

Koloidy v životním prostředí

Polymery křemíku

Jiří Faimon

CHOVÁNÍ KŘEMÍKU A HLINÍKU V ROZTOCÍCH

Křemík

Atom křemíku má v základním stavu elektronovou konfiguraci $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^2(3d)^0$.

Nejběžnější hybridizace valenčních orbitalů křemíku je sp^3 s koordinačním číslem 4 a s tetraedrickým uspořádáním.

Protože je křemík v přírodě téměř výhradně vázán ve všech svých sloučeninách bezprostředně s kyslíkem, zabývejme se především vazbou Si-O [\[1\]](#).

[\[1\]](#) Kyslík má elektronovou konfiguraci $(1s)^2(2s)^2(2p_x)^2(2p_y)^1(2p_z)^1$ s tendencí k hybridizaci sp^3 a vzniku 4 orbitalů s tetraedrickým uspořádáním. Dva z těchto sp^3 orbitalů jsou zcela obsazeny a tvoří volné elektronové páry. Každý ze dvou zbylých orbitalů musí sdílet 1 donorový elektron k vytvoření vazby. Z toho rezultuje koordinační číslo 2.

Koloidy v životním prostředí

Vazba Si-O je velmi pevná (energie vazby Si-O činí 368 kJ/mol) úhly vazeb Si-O činí kolem $109^{\circ}28'$.

Do určité míry se vazby Si-O účastní i p-orbitaly bez hybridizace (π -interakce), což se projeví podílem dvojně vazby a podstatným zkrácením vazby [1].

[1] *Kovalentní poloměry atomů O a Si jsou 0,073 resp. 0,111 nm. To znamená, že vazba kompletně kovalentní činí 0,184 nm.*

Ionové poloměry atomů O^{2-} a Si^{4+} činí 0,14 a 0,041nm, z čehož vyplývá délka kompletně ionové vazby 0,181 nm.

Studia elektronovou a RTG difrakcí však ukazují, že skutečná délka této vazby je v různých strukturách nižší.

V křemeni činí 0,155 nm, v kristobalitu a tridymitu 0,154 nm. Tento pokles vzdálenosti mezi atomy signalizuje zvýšení dvojitého charakteru vazby Si-O.

Koloidy v životním prostředí

Vyjímečně se mohou účastnit hybridizace i prázdné 3d orbitaly:

- Vznik 6 orbitalů typu sp^3d^2 s koordinačním číslem 6 a s oktaedrickým uspořádáním.
- V tomhle uspořádání se mohou vyskytovat silikáty formované při vysokých tlacích.

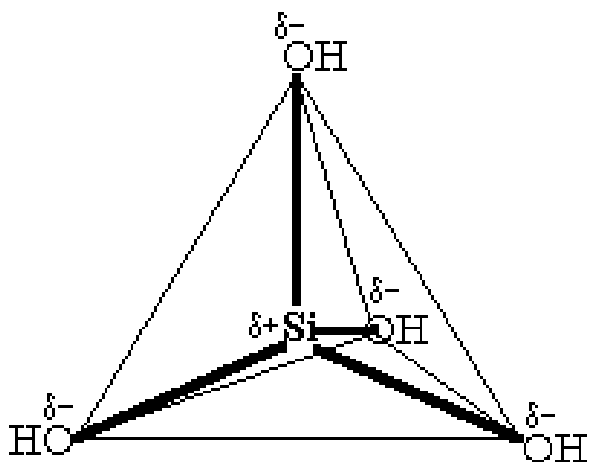
Elektronegativita křemíku a kyslíku se značně liší:

$$X_{Si} = 1,8 \text{ a } X_O = 3,5.$$

Tento rozdíl se projevuje značnou polaritou vazby Si-O s parciálními náboji atomů $\delta_{Si} = +0,45$; resp. $\delta_O = -0,23$.

SiO₂ ve vodných roztocích

Molekulová struktura kyseliny monokřemičité H₄SiO₄



Molekula kyseliny křemičité je tvořena centrálním atomem **Si**, který je tetraedricky obklopen čtyřmi kyslíky s navázanými vodíky.

Na atomu **Si** je kladný parciální náboj a na atomech **O** záporný parciální náboj.

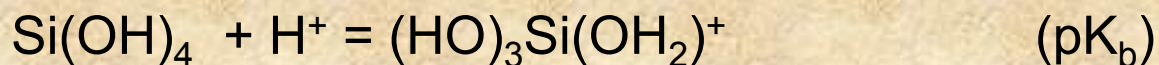
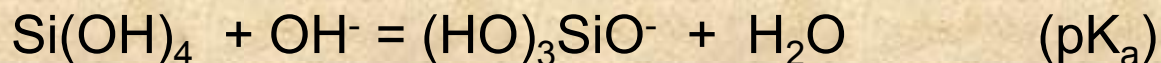
Při studiu koloidů jsou nejdůležitější struktury SiO₂ ve vodných roztocích, které jsou charakterizované především přítomností **kyseliny monokřemičité H₄SiO₄** a její schopností polymerovat a tvořit buď **hydrofilní polysilikátové kyseliny Si_nO_{2n-m}(OH)_{2m}**, nebo **hydrofobní amorfní oxid křemičitý SiO₂ x H₂O**.

