

硅酸聚合中盐效应的机理*

季明德

(江西大学化学系, 南昌)

在广泛 pH 范围内研究了硅酸聚合中盐效应的机理。实验结果表明: 外加盐的阳离子既可与水配位形成水合金属阳离子, 又可与硅酸负离子形成配合物。因此外加盐的阳离子同时以静电效应和化学反应两种机理来影响硅酸的聚合速度, 这种影响随溶液 pH 增大而加强。在强酸性溶液中, 外加盐被酸化成的酸和硅酸或硅酸阳离子反应, 以化学反应机理来改变硅酸的聚合速度。这一作用随溶液 pH 增大而减小。根据上述机理, 提出了一个表示硅酸聚合速度与包括盐效应在内的各种因素的关系式, 由此求得的计算值与实验值基本符合。

关键词: 硅酸聚合 盐效应机理

硅酸自聚反应, 是溶液中硅酸的基本特性。对它的深入研究, 在硅酸胶凝材料、有色金属提取和化工生产等方面, 都有很重要的意义。研究表明, 硅酸聚合反应速度不仅与溶液的 pH 值、硅酸浓度和温度等因素有关, 外加盐的存在, 也相当强烈地改变硅酸的聚合速度。通常把后一种效应称作硅酸聚合中的盐效应。

研究硅酸聚合中的盐效应, 已有半个世纪, 国外学者先后提出了催化作用⁽¹⁾、桥联机理⁽²⁾、第二盐效应⁽³⁾和电解质增强感胶性机理⁽⁴⁾等, 但这些机理难以说明广泛 pH 范围内的实验事实, 往往有其局限性。整体来说, 硅酸聚合中盐效应的机理至今还未搞清楚⁽⁵⁾。我们在广泛 pH 范围内系统研究了硅酸聚合中的盐效应, 提出了在硅酸聚合中同时存在着化学反应和静电效应两种机理, 实验条件不同, 这两种机理所占的比例也不同的理论, 可以说明现已获得的实验事实。同时提出了一个包括盐效应在内的硅酸聚合速度公式, 使硅酸聚合中盐效应的研究从定性说明进入到半定量计算的阶段。

硅酸聚合中盐效应的两种机理

外加盐在单硅酸钠溶液中, 除发生水化反应外, 还与硅酸发生反应。在强酸性溶液中, 外加盐阴离子被酸化形成的酸可与硅酸缩合成含外加阴离子的硅酸及其阳离子; 在弱酸性至碱性溶液中, 外加盐的阳离子与硅酸负离子反应, 形成该阳离子硅酸化合物。

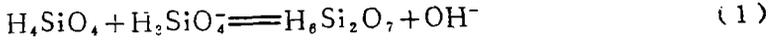
本文于1987年6月27日收到。

* 本文在25届国际配位化学会议(1987.7.)上展讲。

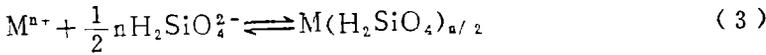
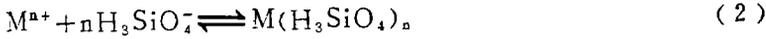
这两种反应都将改变溶液中硅酸的浓度，从而影响硅酸的聚合速度。外加盐对硅酸聚合速度的影响，可按化学反应和静电效应两种机理进行。

一、化学反应机理

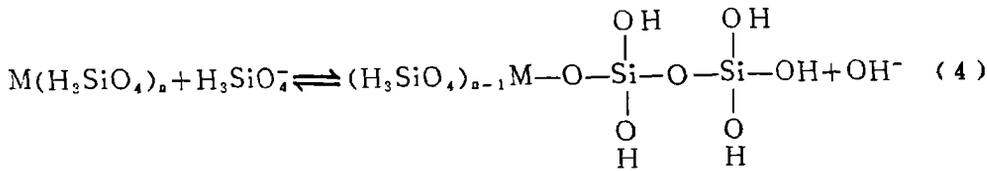
根据戴安邦教授提出的理论，硅酸聚合有酸性机制和碱性机制两种，在碱性机制区，硅酸按下式聚合⁽⁶⁾：



