

Гидролитическая поликонденсация этилсиликата с солями металлов методом золь-гель процесса

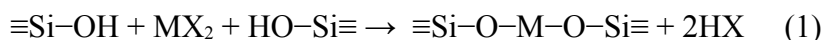
Кравец Е.В.

аспирантка

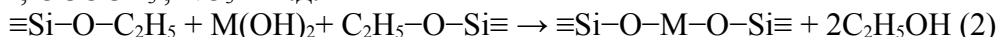
Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт», Киев, Украина
kpi-kravec@ukr.net

В настоящей работе исследовано взаимодействие частично гидролизованного тетраэтоксисилана (этилсиликата - 40) с солями следующих металлов: Sr, Cs, Zn, Fe, Co, Mn в щелочной среде (NH₄OH, pH=12).

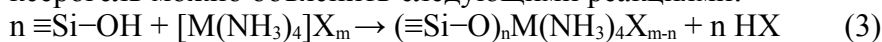
Внедрение гетероатома в силоксановый скелет можно отразить следующими схемами:



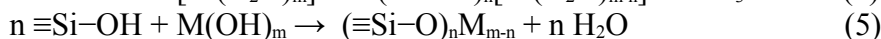
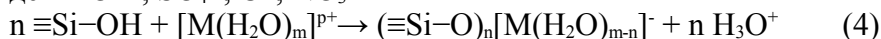
где X=Cl⁻, OCOCH₃⁻, NO₃⁻ и т.д.



Предполагается, что ионы металла первоначально могут участвовать в образовании различных аммиачных и гидратных комплексов образующихся в водно-аммиачной среде. Эти комплексы реагируют с силанольными группами этоксилированных поликремниевых кислот с образованием эндо- и экзоскелетных группировок Si-O-M. Формирование группировок Si-O-M в металлосилоксановый ксерогель можно объяснить следующими реакциями:



де X=OH⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻



Образование полиметаллосилоксанов можно подтвердить термодинамическими расчетами. Изменение энергии Гиббса реакций рассчитывалось по уравнению:

$$\Delta G_p^0 = \sum v_i \Delta G_{\text{прод}}^0 - \sum v_i \Delta G_{\text{исх}}^0 \quad (6)$$

$$\Delta G(\text{HSiO}_4^{3-}) = \Delta G_p + \Delta G(\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}) = -1117,9 \text{ кДж/моль}$$

Справочные данные стандартных значений энергий Гиббса ионов и соединений, которые принимают участие в реакциях взятых из источников [1,2].

Таблица 1. Изменение энергии Гиббса

| величина | Значения ΔG_p^0 реакций | | | | | |
|----------------------------|---------------------------------|-------|--------|-------|--------|--------|
| | Zn | Mn | Co | Fe | Sr | Cs |
| ΔG_p^0 кДж/моль | -82,5 | -45,3 | -102,3 | -44,5 | -400,3 | -414,0 |

Отрицательное значение энергии Гиббса свидетельствует о высокой степени образования гетеросилоксанов.

Литература

1. Карапетянц М.Х., Карапетянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968. - 471с.
2. Бабушкин В.И., Матвеев Г.Н., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. - М.: Стройиздат, 1986. - 408с.