Koloidy v životním prostředí

Disociační konstanta do prvního stupně

$$pK_a = + 9,46 \text{ (Stumm a Morgan 1981)}$$

Isoelektrický bod monomeru (IEB) nemohl být přímo změřen, ale ležel by mezi hodnotami pK_a a pK_b rovnováh:



Existence kationu monomeru je nezbytná, pokud předpokládáme existenci isoelektrického bodu.

Nepřímé důkazy přináší fakt, že jsou koloidní částice SiO_2 při nízkých hodnotách pH kladně nabity a také výskyt sloučeniny $(\text{HO})_3\text{Si(OH}_2)^+\text{Cl}^-$, která vzniká reakcí značně zředěného roztoku monomeru (66ppm) s HCl (Iler 1979 a citace tamtéž).

Polymerace kyseliny křemičité a kondenzační procesy

Monomer kyseliny křemičité H_4SiO_4

je stabilní pouze ve zředěných vodných roztocích, s koncentrací menší jak ~120 ppm SiO_2 (rozpustnost amorfního SiO_2), pokud není přítomna pevná fáze, na které by se mohl vylučovat.

Při koncentraci H_4SiO_4 nad touto hodnotou (300-400ppm) monomer polymeruje:

- tvoří nejprve dimer
- a pak vyšší polymery

(Iler 1979, Yariv a Cross 1979, Rothbaum a Rohde 1979, Crerar et al. 1981).

Koloidy v životním prostředí

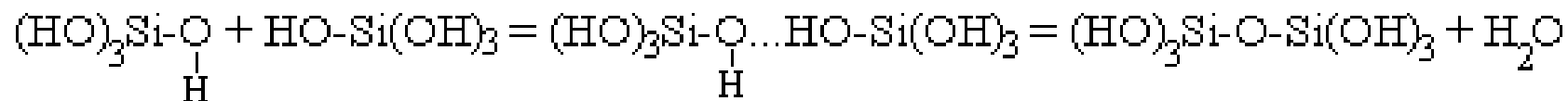
Některé práce (Alvarez a Sparks 1985) naznačují, že ani **při nízkých koncentracích** (75 ppm) a vyšších pH (10), není všechn rozpuštěný SiO_2 pouze v monomerní podobě, ale **ve formě nižších polymerů**.

Termín "polymerace" je nutno chápat v nejširším slova smyslu, jako tvorbu molekulárně svázaných sloučenin SiO_2 s nepřetržitě rostoucími rozměry, přičemž vznikají buď

- kulové částice s rostoucím poloměrem, nebo
- agregáty se vzrůstajícím počtem částic v sestavě (Iler 1979).

Koloidy v životním prostředí

Obecně lze polymeraci H_4SiO_4 znázornit kondenzační reakcí za vzniku



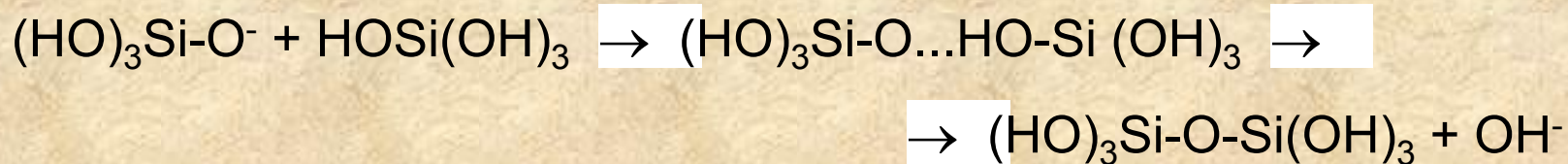
Většina autorů však předpokládá, že proces probíhá iontovým mechanismem. Např. Alvarez a Sparks (1985) označují za optimální podmínky pro polymeraci $\text{pH}=\text{pK}_a$. Jiní očekávají maximální rychlost polymerace při $\text{pH}6-9$ a minimální kolem $\text{pH}\sim 2$ (Rothbaum a Rohde 1979, Shimada a Tarutani 1979, Crerar et al. 1981 a citace tamtéž).

Podle Freundlicha (1926) jsou lyofobní koloidy nejméně stálé a lyofilní naopak nejstálejší v pH_{IEB} . Předpokládá se proto, že hodnota pH , při které se nejpomaleji tvoří dimer, by mohla odpovídat hodnotě pH_{IEB} monomeru (Iler 1979).

Rychlost tvorby SiO_2 v roztoku H_4SiO_4 v závislosti na pH nasvědčuje tomu, že izoelektrický bod leží mezi hodnotami $\text{pH}_{\text{IEB}} = 2$ až 3 .