有外加盐存在时，硅酸在自身聚合的同时，硅酸负离子还与外加盐的阳离子发生反应：



$n > 1$ 时，形成的硅酸盐难溶于水，但适当控制金属离子和硅酸的浓度及溶液的 pH，硅酸盐沉淀就可避免。 $M(H_3SiO_4)_n$ 可按下式参与硅酸聚合。



(I) (II) (III)

(III) 与 (II) 可进一步聚合直至形成高聚物。金属离子的桥联作用，已在 Iler 对钙离子的研究中证实⁽²⁾。胶凝时间与 pH 之间，存在呈“N”形的胶凝曲线⁽⁶⁾。在曲线最低点的右边， $[H_3SiO_4^-] > [H_4SiO_4]$ ，硅酸的聚合速度随 $[H_4SiO_4]$ 增加而增大。式 (2) 反应使硅酸负离子浓度降低，硅酸中性分子（含有金属离子的硅酸分子）浓度增加，故反应 (2) 可加速硅酸的聚合反应。实验事实确实如此（图 1）。

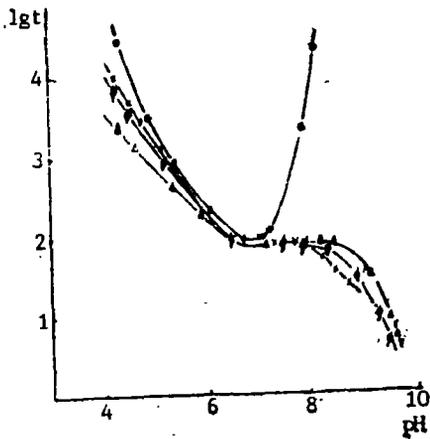


图 1 二价阳离子对硅酸聚合作用的影响⁽⁷⁾
 Fig. 1 Effect of divalent metal cations on rate of polymerization of silicic acid
 $[SiO_2] = 0.077M$ concn. of added salt: $0.010M$
 O no added salt × Mg(II)
 φ Ca(II) △ Ba(II)

在胶凝曲线最低点的左边, $[\text{H}_3\text{SiO}_4^-] < [\text{H}_4\text{SiO}_4]$, 硅酸聚合速度随 $[\text{H}_3\text{SiO}_4^-]$ 浓度增加而加快。若反应(2)在此区间显著发生, $[\text{H}_3\text{SiO}_4^-]$ 的浓度将下降, 这时外加盐的阳离子将起缓凝作用。这一点也为实验所证实(图2)。这一机理还与凝胶滤浆中金属离子浓度测定结果⁽⁷⁾相一致。

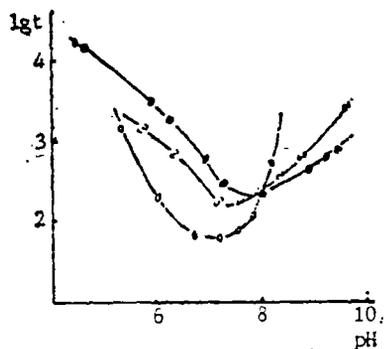


图2 三价阳离子对硅酸聚合速度的影响⁽⁷⁾

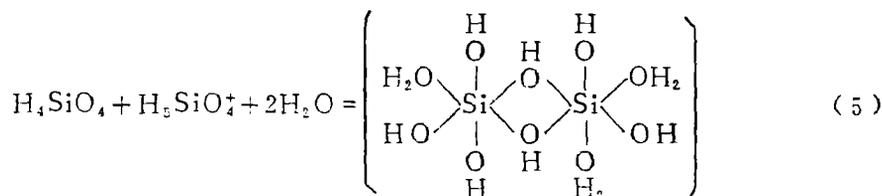
Fig. 2 Effect of trivalent metal cations on rate of polymerization of silicic acid

