

硅酸及其盐的研究

XXI.三甲基硅烷化-气相色谱法 测定单硅酸的离解常数

陈荣三 杨宇翔 郭腊梅 王占文* 柳海澄 戴安邦

(南京大学配位化学研究所, 南京 210008)

由于硅酸的聚合性质, 单硅酸易发生聚合, 溶液中硅酸总量不能代表单硅酸的含量, 因而其离解常数不易测准, 各家所得数据不一。本文用三甲基硅烷化-气相色谱法测得硅酸溶液中单硅酸含量以求得不同时间下单硅酸的最快聚合点的 pH, 并以时间外推法求得单硅酸的标准离解常数。本文还用离子强度外推法, 求得了单硅酸热力学离解常数。这些常数和公认值一致。

关键词: 离解常数 单硅酸 三甲基硅烷化-气相色谱法

前 言

单硅酸的离解常数是表征其基本性质的重要数据。前人已有不少工作。但由于测定的方法和实验条件不同, 所得数据很不一致^[1]。更重要的是在单硅酸的水溶液中不仅有单硅酸, 还有各类聚合体, 且由于硅酸的聚合性质, 致使各物种的浓度常随溶液的酸度、浓度、温度和外加盐等条件的改变而改变^[2]。因此要测定一个如此复杂体系中的单硅酸离解常数当然是十分困难的。现已公布的各家单硅酸离解常数数据不一。 pK_1 在 9.1~10 之间^[1], Greeberg^[3] 用电动势法、电导法和溶解度法测得单硅酸 pK_1 依次为 9.85、9.9 和 9.77(25℃); Bussey^[4] 用精确电位滴定法求得 $pK_1 = 9.82(25℃)$ 。本实验室曾用“N”曲线法推得 pK_1 在 6.7~8.2 之间^[5], 因为实验系在单硅酸到达多硅酸直至凝胶过程中所测得, 只能称为胶凝离解常数, 当然与上述硅酸标准离解常数有不小差别。

本文利用有机单活性基 $(H_3C)_3Si-$ 与硅酸活性基 $\equiv Si-OH$ 反应, 使之变成惰性端基 $\equiv Si-O-Si(CH_3)_3$ 以防止聚合, 此法制成的三甲基硅烷化衍生物, 热稳定性好, 易溶于有机溶剂, 易挥发, 故可用气相色谱检测。本文从测出的单硅酸浓度变化与 pH 和时间关系求 pK_1 , 原理和“N”曲线法相同^[5], 并通过离子强度外推法求出热力学离解常数。

实 验 部 分

一、试剂

$Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ (A.R.); 六甲基二硅醚 (>99%) (HMDS); 异丙醇 (A.R.); 正十四烷

· 本文于1990年2月21日收到。
国家自然科学基金资助课题。
* 南京化工学院。

(G.R.); Amberlyst-15 阳树脂; 其他皆为分析纯试剂。

二、仪器

pHS-2 型酸度计, 改装的 SP2305 型气相色谱仪 (北京分析仪器厂); 岛津 GC-9A 型色谱仪 (日本)。DP-03 色谱数据处理机 (温州仪器厂); VG-ZAB-HS 双聚焦质谱仪 (英国)。

三、测定方法

1. 硅酸衍生物色质联用法定性鉴定

- (1) 精确称取 4.000g 正十四烷(N_{14})溶于 50ml 六甲基二硅醚中, 作为内标物溶液。
- (2) 称取一定量九水硅酸钠配成 $1.9\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的溶液, 静置二个月, 令其平衡。
- (3) 硅酸钠溶液硅烷化: $9\text{ml HCl}:\text{H}_2\text{O}(2:1)+15\text{ml}$ 丙酮+8ml HMDS
+2ml N_{14} / HMDS(4g / 50ml) → 加入 2ml 硅酸钠溶液 → 搅拌 90min, 水洗三次,
分离 → 加树脂 Amberlyst-15, 超声 1 小时 → 滤去树脂 → 硅烷化衍生物。
- (4) 在色-质联用仪上作硅烷化衍生物色-质图。