Koloidy v životním prostředí

Při $\text{pH} > \text{pH}_{\text{IEB}}$ (to je případ většiny přírodních vod) je rychlost polymerace úměrná koncentraci OH^- ionům. Z tohoto faktu vyplývá mechanismus polymerace:

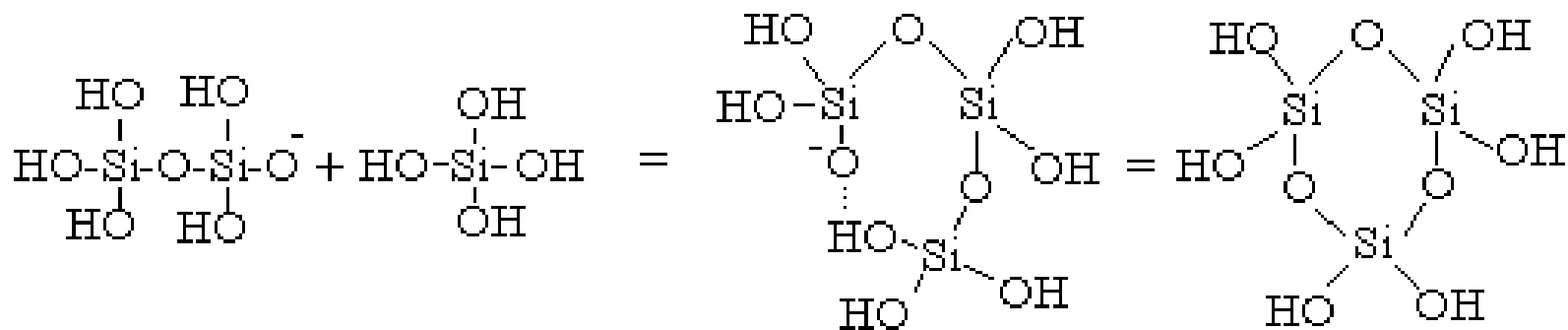


Obě molekuly se nejprve spojí vodíkovou vazbou a pak za odštěpení OH^- vzniká dimer a hydroxylový ion. Hodnota pH roztoku se při tom zvyšuje.

Kyselina křemičitá má sklon k polymerům, kde je co nejvíc **siloxanových skupin** $-\text{Si-O-Si}-$ a co nejméně nezkondenzovaných **silanolových skupin** $-\text{Si-OH}$. To vede ke vzniku cyklických struktur, např. ke vzniku cyklického trimeru a větších trojrozměrných částic (Iler 1979).

Koloidy v životním prostředí

Již popsaným mechanismem vzniklý **řetězcový trimer** se spojuje na druhém konci řetězce za vzniku **cyklického trimeru** s vysokou stabilitou, díky 6-člennému kruhu a příznivým úhlům vzniklých vazeb.

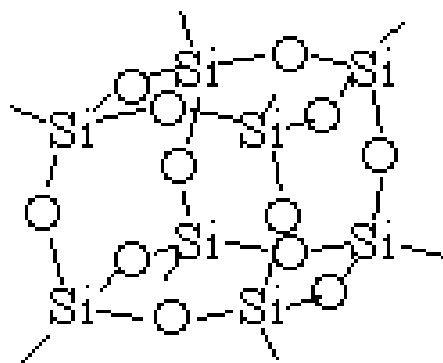
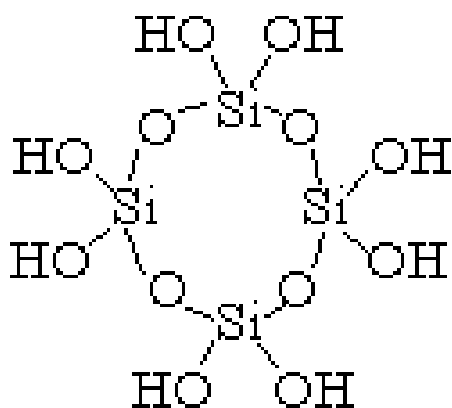


Předpokládaný mechanismus vzniku **trimeru** a **cyklického trimeru**

Koloidy v životním prostředí

Polymerace může probíhat analogicky dále za vzniku vyšších polymerů - **řetězcových**, **cyklických** nebo **prostorových**. Jako příklad může být uveden **cyklický tetramer** a **kubický oktamer**, který by již mohl sloužit jako základ sférické částice.

Struktury výše uvedených polymerů jsou do jisté míry spekulativní, avšak pro jejich existenci hovoří přítomnost některých uměle připravených solí s polysilikátovými anionty, viz. např. Iler (1979) a citace tamtéž.



Struktura cyklického tetrameru a kubického oktameru.

U oktameru pro udržení dobré přehlednosti jsou místo OH skupin na atomech Si naznačeny jen prázdné vazby.