$[\text{SiO}_2] = 0.077\text{M}$ concn. of added salt; 0.010M

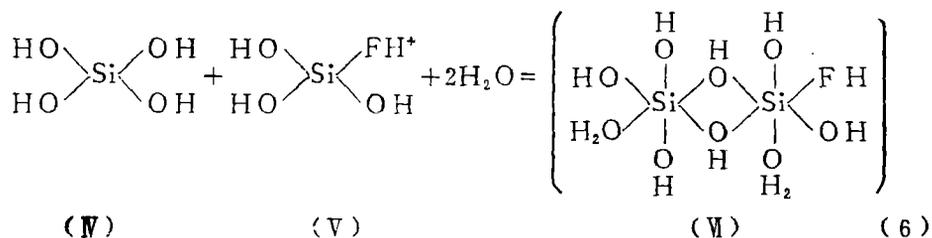
o no added salt · Al(III)

(-) Fe(III)

在硅酸聚合的酸性机制区, 硅酸将按下式聚合⁽⁸⁾。



在有外加盐存在时, 外加盐阴离子酸化成的酸, 如HF与硅酸发生反应, 生成 $\text{Si}(\text{OH})_3\text{FH}^+$, $\text{Si}(\text{OH})_3\text{FH}^+$ 也可参加硅酸聚合反应⁽⁸⁾。



(VI)和(V)可继续聚合直至高聚物。在酸机制区, $[\text{H}_5\text{SiO}_4^-] < [\text{H}_4\text{SiO}_4]$, 硅酸的聚合速度随 $[\text{H}_5\text{SiO}_4^-]$ 增加而加速, $[\text{Si}(\text{OH})_3\text{FH}^+]$ 的形成, 等于增加了硅酸阳离子的浓

度,故外加盐阴离子加速硅酸的聚合。对其它阴离子的研究,也取得了同样的结果^(7,8)。

二、静电效应机理

金属阳离子与硅酸形成化合物的能力,随溶液pH降低而减弱。溶液pH降到一定程度,金属离子主要以水合物的形态存在,化学反应机理相应地被静电效应所代替。由于水合金属离子可被带负电荷的多硅酸吸附,起中和电荷的作用,因而也可加速硅酸的聚合反应。显然这一作用的大小,决定于水合金属离子的有效电荷密度和浓度⁽⁹⁾。碱金属(图3,图中 T_s 表示外加盐总浓度)和碱土金属(图1)在碱性机制的酸性溶液中,这一作用表现得十分明显。

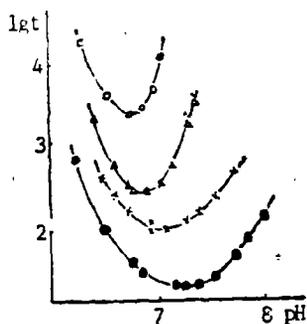


图3 一价阳离子对硅酸聚合速度的影响⁽⁹⁾

Fig. 3 Effect of monovalent metal cations on rate of polymerization of silicic acid
 $[\text{SiO}_2] = 0.03873\text{M}$ $T_s = 0.40\text{M}$
 o no added salt Δ LiCl
 x NaCl \cdot KCl

含盐效应的硅酸聚合速度公式

在硅酸聚合的碱性机制区,硅酸中性分子和硅酸负离子发生聚合反应,有外加盐存在时,硅酸负离子与外加盐的阳离子反应而形成中性分子,增加了硅酸中性分子的浓度,这时硅酸聚合速度可以下式表示:

$$\lg t = \lg a - \lg \{ [\text{H}_4\text{SiO}_4] + [\text{M}(\text{H}_3\text{SiO}_4)_n] \} [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] \quad (7)$$

