

研究简报

对硅酸聚合机制反应级数的验证

李瑞延* 王金① 陈月华 陈荣三 戴安邦

(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)

用胶凝法研究酸化了的的不同摩尔比($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$)的硅酸钠溶液的胶凝速度, 发现在恒盐条件下, 硅酸胶凝速度常数是 2, 这个结果和我们过去所提出的硅酸聚合机制符合一致。

关键词: 硅酸钠 胶凝速度 速度常数

溶液中硅酸的最重要特性是其自聚合作用。关于硅酸聚合的机制已研究了一百多年, 已提出过多种聚合机制^[1], 但这些机制只能说明硅酸聚合现象的部分事实, 不足以概括硅酸聚合的一般重要性质。关于硅酸聚合反应, 我们曾提出一种聚合作用机制, 并导出硅酸聚合速度的表达式, 它与其他机制相比能够半定量地解释更多的实验事实^[2,3], 根据该反应机制硅酸聚合反应应为二级反应。本文是用胶凝曲线法验证本室提出的硅酸聚合反应级数。

实 验 部 分

一. 试剂和仪器

单硅酸钠($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 分析纯, 配成溶液后静置数日, 吸取上层清液使用; 水玻璃(模数 3.5, 上海泡花碱厂)放在聚四氟乙烯烧杯中, 加入定量的 NaOH , 加热微沸到溶液澄清, 分析其中 SiO_2 与 Na_2O (SiO_2 用重量法, Na_2O 用标准盐酸滴定法), 制得比值为 2.0 和 3.0 的两种硅酸钠溶液。其他试剂均为分析纯。pHS-3 酸度计; 恒温水浴 30 ± 0.5 。

二. 实验

测定硅酸溶液胶凝时间及 pH 的方法同前^[2], 我们做了下列实验: (1) 盐浓度不恒定, 不同浓度的摩尔比($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$)为 1.0、2.0 和 3.0 硅酸钠的胶凝曲线; (2) 盐浓度恒定, 不同浓度的摩尔比为 1.0、2.0 和 3.0 硅酸钠的胶凝曲线。胶凝剂用 HOAc 和 H_2SO_4 两种。以上实验所得 $\lg t$ (分)-pH 曲线均呈“N”形。曲线的最高点和最低点及其 $\lg t$ 均随胶凝剂和硅酸浓度而变。恒定相应胶凝剂的总盐浓度 T_s (指外加盐和硅酸钠酸化时产生的盐的总和。如以 HOAc 为胶凝剂时, 恒定 NaOAc 的总盐浓度; 以 H_2SO_4 为胶凝剂时, 恒定 Na_2SO_4 的总盐浓度)时, 曲线最高点和最低点仅随胶凝剂而变, 而和硅酸浓度无关, 但 $\lg t$ 仍然随硅酸浓度减少而减少。部分

* 收稿日期: 1995-04-15。

国家自然科学基金资助项目。

* 内蒙古民族师范学院化学系, 通辽市(028000)。

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。

结果见图 1。

结果处理与讨论

根据本实验室提出的硅酸聚合而胶凝的表达式^[3]:

$$\log t = \log C - 2 \log T a + \log \frac{(1 + \beta_1 [H^+] + \beta_2 [H^+]^2 + \beta_3 [H^+]^3)^2}{\beta_2 \beta_3 [H^+]^3} - \log (\beta_1 / \beta_3 + [H^+]^2) \quad (1)$$

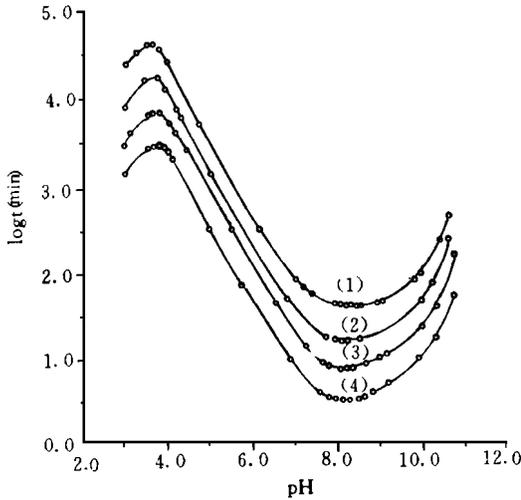


图 1 单硅酸的胶凝曲线

Fig 1 Gelling curve of monosilicic acid
 gelation agent: HOAc
 constant concentration of salt: $0.480 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOAc}$
 temperature: 30
 concentration of monosilicic acid ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$):
 (1) 0.085; (2) 0.120; (3) 0.170; (4) 0.240

