

УДК 543.126.28

ХИМИЯ

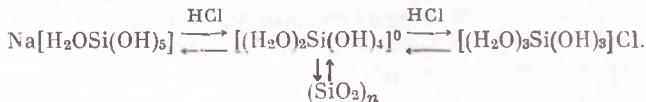
Ю. С. ЧЕРКИНСКИЙ, И. С. КНЯЗЬКОВА

О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КОМПЛЕКСНОГО
КРЕМНЕКИСЛОРОДНОГО КАТИОНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

(Представлено академиком И. В. Тананаевым 18 IV 1973)

В литературе (^{1, 2}) отмечалась вероятность образования некоторого рода соединения между кремнеземом и соляной кислотой, но ни характер, ни возможная стехиометрия такого соединения не были определены. Химическая реакция между кремнеземом и HCl возможна, если кремнезем в водном растворе существует в виде катиона. О том, что возможность образования кремнекислородного катиона реализуется, было показано нами ранее на основе экспериментальных данных о растворимости SiO₂ в водных растворах неорганических соединений с разным pH (³) и по электродиализу растворов силикатов (⁴).

Данная работа посвящена количественному изучению реакционной способности хлорида кремнекислородного комплексного катиона с NaOH, что может служить еще одним доказательством существования тригидрокситриаквасилиумиона (для Si к.ч.-6). Экспериментально, для получения надежных результатов методом кондуктометрического титрования, изучалась обратная реакция



При кондуктометрическом титровании использовали высокочастотную мостиковую схему, питаемую переменным током от звукового генератора 3Г. Измерение проводили при частоте 1000 Гц. Емкостная составляющая ячейки компенсировалась магазином емкостей МЕРП-Р513, а сопротивление измерялось магазином сопротивлений МСШ-Р58 с точностью 0,01 %. В качестве дифференциальных плечей схемы использовали безреактивные сопротивления $R_1=R_2=100$ ом; равновесие в схеме оценивалось с помощью осциллографического индикатора нуля ИНО-3М. Стеклянная ячейка с платинированными платиновыми электродами (площадь 100 мм²), с постоянно работающей мешалкой термостатировалась; температура во всех опытах была $24 \pm 0,5^\circ\text{C}$, что давало, по данным (⁵), точность кондуктометрического титрования 0,04 %.

Растворы для титрования готовили следующим образом. Брали 30 мл раствора NaOH ($C_{\text{NaOH}}=0,0084 N$) и смешивали с 70 мл раствора кремнезема ($C_{\text{SiO}_2}=95,01 \text{ мг/л}$). Контрольным раствором была смесь 30 мл раствора NaOH той же концентрации и 70 мл воды (вода, использованная в исследованиях, проверялась на отсутствие SiO₂). При титровании раствора HCl ($C_{\text{HCl}}=0,00501 N$) добавлялся из 50 мл burette порциями по 1–5 мл. Сопротивление замерялось по установлении равновесия через (1–2 мин.), что специально контролировалось. Известны (⁶) трудности титрования сильно разбавленных растворов, которые в данном случае возрастили в связи со сложностью объекта исследования. Поэтому титрование контрольного раствора осуществлялось 5 раз (в трех достигнутое полное совпадение). Раствор кремнезема титровался 10 раз (в 4 из них достигнутое полное совпадение). Во всех титрованиях каждая точка кри-

вой была получена как средняя арифметическая из 3 измерений. Определенные результаты титрований графически представлены на рис. 1.

Полученные данные говорят о следующем. Значения электропроводности для исходных растворов щелочи и силиката натрия (рис. 1) свидетельствуют в пользу того, что количество гидроксильных ионов в растворе силиката натрия меньше, чем в контрольном, ибо в последнем электропроводность больше. Это объясняется прошлой реакцией между SiO_2 и NaOH . Свообразен характер расположения кривых титрования (кроме начальной области): удельная электропроводность в исследуемом растворе всегда больше, чем в контрольном, что обуславливается меньшей подвижностью образующихся в результате реакции более крупных кремнекислородных ионов.

Как и следовало ожидать⁽⁷⁾, в сильно разбавленных растворах прямолинейность линии I (рис. 1) исказена, но, аппроксимируя, графоаналитическим методом получаем, что на 30 мл раствора NaOH пошло 56,0 мл раствора HCl , т. е. на 1 моль NaOH — 1,006 моля HCl . Таким образом, точность метода 0,6%. При титровании раствора силиката натрия было израсходовано на 23,6 мл HCl больше. Отсюда видно, что HCl расходуется не только на нейтрализацию щелочи, но и на взаимодействие с каким-то иным катионом, которым в данном случае может быть только кремнекислородный катион. По расчетам на 1 моль тригидрокстриаквасилициума расходуется 1,065 моля HCl . Полученные величины позволяют считать, что количественно достаточно надежно установлена стехиометрия реакции, в результате которой образуется комплексное кремнекислородное соединение тригидрокстриаквасилициумхлорид.

Это соединение, очевидно, неустойчиво; оно существует лишь в разбавленном водном растворе. Вместе с тем факт существования кремнекислородного катиона и его реакционную способность, вероятно, следует учитывать при исследовании миграции кремнезема в гидротермальных геохимических процессах, осуществлении деминерализации воды с помощью электродиализа и в некоторых других технологиях.

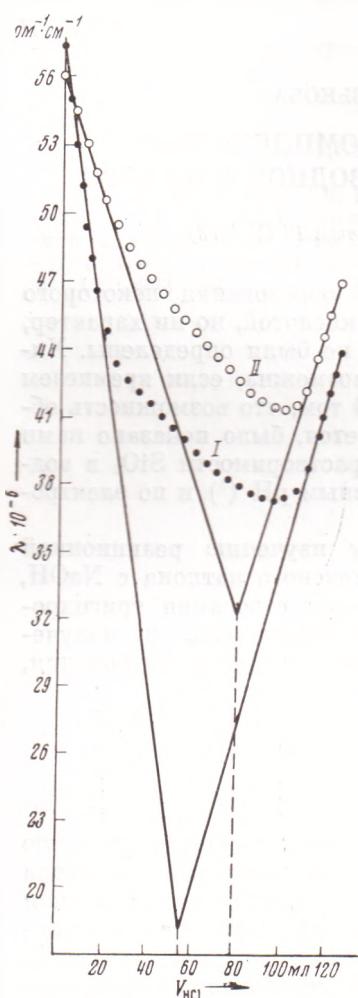


Рис. 1. Кривые кондуктометрического титрования растворов едкого натра (I) и силиката натрия (II)

при исследовании миграции кремнезема в гидротермальных геохимических процессах, осуществлении деминерализации воды с помощью электродиализа и в некоторых других технологиях.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
новых строительных материалов
Москва

Поступило
14 II 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Sadek, J. Ind. Chem. Soc., 29, 7 (1952). ² H. Sadek, S. Abonhagoum, J. Ind. Chem. Soc., 34, 443 (1957). ³ Ю. С. Черкинский, И. С. Князькова, ДАН, 198, 358 (1971). ⁴ Ю. С. Черкинский, И. С. Князькова, ДАН, 186, 1338 (1969). ⁵ З. М. Вайсберг, В. Е. Карпитская, Зав. лаб., № 3 (1951). ⁶ С. Глестон, Введение в электрохимию, ИЛ, 1951. ⁷ Г. Б. Пасовская, ЖАХ, 5, 13 (1958).