式中 t 为胶凝时间, a 为包括比速常数在内的常数, M 为外加盐的阳离子(下同)。

在硅酸聚合的酸性机制区,硅酸中性分子与硅酸阳离子进行聚合,有外加盐存在时,外加盐酸化成的酸与硅酸反应,生成带外加盐阴离子的硅酸阳离子⁽⁸⁾,从而增加了硅酸阳离子的浓度,这时硅酸聚合速度可以下式表示:

$$\lg t = \lg b - \{ [\text{H}_5\text{SiO}_4^+] + [\text{Si}(\text{OH})_3\text{RH}^+] \} [\text{H}_4\text{SiO}_4] \quad (8)$$

式中 b 为包括比速常数在内的常数, HR 为外加盐阴离子酸化形成的酸(下同)。

在整个pH范围内,可将上述两式合并:

$$\lg t = \lg c - \lg \{ ([\text{H}_5\text{SiO}_4^+] + [\text{Si}(\text{OH})_3\text{RH}^+]) [\text{H}_4\text{SiO}_4] + ([\text{H}_4\text{SiO}_4] + [\text{M}(\text{H}_3\text{SiO}_4)_n]) [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] \} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \text{以 } [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] &= K_1 [\text{H}_4\text{SiO}_4] / [\text{H}^+]; [\text{M}(\text{H}_3\text{SiO}_4)_n] = \beta_M K_1^n [\text{M}^{n+}] \\ &[\text{H}_4\text{SiO}_4]^n / [\text{H}^+]^n; \\ [\text{H}_5\text{SiO}_4^+] &= [\text{H}^+] [\text{H}_4\text{SiO}_4] / K_0; [\text{Si}(\text{OH})_3\text{RH}^+] = \beta_{R_1} [\text{H}^+] \\ &[\text{HR}] [\text{H}_4\text{SiO}_4] / K_0. \end{aligned}$$

代入(9)式, 整理后得:

$$\begin{aligned} \lg t &= \lg c - 2 \lg [\text{H}_4\text{SiO}_4] \\ &- \lg \left\{ \frac{[\text{H}^+]}{K_0} + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \beta_{R_1} [\text{H}^+] [\text{HR}] / K_0 + \beta_M [\text{M}^{n+}] K_1^{n+1} \right. \\ &\left. \cdot [\text{H}_4\text{SiO}_4]^{n-1} / [\text{H}^+]^{n+1} \right\} \quad (10) \end{aligned}$$

由于外加盐除与硅酸发生化学反应外, 在硅酸聚合中还有静电效应, 实验表明, 硅酸聚合速度与水合金属离子的浓度和有效电荷密度成反比^[6]。因而式(10)可改写为:

$$\begin{aligned} \lg t &= \lg c - 2 \lg [\text{H}_4\text{SiO}_4] - d \lg \sigma [\text{M}^{n+}] \\ &- \lg \left\{ \frac{[\text{H}^+]}{K_0} + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{\beta_{R_1} [\text{H}^+] [\text{HR}]}{K_0} + \frac{\beta_M K_1^{n+1} [\text{M}^{n+}] [\text{H}_4\text{SiO}_4]^{n-1}}{[\text{H}^+]^{n+1}} \right\} \quad (11) \end{aligned}$$

式中 d 为比例系数, σ 为水合金属离子的有效电荷密度。实验时, 通常硅酸的总浓度和外加盐的总浓度为已知, 只要测得溶液的 pH 值, 就可利用有关常数用式(11)计算胶凝时间。

若外加盐为 1-1 价盐, 则 $n = 1$, 式(11)变为:

$$\begin{aligned} \lg t &= \lg c - 2 \lg [\text{H}_4\text{SiO}_4] - d \lg \sigma [\text{M}^+] \\ &- \lg \left\{ \frac{[\text{H}^+]}{K_0} + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{\beta_{R_1} [\text{H}^+] [\text{HR}]}{K_0} + \frac{\beta_M K_1^2 [\text{M}^+]}{[\text{H}^+]^2} \right\} \quad (12) \end{aligned}$$

