

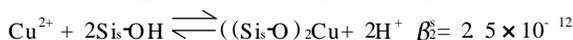
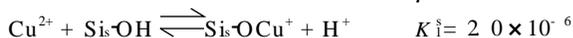
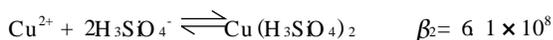
Cu²⁺ 与硅酸、硅胶表面硅羟基的反应及其平衡常数

*

李瑞延** 王金①* 郭腊梅 陈荣三

(南京大学配位化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

本文用铜电极法研究 Cu²⁺ 和硅酸、硅胶表面硅羟基的反应及其平衡常数, 结果是:



关键词: 铜离子 硅酸 硅胶表面硅羟基 平衡常数

在溶液中, 硅酸或二氧化硅表面的硅羟基能与金属离子发生反应已有报道。Santschi 研究了硅酸与 Ca²⁺、Mg²⁺ 的反应^[1], Weber 研究了硅酸与 Fe³⁺ 的反应^[2], Schindler 研究了硅胶表面硅羟基与 Fe³⁺、Cu²⁺、Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的反应^[3], 我们也曾研究过硅胶表面硅羟基与 Ca²⁺、Na⁺ 和 K⁺ 的反应^[4]。但硅酸和 Cu²⁺ 的反应未见报道。本文是用铜电极法研究 Cu²⁺ 和硅酸、硅胶表面硅羟基的反应及其平衡常数的结果。

实 验 部 分

一. 仪器

PXJ-1B 型数字式离子计(江苏电分析仪器厂), 测量精度 0.1 mV; 铜离子选择电极(长沙半导体材料厂); pH S-4 型酸度计(杭州亚美电子仪器厂), 测量精度 0.01 pH; 231 型玻璃电极, 232 型甘汞电极(上海电光器件厂); THZ-82 型恒温振荡器(江苏太仓医疗器械厂)。

二. 试剂

硅胶 H (青岛海洋化工厂), 其表面硅羟基数为 $2.8 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ ^[4]。其他试剂均为分析纯, 溶液均用二次重蒸水配制。

三. 实验步骤

1. pH 对铜电极电位的影响: 在 400 ml 夹套烧杯中(自制)加入 250 ml 含 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KNO₃ 的不同浓度的 Cu(NO₃)₂ 溶液(pH 5 左右)。在夹套中通 25 ± 0.5 恒温水, 磁力搅拌, 并在待测液中通 N₂ 以防止空气中 CO₂ 的干扰。插入铜电极、玻璃电极和甘汞电极, 同时测定铜电极电位和 pH 值。滴加少量 KOH 溶液以调节溶液的 pH 值, 得到在不同 pH 条件下, 铜电极

* 收稿日期: 1995-03-13。

国家自然科学基金资助课题。

* 通讯联系人。

** 现在内蒙古师范学院化学系工作。

第一作者: 李瑞延, 男, 39 岁, 讲师。研究方向: 硅酸化学及二氧化硅生物无机化学。

的电位。滴加的 KOH 溶液体积应小于 1 ml, 以使溶液的稀释效应可以忽略。实验结果见图 1。

2. 硅酸与 Cu²⁺ 的反应: 实验方法同上。在 Cu²⁺ 溶液中含有一定浓度的硅酸(硅酸钠溶液用硝酸酸化所得), 其中硅酸浓度分别为 $2.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 和 $4.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; Cu²⁺ 浓度分别为 $4.00 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 、 $6.00 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 和 $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 。为节省篇幅, 仅列 Cu²⁺ 浓度为 $6.00 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的实验结果于图 2。