电子轰击法, 电子束能量 70eV, 毛细管, OV101, 温度 280℃, 色谱操作参数见下文。

2. 单硅酸标准离解常数及热力学离解常数的测定

- (1) 精确称取 4.000g 正十四烷溶于 100ml HMDS 作为内标物溶液。
- (2) 配制一定浓度硅酸钠溶液, 并用重量法分析 SiO_2 含量, 备用。
- (3) 取上述硅酸钠溶液配成含 SiO_2 $1.000\text{g} / \text{l}$, 而含 NaCl 分别为 0.0、0.4、1.0、2.0 和 $3.0\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的五种溶液。
- (4) 取(3)的五种溶液各 50ml, 分别与 6~8 种不同浓度的 50ml 盐酸溶液 25℃ 恒温后混合, 配制成 30~40 种混合溶液, 备用。此时, 上述五种溶液中离子强度 I 分别是: $I_1 \approx 0.02 \sim 0.03$, $I_2 = 0.2$, $I_3 = 0.5$, $I_4 = 1.0$, $I_5 = 1.5$ 。用计时器计时, 测其 pH, 隔一定时间取样进行硅烷化。方法如 1.(3) 中所示, 其中丙酮改为异丙醇, 所得硅烷化衍生物在 SP2305 型色谱仪上分析, 用 DP-03 色谱数据积分仪处理数据。气相色谱采用不锈钢柱 ($3\text{mm} \times 1\text{m}$) 充填含固定相 SE-30 3% 的 chromosorb GAW DMCS-treated 80~100mesh⁽⁶⁾, 程序升温, 用氢火焰检测器(FID)检测。

结果处理及讨论

一、硅酸衍生物色质联用法定性鉴定

本文在使用 Lentz⁽⁷⁾ 法使硅酸钠溶液硅烷化时, 先将浓盐酸与水混合成 2:1 溶液, 然后再与标样及六甲基二硅醚混合作为混合试剂, 避免直接移取浓盐酸, 因此操作方便, 其余皆与 Lentz 法相同。

图 1 是 $1.9\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 硅酸钠溶液硅烷化后衍生物图。色-质联用仪对各个峰的鉴定结果已标在峰上, 它们各自的质谱图已测定(图略)。文献[8]指出, 硅酸衍生物很难找到它的分子离子峰, 质谱上出现的是分子失去一个 CH_3 成 $[\text{M}-15]^+$ 离子峰和再失去一个

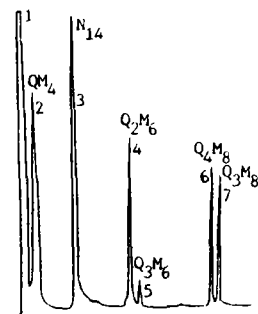
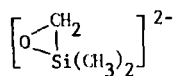


图 1 硅酸钠衍生物水溶液色谱图

Fig.1 Chromatogram of sodium silicate in derivatives solution

成 $[M-103]^{3+}$ 离子峰, 根据这两个峰可获得完整分子的分子量, 其他质荷比(M/e)碎片是衍生物断裂较厉害时形成的。对质谱图的分析见表 1。实验也证实了硅酸钠酸化后有各种聚合态生成。

表 1 硅酸衍生物色质分析

Table 1 Chromatography-Mass Spectra Analysis of Silicic Acid Derivatives

peak number	M / e	corresponding ions	derivatives	mol. wt.	structure
2	369	$(M-15)^+$	QM_4	384	$\begin{array}{c} M \\ M-Q-M \\ M \end{array}$
	281	$(M-103)^{3+}$			
4	591	$(M-15)^+$	Q_2M_6	606	$\begin{array}{c} M \quad M \\ M-Q-Q-M \\ M \quad M \end{array}$
	503	$(M-103)^{3+}$			
5	651	$(M-15)^+$	Q_3M_8	666	$\begin{array}{c} M \quad M \\ \quad O \\ M-Q-Q-M \\ \quad M \quad M \end{array}$
	563	$(M-103)^{3+}$			
6	873	$(M-15)^+$	Q_4M_{10}	888	$\begin{array}{c} M \quad M \\ M-Q-Q-M \\ M-Q-Q-M \\ M \quad M \end{array}$
7	669	corresponding chain silicic acid	Q_5M_{12}	828	$\begin{array}{c} M \quad M \quad M \\ M-Q-Q-Q-M \\ M \quad M \quad M \end{array}$
	281 (maximum abundance)				