设 T_A 为硅酸的总浓度

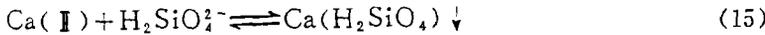
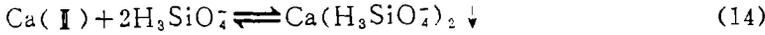
$$\begin{aligned} T_A &= [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] + [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] + [\text{H}_4\text{SiO}_4] + [\text{H}_5\text{SiO}_4^+] \\ &+ [\text{Si}(\text{OH})_3\text{RH}^+] + [\text{M}(\text{H}_3\text{SiO}_4)_n] \end{aligned}$$

以 $\alpha_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ 表示中性硅酸分子的分率, $\alpha_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = \frac{[\text{H}_4\text{SiO}_4]}{T_A}$ 。令 $\beta_1 = \frac{1}{K_2}$, $\beta_2 = \frac{1}{K_1 K_2}$, $\beta_3 = \frac{1}{K_0 K_1 K_2}$, $K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] [\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{SiO}_4^-]}$, 代入式(12), 整理后得:

$$\lg t = \lg c - 2 \lg T_A - d \lg \sigma [M^+] - \lg \left\{ \frac{\beta_1}{\beta_3} + [H^+]^2 + \beta_R [H^+]^2 [HR] + \frac{\beta_1^2 \beta_M [M^+]}{\beta_2 \beta_3 [H^+]} \right\} + \lg \left\{ \frac{(1 + \beta_1 [H^+] + \beta_2 [H^+]^2 + \beta_3 [H^+]^3 + \beta_1 \beta_M [H^+] [M^+] + \beta_3 \beta_R [H^+]^3 [HR])^2}{\beta_2 \beta_3 [H^+]^3} \right\} \quad (13)$$

外加盐的阳离子对硅酸聚合速度的影响

不同价态的外加盐阳离子，都会影响硅酸的聚合速度，其中多价离子的影响尤为强烈，情况也比较复杂。二价阳离子不仅加速了硅酸的聚合速度，而且改变了硅酸胶凝曲线的形状。例如当有Ca(II)离子存在时，硅酸除自身聚合外，还将发生如下反应：



适当控制硅酸和Ca(II)的浓度，在微酸性至微碱性溶液中，可不出出现固相沉淀。在此条件下， $H_2SiO_4^{2-}$ 的浓度很低，式(15)可以忽略，硅酸的胶凝时间可按式(11)计算。在此pH范围内，阳离子基本上按化学反应机理影响硅酸的聚合速度，阴离子没有明显影响，故式(11)可简化为：

$$\lg t = \lg c' - 2 \lg [H_4SiO_4] - \lg \left\{ \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1^3 \beta_{Ca(II)} [Ca(II)] [H_4SiO_4]}{[H^+]^3} \right\} \quad (16)$$

取 $K_1 = 10^{-7.1} (10)$ 、 $K_{Ca^{2+}} = 10^{-12.0} (11)$ ， $\lg c'$ 取-1.12，按式(16)计算结果列于表1和图4。

表1 钙离子对硅酸聚合速度的影响

Table 1 Effect of Ca(II) on the Rate of Polymerization of Silicic Acid

pH	5.00	6.00	7.00	7.50	8.00	8.50	9.00
$\lg t_{calc.}$		2.330	1.732	1.733	1.860	1.971	2.023
$\lg t_{expt.}$		2.310	1.741	1.780	1.833	1.801	1.750
$\lg t_{no. Ca(II)}$	3.335	2.394	1.834	1.915	2.226	2.659	3.134

note: $T_A = 0.077M$, $T_S = 0.010M$, $30^\circ C$

结果表明，在pH8以内，计算值与实验值完全相符。pH增加时，由于反应(15)的发生，所以在接近pH9时，实验值明显偏离计算值。

随着溶液pH值的降低，水合金属阳离子浓度逐渐增大，而金属阳离子硅酸化合物的浓度逐渐减小，外加盐阳离子的化学效应逐渐被静电效应所代替。在静电效应占主导地位时，若固定溶液的pH和硅酸总浓度，则式(11)的第2、4两项及式(13)的第2、4、5三项均近似为常数，可并入常数项，式(11)、(13)可简化为：

$$\lg t = \lg c'' - d \lg \sigma [M] \quad (17)$$

对同一种金属离子而言, σ 为常数, 硅酸胶凝时间随金属离子浓度增加而减少, 并呈线性关系; 取相同浓度的不同金属离子来做试验时, $[M]$ 为常数, 胶凝时间随金属离子在溶液中的有效电荷密度增加而减少, 同样存在线性关系。图5和图6是根据实验结果^[9, 12]绘制而成, 确证存在着线性关系。