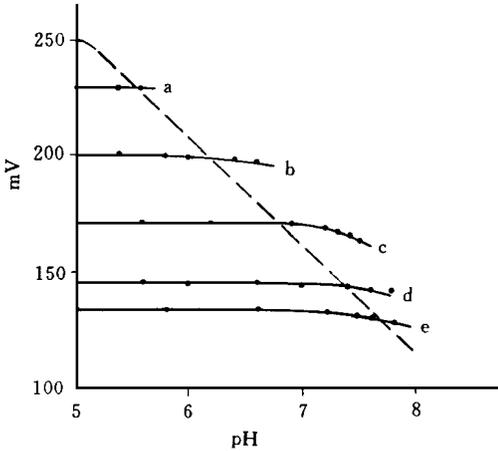


图 1 铜电极电位与 pH 的关系

Fig 1 Potential of copper electrode vs pH
[Cu²⁺]: a 1.00×10^{-2} ; b 1.00×10^{-3} ;
c 1.00×10^{-4} ; d 1.00×10^{-5} ;
e $1.00 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

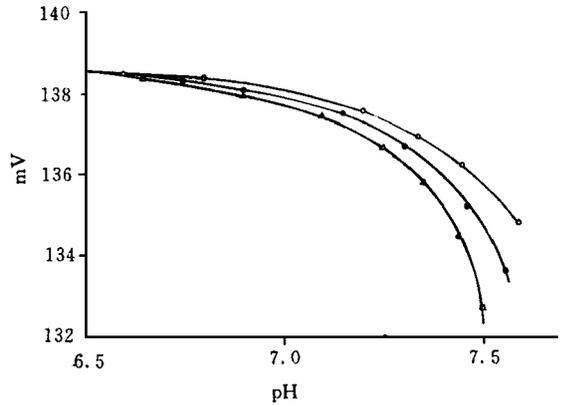


图 2 在 Cu²⁺-H₄SiO₄-H₂O 体系中铜电极电位与 pH 的关系

Fig 2 Potential of copper electrode vs pH in the system Cu²⁺-H₄SiO₄-H₂O
[H₄SiO₄]: $0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (○); $2.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (△); $4.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (●)

3. 硅酸表面硅羟基与 Cu²⁺ 反应: 在 100 ml 锥形瓶中加入 1 g 或 5 g 硅胶, 加入 25 ml 含 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ KNO}_3$ 的 Cu²⁺ 溶液 ($10^{-5} \sim 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), 在不断摇动的情况下, 加入 25 ml 含 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ KNO}_3$ 的 KOH 稀溶液。塞好锥形瓶,

放在 25℃ 恒温振荡器中振荡 1 h (此时反应已达平衡), 静置 4 h 后吸取上层清液测定溶液中的 Cu²⁺ 浓度和 pH。总 Cu²⁺ 浓度 $5.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 硅胶 5 g 的实验结果见图 3。

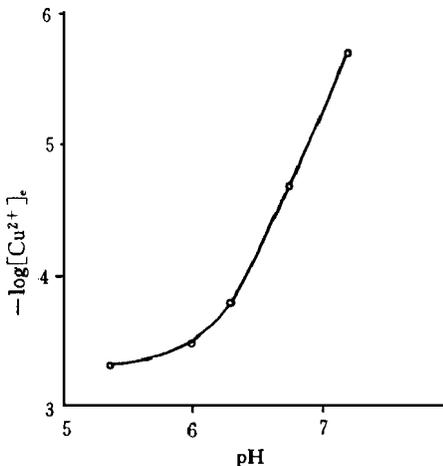


图 3 在 Cu²⁺-硅胶-H₂O 体系中游离 Cu²⁺ 浓度与 pH 的关系

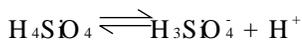
Fig 3 Concentration of free copper ion vs pH in the system Cu²⁺-silica gel-H₂O

结果处理与讨论

Cu²⁺ 溶液在酸性条件下能稳定存在, 在碱性条件下则生成 Cu(OH)₂ 沉淀, Cu²⁺ 浓度越低, Cu²⁺ 溶液能稳定存在的上限 pH 值就越高。图 1 中虚线左侧的范围是 Cu²⁺ 溶液稳定存在的范围。在此适用范围内, Cu²⁺ 电极电位符合 Nernst 方程, 本文 Cu²⁺ 和硅酸、硅胶表面硅羟基作用的实验均在此范围内进行。在图 1 中虚线的右侧, 如果 Cu²⁺ 浓度较高, 滴加 KOH