t 为硅酸的胶凝时间, $T a$ 为硅酸总浓度。 $\beta_1 = 1/K_2$, $\beta_2 = 1/K_2 K_1$, $\beta_3 = 1/K_2 K_1 K_0$, K_2 , K_1 和 K_0 分别代表 H_3SiO_4^- , H_4SiO_4 和 H_5SiO_4^+ 的离解常数。在胶凝曲线最高点, $[\text{H}_3\text{SiO}_4^-] = [\text{H}_5\text{SiO}_4^+]$, 但两者浓度极低。硅酸主要以 H_4SiO_4 形式存在, 故其浓度分数 $[\text{H}_4\text{SiO}_4]/T a$ 近似为 1。这样式(1)最后两项为 $A = 1/2(pK_1 - pK_0) - \lg 2$ 。根据各曲线的 pK_1 和 pK_0 值, 可求得 A , 以 $\lg t - A$ 对 $\lg T a$ 作图[见图 2(a)], 可以看出 $\lg t - A$ 与 $\lg T a$ 呈线性关系, 直线斜率列于表 1 中。根据(1)式, 直线斜率应为 -2, 但从表 1 中可见在未恒盐时直线斜率并不是 -2。在恒盐的条件下, 同样以 $\lg t - A$ 对 $\lg T a$ 作图也为直线[见图 2(b)], 直线斜率均近似等于 -2。(结果列于表 1)符合(1)式所表示的, 也即硅酸聚合为二级反应。为了进一步明确盐对硅酸胶凝速度的影响, 再在恒定硅酸浓度的条件下, 以 $\lg t - A$ 对 $\lg T_s$ 作图(T_s 为盐浓度), $\lg t - A$ 与 $\lg T_s$ 也为线性关系[见图 2(c)], 斜率也列于表 1 中。从表 1 可见, 未恒盐时 $\lg t - A$ 与 $\lg T a$ 作图所得斜率刚好等

于恒盐斜率与恒硅酸浓度斜率之和

表 1 单硅酸胶凝曲线最高点 $\lg t - A$ 对 $\lg T$ ($T a$ 或 T_s) 直线的斜率

Table 1 Slope of the $\lg t - A$ vs $\lg T$ ($T a$ or T_s) at the Maximum Point of Monosilicic Acid Gelation Curve

gelation agent	inconstant salt concentration	constant salt concentration	constant silicic acid concentration
HOAc	- 3.52	- 2.06	- 1.30
H ₂ SO ₄	- 4.55	- 1.96	- 2.72

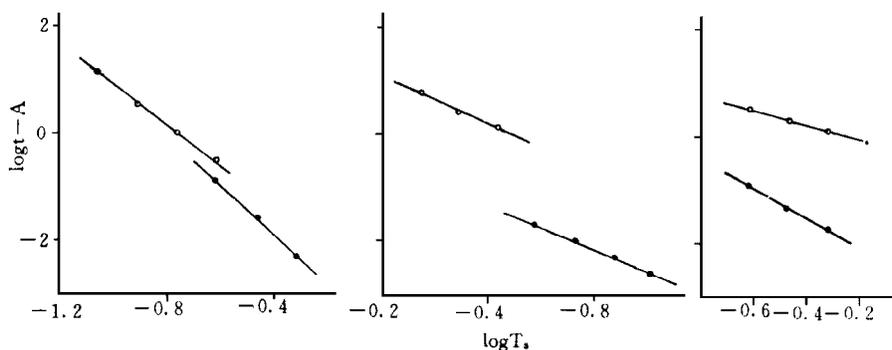


图 2 最高点 $\lg t - A$ 与 $\lg T (T_a \text{ 或 } T_s)$ 的关系

Fig. 2 Relationship between $\lg t - A$ and $\lg T (T_a \text{ or } T_s)$ at the maximum points of N -curves

- a) inconstant concentration of salt; T - total concentration of silicic acid (T_a)
 - b) constant concentration of salt; T - total concentration of silicic acid (T_a)
 - c) inconstant concentration of silicic acid; T - total salt concentration (T_s)
- gelation agent: o- HOAc; - H_2SO_4