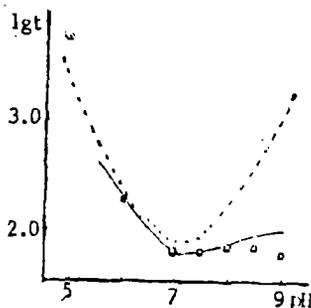


图4 钙离子对硅酸聚合速度的影响

Fig. 4 Effect of $\text{Ca}(\text{II})$ on the rate of polymerization of silicic acid

dotted line—sodium monosilicate solution without $\text{Ca}(\text{II})$

solid line—sodium monosilicate solution with 10 mmol CaCl_2
(calculated value)

O—sodium monosilicate solution with 10 mmol MCaCl_2
(experimental result)

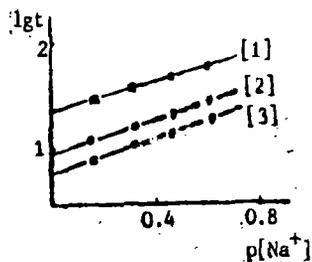


图5 钠离子浓度与胶凝时间的关系

Fig. 5 Relationship between concentration of sodium ions and gelation time pH: [1] 6.0, [2] 6.5, [3] 7.0

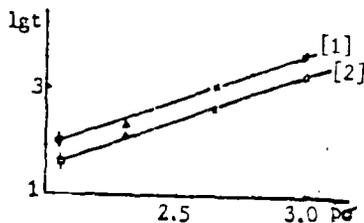


图6 阳离子的电荷密度与胶凝时间的关系

Fig. 6 Relationship of effective charge density of cation and gelation time pH: [1] 6.0, [2] 6.5

O: H^+ X: Li^+

Δ : Na^+ σ : K^+

外加盐的阴离子对硅酸聚合速度的影响

外加盐的阴离子对硅酸聚合速度的影响, 若干工作都证明基本上按化学反应机理进行, 其强度与阴离子酸化成的酸的第一级酸离解常数成反比^[9, 12]。在已研究的阴离子

中, 氟离子的影响最强。现以氟离子为例来计算阴离子对硅酸聚合速度的影响。保持硅酸总浓度不变, 式(13)第二项为常数, 可并入常数项; 在酸区, 阳离子的影响较小, 可以忽略, 式(13)变为:

$$\lg t = \lg e + \lg \left\{ \frac{(1 + \beta_1 [\text{H}^+] + \beta_2 [\text{H}^+]^2 + \beta_3 [\text{H}^+]^3 + \beta_F \beta_3 [\text{H}^+]^3 [\text{HF}]^2)}{\beta_2 \beta_3 [\text{H}^+]^3} \right\} - \lg \left\{ \frac{\beta_1}{\beta_3} + [\text{H}^+]^2 + \beta_F [\text{H}^+]^2 [\text{HF}] \right\} \quad (18)$$

式中 β_F 为 $[\text{Si}(\text{OH})_3\text{FH}^+]$ 的形成常数, 其值取 $1.7 \times 10^{22} \text{ (}^{13}\text{)}$; $\beta_1 = 2.09 \times 10^{12}$, $\beta_2 = 3.98 \times 10^{20}$, $\beta_3 = 2.8 \times 10^{17} \text{ (}^{10}\text{)}$; 氟化氢的形成常数为 $10^{2.80} \text{ (}^{14}\text{)}$, $\lg e$ 取 -3.0 。计算结果见图 7。从图 7 可见, 计算结果与实验事实基本相符。