会引起大量 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀, 而 pH 不会升高。如果 Cu^{2+} 浓度很低, 在滴加 KOH 时, 虽看不到 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀, 但随 pH 升高, 铜电极电位发生很大变化, 表明游离 Cu^{2+} 浓度明显减小。

本文在 Cu^{2+} 溶液和硅酸反应体系中, 硅酸总浓度为 2.00×10^{-3} 和 $4.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 浓度较低, 硅酸的聚合作用可以忽略, 故溶液中硅酸可完全看作是单硅酸。同时本实验是在 pH 6~ 7.5 范围内测定, 溶液中硅酸主要以 H_4SiO_4 和 H_3SiO_4^- 形式存在, 它们有如下平衡关系:

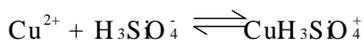


$$K_a = [\text{H}^+][\text{H}_3\text{SiO}_4^-]/[\text{H}_4\text{SiO}_4]$$

$$[\text{H}_3\text{SiO}_4^-] = [\text{H}_4\text{SiO}_4]K_a/[\text{H}^+]$$

(1)

K_a 为酸离解常数。又溶液中 Cu^{2+} 与 H_3SiO_4^- 可发生如下二级配位反应:



(2)



(3)

它们的平衡常数 K_1 、 K_2 为

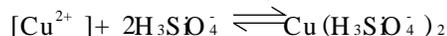
$$K_1 = [\text{CuH}_3\text{SiO}_4^+]/([\text{Cu}^{2+}][\text{H}_3\text{SiO}_4^-])$$

(4)

$$K_2 = [\text{Cu}(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2]/([\text{CuH}_3\text{SiO}_4^+][\text{H}_3\text{SiO}_4^-])$$

(5)

总反应式及其总平衡常数 β_2 分别是:



(6)

$$\beta_2 = [\text{Cu}(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2]/([\text{Cu}^{2+}][\text{H}_3\text{SiO}_4^-]^2)$$

(7)

由此可知, 溶液中硅酸(根离子)总浓度 $[\text{H}_4\text{SiO}_4]_t$ 是平衡状态时硅酸浓度 $[\text{H}_4\text{SiO}_4]_e$ 、硅酸根离子浓度 $[\text{H}_3\text{SiO}_4^-]_e$ 和与铜离子结合的硅酸根离子浓度 $([\text{CuH}_3\text{SiO}_4^+] + [\text{Cu}(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2])$ 之和。由于在本实验条件下, $[\text{H}_3\text{SiO}_4^-]_e$ 、 $[\text{CuH}_3\text{SiO}_4^+]$ 和 $[\text{Cu}(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2] \ll [\text{H}_4\text{SiO}_4]_e$, 所以 $[\text{H}_4\text{SiO}_4]_e$ 、 $[\text{H}_4\text{SiO}_4]_t$ 由(1)式可得:

$$[\text{H}_3\text{SiO}_4^-]_e = [\text{H}_4\text{SiO}_4]_t K_a/[\text{H}^+]$$

(8)

同时, 溶液中 Cu^{2+} 总浓度 $[\text{Cu}^{2+}]_t$ 应包括平衡时游离 Cu^{2+} 浓度 $[\text{Cu}^{2+}]_e$ 和与硅酸根结合的 Cu^{2+} 浓度, 即 $[\text{Cu}^{2+}]_t = [\text{Cu}^{2+}]_e + [\text{CuH}_3\text{SiO}_4^+] + [\text{Cu}(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2]$

$$\text{或} [\text{CuH}_3\text{SiO}_4^+] + [\text{Cu}(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2] = [\text{Cu}^{2+}]_t - [\text{Cu}^{2+}]_e$$

(9)