note : Q represents $Si(O_{0.5})_4$ M represents $(CH_3)_3SiO_{0.5}$

二、单硅酸标准离解常数与热力学离解常数的测定

pH 不同的硅酸溶液硅烷化后单硅酸衍生物色谱图如图 2。所有试液色谱图形状与此类似, 只是单硅酸峰面积有变化。分别将各样品在不同 pH 时的单硅酸峰面积 A_{Si} 及标样正十四烷峰面积 $A_{N_{14}}$ 作 $A_{Si}/A_{N_{14}} \sim pH$ 图, 得图 3 和图 4 (图 5、6 和 7 从略)。取出各曲线的最低点 pH 值列于表 2。

表 2 最快聚合点的 pH

Table 2 pH of the fastest polymerization point

pH	t_{min}				
		10	20	30	50
0.02~0.03	I	9.43	9.32	9.17	8.79
0.2		9.36	9.18	8.71	8.56
0.5		9.18	9.10	8.72	8.54
1.0		8.77	8.69	8.57	—
1.5		8.21	8.10	—	—

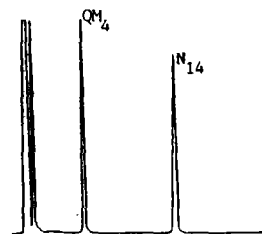


图 2 单硅酸衍生物色谱图

Fig.2 Chromatogram of monosilicic acid derivative (pH9.75, $SiO_2, 0.50g/l$)

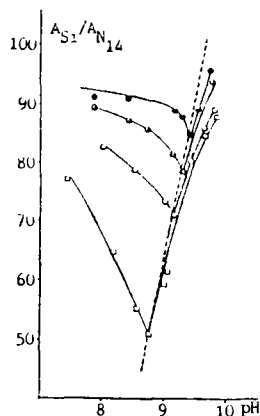


图3 不同时间下单硅酸浓度变化与 pH 的关系

Fig.3 Relationship between the variations of monosilicic acid concentration and pH at different time (Ion strength $I_1 \approx 0.02 \sim 0.03$) laying up time after regulation pH, 10min(○); 20min(●); 30min(□); 50min(■).

图4 不同时间下单硅酸浓度变化与 pH 的关系

Fig.4 Relationship between variations of monosilicic acid concentration and pH at different time ($I_2 = 0.2$) the symbol as Fig.3

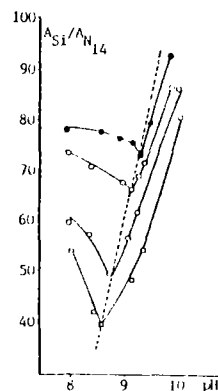
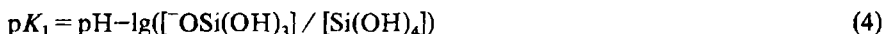
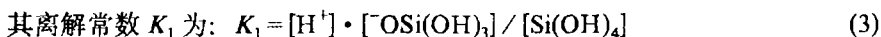
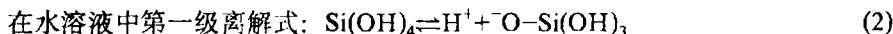


图3和图4的每条曲线都呈V形,各有一最低点。单硅酸的聚合反应是:



从式(4)可以看出,当 $\text{pH} < \text{p}K_1$ 时, $[\text{Si}(\text{OH})_4] < [^-\text{OSi}(\text{OH})_3]$; 当 $\text{pH} = \text{p}K_1$ 时, $[\text{Si}(\text{OH})_4] = [^-\text{OSi}(\text{OH})_3]$, 对照反应式(1), 此时聚合速率最快, 即单硅酸减少速率最大, 也就是V形曲线最低点pH值等于单硅酸的 $\text{p}K_1$ 。但是, 实验所绘曲线都是单硅酸聚合已经历了一段时间, 此时溶液中聚硅酸已生成, 它使曲线最低点位置向低pH值方向移动, 这种移动与聚硅酸变化量成正比, 当它的量变化不大时, 最低点pH值也就不变了。这种因素反映到时间上, 就是硅酸溶液配成的瞬间, 最低点pH移动与时间成直线关系。根据最小二乘法原理, 分别对表2中各离子强度和不同时间的聚合曲线最快点pH进行线性拟合, 用计算机程序^[9]处理数据, 得出各离子强度下, 聚合最快点pH与时间t的直线方程分别为:

$$I_1: \text{pH} = -0.0163t + 9.63; \quad I_2: \text{pH} = -0.0202t + 9.57;$$

$$I_3: \text{pH} = -0.0171t + 9.36; \quad I_4: \text{pH} = -0.0100t + 8.88;$$

$$I_5: \text{pH} = -0.0110t + 8.32;$$

以及各离子强度下 $\text{pH} \sim t$ 关系的曲线 (图略)。离子强度为 I_1 时, 令 $t=0$ 则 $\text{pH} = 9.63$, 此时溶液中只有单硅酸, 最低点 $[\text{Si}(\text{OH})_4] = [^-\text{OSi}(\text{OH})_3]$, 因此, $\text{p}K_1 = \text{pH} = 9.63$ 此即为单硅酸的标准离解常数(25℃)。同理, 上述另外四种离子强度的离解常数分别为: $\text{p}K_1(I_2) = 9.57$, $\text{p}K_1(I_3) = 9.35$, $\text{p}K_1(I_4) = 8.88$, $\text{p}K_1(I_5) = 8.32$ 。也同样用计算机程序^[9]处理数据, 得出 $\text{p}K_1 \sim I$ 的关系曲线 (图略)。其直线方程为: $\text{p}K_1 = -0.954I + 9.79$ 。很明显, 当 $I=0$ 时,

$pK_1 = 9.79(25^\circ\text{C})$, 此即为单硅酸的热力学离解常数。本文结果与公认值符合一致。

参 考 文 献

- (1) Perrin, D. D., Ionization constants of inorganic acids and bases in aqueous solution, 2nd Edition, Pergamon, P.86 (1982).
- (2) 王金晞、陈荣三等, 化学学报 **42**(4) 308 (1984); *Acta Chimica Sinica* (1), 24 (1984).
- (3) Greenberg, S. A., Price, E. W., *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 6508 (1958).
- (4) Busey, R. H., Mesmer, R. E., *Inorg. Chem.*, **16**, 2444(1977).
- (5) 陈荣三、陈月华等, 高等学校化学学报, **5**(6), 769(1984).
- (6) Masson, C. R. et al., *J. Chem. Soc., A*, 1082 (1980).
- (7) Lentz, W., *Inorg. Chem.*, **3**, 574(1964).
- (8) Shimono, T. et al., *J. Chromatogr.*, **179**, 323(1979), **197**, 59 (1980).
- (9) [美] K. J. Johnson著, 汤定华、于建国译, 化学中的数值法, 北京师范大学出版社, 227页, 410页 (1988).

STUDIES ON SILICIC ACID AND ITS SALTS

XXI. DETERMINATION OF DISSOCIATION

CONSTANT OF MONOSILICIC ACID THRO

TRIMETHYLSILYLATION-GAS CHROMATOGRAPHY

Chen Rongsan Yang Yuxang Guo Lamci Wang Zhanwen Liu Haicheng
Dai Anbang

(Coordination Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing 210008)

On account of the ease of polymerization of silicic acid, the polymerization reaction takes place when monosilicic acid dissociates, total amount of silicic acid in its solution does not represent content of the monosilicic acid, so it is difficult to make an accurate determination of dissociation constant of monosilicic acid. The values obtained by different investigators usually do not agree. Thro trimethylsilylation gas chromatography, the content of monosilicic acid in silicic acid solution has been determined in order that pH of the fastest polymerization of monosilicic acid through different time has been acquired. And according to time of extrapolation, standard dissociation constant of monosilicic acid has been determined. By the way of ion strength extrapolation in the present paper, thermodynamic dissociation constant has also been determined. These constants are in good agreement with accepted values.

Keywords: dissociation constant monosilicic acid trimethylsilylation-gas chromatography