综上所述, 我们提出的硅酸聚合中盐效应的机理, 可解释广泛 pH 范围内硅酸聚合中盐效应的实验事实。在此基础上建立起来的硅酸聚合速度公式, 可半定量地反映硅酸聚合中盐效应的强弱。

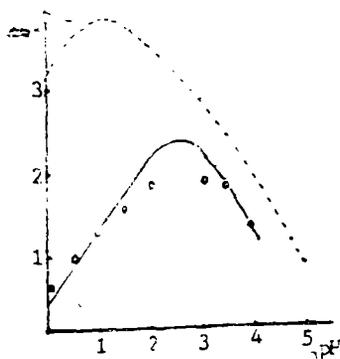


图 7 氟离子对硅酸聚合速度的影响

Fig. 7 Effect of fluoride ion on the rate of polymerization of silicic acid

dotted line—sodium monosilicate solution without fluoride-ion

solid line—sodium monosilicate solution with 3.3 m mol NaF
(calculate value)

O—sodium monosilicate solution with 3.3 m mol NaF
(experimental result⁽⁸⁾)

致谢: 本文承南京大学配位化学研究所陈荣三教授热情指导并审阅全文, 特此感谢。

参 考 文 献

- [1] Iler, R.K., *J. Phys. Chem.*, 56, 678(1952); *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*, 45 Cornell Univ. Press Ithaca, (1955).
 [2] Iler, R.K., *J. of Colloid and Interface Science*, 53(3), 476(1975).
 [3] Moulik, S.P., Mullick, D.K., *J. Polymer. Sci.*, PART-1, 4, 811(1966).

- [4] Allen, L.H., Matijevic, E., *J. Colloid Interface Sci.*, 31, 287(1969).
- [5] Iler, R.K., *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, p.374(1979).
- [6] 戴安邦, 南京大学学报(化学版), 1, 1—18(1963); 中国科学(英文版) x11(9), 1311—1320(1963).
- [7] 季明德、程琦、谢建鹰, 江西大学学报(自然科学版), 9(4), 71—76(1985); 中国化学会无机化学第二届年会论文集(1983).
- [8] 戴安邦、陈荣三, 化学学报, 29(6), 384—389(1963).
- [9] 季明德, 江西大学学报(自然科学版), 6(4), 13—19(1982).
- [10] 戴安邦、陈荣三、柳海澄、陈月华, 化学学报, 40(8), 767(1982).
- [11] 陈荣三、王金晔、柳海澄、戴安邦, 化学学报, 40(11), 1084(1982).
- [12] 戴安邦、陈荣三、季明德、戴庆平、张雪琴、王伯康, 南京大学学报(自然科学), 8(1), 80(1964).
- [13] 陈荣三、柳海澄、王金晔、戴安邦, 高等学校化学学报, 3(1), 19—27(1982).
- [14] Srinivasan, K., Rechnitz, G.A., *Anal. Chem.*, 40, 509(1968).

MECHANISM OF SALT EFFECT ON POLYMERIZATION OF SILICIC ACID

Ji Mingde

(*Chemistry Department, Jiangxi University, Nanchang*)

We have studied the mechanism of the polymerization of silicic acid in wide pH range. Experimental results showed that the cation of the added salts combined either with water forming aquo-metal ions or with the anion of silicic acid forming coordination complexes and thus giving rise to two different effects on the rate of polymerization of silicic acid; electrostatic and chemical reaction. The relative degree of these two effects depends on the pH of the solution and the total cationic effect of salts increased with the increase of pH of the solution. In strongly acidic solution, the added salt will be acidified to form an acid which reacts with silicic acid or its cation and variates the rate of polymerization reaction. This effect decreases with increase of pH of the solution.

On the basis of the above findings, an equation has been derived to express the relationship of the rate of polymerization of silicic acid and various factors with salt effect included. The equation gives calculated values in fairly good agreement with experimental results.

Keywords polymerization of silicic acid mechanism of salt effect