由(4)、(7)两式可得:

$$[\text{CuH}_3\text{SiO}_4^+] = [\text{H}_3\text{SiO}_4^-]_e [\text{Cu}^{2+}]_e K_1$$

$$[\text{Cu}(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2] = [\text{H}_3\text{SiO}_4^-]_e^2 [\text{Cu}^{2+}]_e \beta_2$$

$$[\text{CuH}_3\text{SiO}_4^+] + [\text{Cu}(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2] = [\text{H}_3\text{SiO}_4^-]_e [\text{Cu}^{2+}]_e K_1 + [\text{H}_3\text{SiO}_4^-]_e^2 [\text{Cu}^{2+}]_e \beta_2$$

$$= [\text{H}_3\text{SiO}_4^-]_e [\text{Cu}^{2+}]_e (K_1 + [\text{H}_3\text{SiO}_4^-]_e \beta_2)$$

$$([\text{CuH}_3\text{SiO}_4^+] + [\text{Cu}(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2])/([\text{H}_3\text{SiO}_4^-]_e [\text{Cu}^{2+}]_e) = K_1 + [\text{H}_3\text{SiO}_4^-]_e \beta_2$$

(10)

将(9)式代入(10)式可得:

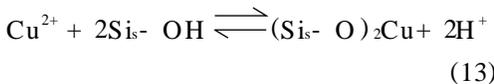
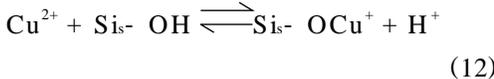
$$([\text{Cu}^{2+}]_t - [\text{Cu}^{2+}]_e)/([\text{H}_3\text{SiO}_4^-]_e [\text{Cu}^{2+}]_e) = K_1 + [\text{H}_3\text{SiO}_4^-]_e \beta_2$$

(11)

$[\text{Cu}^{2+}]_t$ 和 $[\text{H}_4\text{SiO}_4]_t$ 是实验中加入量, $[\text{Cu}^{2+}]_e$ 和 $[\text{H}^+]$ 分别用铜电极和玻璃电极测得, $[\text{H}_3\text{SiO}_4^-]_e$ 根据(8)式算得, K_a 取 $10^{-9.8}$ ^[5]。以 $([\text{Cu}^{2+}]_t - [\text{Cu}^{2+}]_e)/([\text{H}_3\text{SiO}_4^-]_e [\text{Cu}^{2+}]_e)$ 对

[H₃SiO₄]_e 作图得图 4。从图可以看出直线的截距 $K_1 = 5.0 \times 10^3$ 、斜率 $\beta_2 = 6.1 \times 10^8$, $K_1 \cdot K_2 = \beta_2$, $K_2 = \beta_2 / K_1 = 1.2 \times 10^5$ 。 $K_2 > K_1$ 的情况与 Ca²⁺、Mg²⁺ 和 H₃SiO₄ 配位时的情况相似^[1]。对比 H₃SiO₄ 与不同阳离子的结合能力, $Ca^{2+} < Mg^{2+} < Cu^{2+} < Fe^{3+} < H^+$ 。

在 Cu²⁺ 溶液和硅胶的反应体系中, Cu²⁺ 和硅胶表面硅羟基发生下列反应:



其平衡常数 $K_1^s = \frac{\{Si_s-OCu^+\} [H^+]}{[Cu^{2+}]_e \{Si_s-OH\}}$ (14)

$$\beta_2^s = \frac{\{(Si_s-O)_2Cu\} [H^+]^2}{[Cu^{2+}]_e \{Si_s-OH\}^2} \quad (15)$$

Si_s 表示硅胶表面的硅原子, { } 表示硅胶表面基团浓度, 以摩尔分数表示。本实验中 {Si_s-OCu⁺} 和 {(Si_s-O)₂Cu} 均很小, 所以 {Si-OH} = 1, 则(14)、(15)两式可写成

$$K_1^s = \frac{\{Si_s-OCu^+\} [H^+]}{[Cu^{2+}]_e}$$

$$\beta_2^s = \frac{\{(Si_s-O)_2Cu\} [H^+]^2}{[Cu^{2+}]_e}$$

则 $\{Si_s-OCu^+\} = K_1^s [Cu^{2+}]_e / [H^+]$ (16)

$$\{(Si_s-O)_2Cu\} = \beta_2^s [Cu^{2+}]_e / [H^+]^2 \quad (17)$$

设 {Cu_s} 为 {Si-OCu⁺} 和 {(Si-O)₂Cu} 的总浓度, 应为

$$\{Cu_s\} = ([Cu^{2+}]_t - [Cu^{2+}]_e) \times 50 / (1000 \cdot 2.8 \times 10^{-3} \cdot W) \quad (18)$$