表 1 结果说明盐对硅酸的聚合有促进作用, 胶凝法得到的硅酸聚合速度是硅酸浓度和盐浓度对聚合速度影响的综合效果, 所以必须在恒定盐浓度的条件下, 才能真正观察到硅酸浓度对硅酸聚合速度的影响。

胶凝曲线另一个特性是它的最低点。在这一点 $[H_4SiO_4] = [H_3SiO_4^-]$, 故这两者的浓度分数, $[H_4SiO_4]/T_a$ 和 $[H_3SiO_4^-]/T_a$ 均等于 $1/2$, 因而(1)式最后两项之和为 $2\lg 2$ 。在不同条件下, 以 $\lg t - 2\lg 2$ 对 $\lg T_a$ 作图, 均为直线, 直线斜率列于表 2, 从中也可以看出, 当盐浓度恒定时, 斜率为 -2 , 表明硅酸聚合是二级反应。未恒盐的斜率也近似等于恒盐与恒硅酸浓度两斜率之和。

表 2 单硅酸胶凝曲线最低点 $\lg t - 2\lg 2$ 对 $\lg T (T_a \text{ 或 } T_s)$ 直线的斜率

Table 2 Slope of the $\lg t - 2\lg 2$ vs $\lg T (T_a \text{ or } T_s)$ at the Minimum Point of Monosilicic Acid Gelation Curve

gelation agent	inconstant salt concentration	constant salt concentration	constant silicic acid concentration
HOAc	- 3.10	- 2.04	- 1.14
H_2SO_4	- 3.06	- 2.09	- 1.00

对于摩尔比为 2.0 和 3.0 两种硅酸钠, 在恒盐的条件下, 使用上述相同方法求得斜率列于表 3 和表 4, 其结果均接近 -2 。

表 3 恒盐条件下多硅酸胶凝曲线最高点 $\lg t - A$ 对 $\lg T_a$ 直线的斜率

Table 3 Slope of the $\lg t - A$ vs $\lg T_a$ at the Maximum Point of Multisilicic Acid Gelation Curve with Constant Salt Concentration

SiO_2/Na_2O	gelation agent	slope
2.0	HOAc	- 2.16
	H_2SO_4	- 2.13
3.0	HOAc	- 2.03
	H_2SO_4	- 2.19

表 4 恒盐条件下多硅酸胶凝曲线最低点 $\lg t - 2\lg 2$ 对 $\lg T_a$ 直线的斜率Table 4 Slope of the $\lg t - 2\lg 2$ vs $\lg T_a$ at the Minimum Point of Multisilicic Acid Gelation Curve with Constant Salt Concentration

$SiO_2/N a_2O$	gelation agent	slope
2.0	HOAc	- 2.12
	H ₂ SO ₄	- 2.04
3.0	HOAc	- 2.13
	H ₂ SO ₄	- 2.19

综上所述,用胶凝法研究硅酸聚合反应必须恒定盐,此时胶凝速度变化反映的是聚合速度的变化,过去我们曾用恒盐方法研究了硅酸的解离常数^[4]和硅酸胶凝作用的活化能^[5],本文又在恒盐条件下,用胶凝法证实了硅酸聚合作用为二级反应,这进一步验证了我们过去提出的硅酸聚合机制。

参 考 文 献

- [1] Iler, R. K., The Chemistry of Silica, John Wiley & Sons, (1979).
 [2] 戴安邦,江 龙,化学学报, 23, 98(1957).
 [3] 戴安邦,陈荣三,1979 自然杂志年鉴, 1. 82, 上海科技出版社(1980).
 [4] 陈荣三,陈月华等,高等学校化学学报, 5(6), 769(1984).
 [5] 陈荣三,张雪琴等,高等学校化学学报, 1(2), 31(1980).

VERIFICATION FOR ORDER OF POLYMERIZATION REACTION OF SILICIC ACID

Li Ruiyan Wang Jinxi Chen Yuehua Chen Rongsan Dai Anbang

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

Gelation rates of acidified sodium silicate solution with different $SiO_2/N a_2O$ ratio were studied by the method of gelation curve. It was found that the rate constant of the gelation was 2 in the constant concentration of salt. This finding was in agreement with mechanism of polymerization of silicic acid which we had proposed.

Keywords: sodium silicate gelation rate rate constant