI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. B. Alexander, W. M. Heston, R. K. Iler, J. Phys. Chem., 58, 453 (1954).
² P. S. Roller, G. Ervin, J. Am. Chem. Soc., 62, 461 (1940). ³ Е. Н. Егорова, Методы выделения кремневой кислоты и аналитического определения кремнезема, Изд. АН СССР, 1959. ⁴ Ю. С. Черкинский, Н. С. Князькова, ДАН, 186, № 6 (1969). ⁵ Р. К. Айлер, Коллоидная химия кремнезема и силикатов, М., 1959.
⁶ Л. И. Пономарев, Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород, Изд. АН СССР, 1961. ⁷ G. Jander, W. Heukshoven, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 201, 301 (1936).