(18) 式中 50 是本实验所用铜溶液的毫升数, 2.8 × 10⁻³ 是本实验所用硅胶的总表面硅羟基数 (mol/g), W 是实验中所用硅胶的重量 (单位 g)。从(16)、(17)两式可得:

$$\{Cu_s\} = \{Si_s-OCu^+\} + \{(Si_s-O)_2Cu\} = (K_1^s + \beta_2^s / [H^+]) [Cu^{2+}]_e / [H^+]$$

即 $\{Cu_s\} [H^+] / [Cu^{2+}]_e = K_1^s + \beta_2^s / [H^+]$

以 {Cu_s} [H⁺] / [Cu²⁺]_e 对 1/[H⁺] 作图得图 5。从图可以看出直线截距 $K_1^s = 2.0 \times 10^6$, 斜率 $\beta_2^s = 2.5 \times 10^{12}$ 。

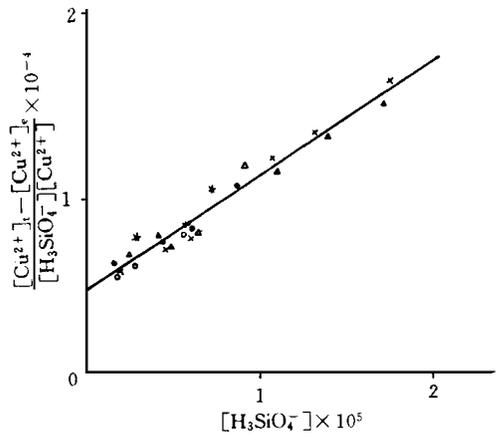


图 4 ([Cu²⁺]_t - [Cu²⁺]_e) / ([H₃SiO₄]_e [Cu²⁺]_e) 与 [H₃SiO₄]_e 的关系

Fig 4 ([Cu²⁺]_t - [Cu²⁺]_e) / ([H₃SiO₄]_e [Cu²⁺]_e) vs [H₃SiO₄]_e

[H ₄ SiO ₄] _t	[Cu ²⁺] _t	mol · l ⁻¹
2.00 × 10 ⁻³	4.00 × 10 ⁻⁶	()
4.00 × 10 ⁻³	4.00 × 10 ⁻⁶	(×)
2.00 × 10 ⁻³	6.00 × 10 ⁻⁶	()
4.00 × 10 ⁻³	6.00 × 10 ⁻⁶	()
2.00 × 10 ⁻³	1.00 × 10 ⁻⁵	()
4.00 × 10 ⁻³	1.00 × 10 ⁻⁵	(*)

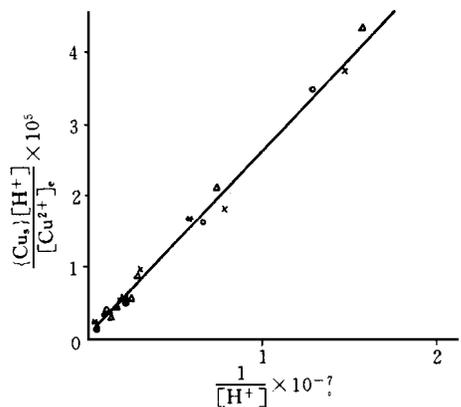


图 5 {Cu_s} [H⁺] / [Cu²⁺]_e 与 1/[H⁺] 的关系

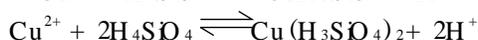
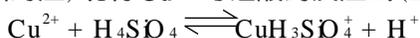
Fig 5 {Cu_s} [H⁺] / [Cu²⁺]_e vs 1/[H⁺]

[Cu ²⁺] _t 5.00 × 10 ⁻⁶ ()	1.00 × 10 ⁻⁵ ()	2.00 × 10 ⁻⁵ (X)
2.00 × 10 ⁻⁴ ()	5.00 × 10 ⁻⁴ (*)	
9.90 × 10 ⁻⁴ mol · l ⁻¹ ()		

此结果和文献[3]结果相近。文献[3]采用的是单一浓度的实验结果,而本实验是在不同浓度 Cu^{2+} 溶液和不同硅胶量的实验结果中获得的。而且本文实验是在硅胶与 Cu^{2+} 溶液反应达平衡后测定,这就克服了文献[3]采用滴定法的滞后效应。当然这样实验工作量增大许多。

我们曾发现 Ca^{2+} 、 Na^+ 和 K^+ 与硅胶表面硅羟基反应时,其平衡常数分别随 $\{(\text{Si}_s-\text{O})_2\text{Ca}\}$ 、 $\{\text{Si}_s-\text{ONa}\}$ 和 $\{\text{Si}_s-\text{OK}\}$ 的增大而减小^[4],而本文 Cu^{2+} 与表面硅羟基反应时,其平衡常数不随表面配合物浓度增大而变化。这是因为 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 是主族阳离子,它们与表面硅羟基的结合能力小,其作用强烈地依赖于解离的表面硅羟基(Si_s-O^-)的浓度,而表面硅羟基的解离常数随解离度的增大而减小。但 Cu^{2+} 是过渡金属阳离子,它与表面硅羟基的作用能力强得多,其平衡常数不随表面配合物浓度增加而减小,这说明 Cu^{2+} 与表面硅羟基形成的表面配合物的形成与表面硅羟基的解离没有依赖性。

为了和(12)、(13)两式相对应,现将 Cu^{2+} 与硅酸的反应式(2)、(6)改写成:



则

$$K_1 = [\text{CuH}_3\text{SiO}_4^+][\text{H}^+]/([\text{Cu}^{2+}][\text{H}_4\text{SiO}_4])$$

$$= K_1 \cdot K_a = 7.9 \times 10^{-7}$$

$$\beta_2 = [\text{Cu}(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2][\text{H}^+]^2/([\text{Cu}^{2+}][\text{H}_4\text{SiO}_4]^2)$$

$$= \beta_2 \cdot K_a^2 = 1.5 \times 10^{-11}$$

对比 K_1 、 β_2 和 K_1^s 、 β_2^s 可见, Cu^{2+} 和溶液中硅酸的配位能力与其和硅胶表面硅羟基的配位能力相近。

参 考 文 献

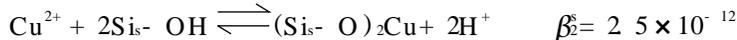
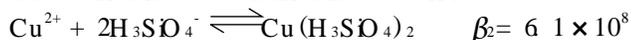
- [1] Santschi, P. H., Shindler, P. W., *J. Chem. Soc. (Dalton)*, 181(1974).
- [2] Weber, W. T., Stumm, W., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 237(1965).
- [3] Schindler, P. W. et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **55**(2), 469(1976).
- [4] 陈荣三、王金^①等, *化学学报*, **40**(11), 1084(1982); *南京大学学报(自然科学版)*, (1)73(1983).
- [5] Iler, R. K., *The Chemistry of Silica*, JOHN WILEY and SONS, p. 11(1979).

REACTION OF Cu^{2+} WITH SILICIC ACID AND SURFACE SILANOL GROUPS AND THEIR EQUILIBRIUM CONSTANTS

Li Ruiyan Wang Jinxi Guo Lan ei Chen Rongsan

(Coordination Chemistry Institute, State Key Laboratory of Coordination Chemistry,
Nanjing University, Nanjing 210093)

The reaction of Cu^{2+} with silicic acid and surface silanol groups of silica gel was studied by use of copper-ion-selective electrode at 25 °C in the $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ KNO}_3$ solution. The results were:



Keywords: copper ion silicic acid surface silanol group
equilibrium constant