

氟硅酸及其盐的有关知识^①

魏昶, 王俊中, 姜琪

(昆明理工大学材料与冶金工程学院, 云南昆明 650093)

摘要 介绍了氟硅酸的分析、制备、应用、毒性和 SiF_6^{2-} 的性质. 氟硅酸的分析有化学分析、电势滴定以及光度滴定等方法; 并着重介绍了氟硅酸盐的一些性质, 氟硅酸盐有着特殊的溶解性, SiF_6^{2-} 与强酸、碱及其部分盐都能反应, 与金属水合离子的反应产物较复杂; 氟硅酸及其盐有着广泛的应用.

关键词: H_2SiF_6 的水溶液; SiF_6^{2-} ; 性质; 应用

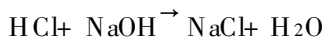
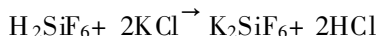
中图分类号: O611. 65 文献标识码: A 文章编号: 1007- 855X(2001)03- 097- 04

1 氟硅酸的分析^[1]

1.1 酸度滴定

用 NaOH 溶液滴定 H_2SiF_6 : 在 $\text{pH} = 3.4$, 按照计量方程 $\text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$, 滴定到平衡终点; 在 $\text{pH} = 7$ 时, 按照计量方程 $\text{H}_2\text{SiF}_6 + 6\text{NaOH} \rightarrow 6\text{NaF} + \text{Si}(\text{OH})_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 滴定终点.

氟硅酸和氟硅酸根传统方法是用碱 (NaOH, KOH) 进行冷和热滴定, 并使用酸碱指示剂如酚酞、蓝色溴代百里酚或者蓝色溴代甲酚. 加入钾盐和酒精以沉淀出 K_2SiF_6 , 然后在冰浴中用 NaOH 滴定混合物.



这样, 就测定出总的酸度, 包括其他的酸. 然后把混合物加热到 80°C 使 SiF_6^{2-} 水解再用碱滴定. 冷滴定中应用氟硅酸钡沉淀滴定甚至在不加酒精的情况下也能得到接近于理论值的结果, 而比生成钾盐沉淀的冷滴定每摩尔氟硅酸所消耗的 2mol NaOH 要偏大一点. 如用 0.1M NaOH 溶液滴定 $0.7 \sim 0.8\text{g}$ 30% H_2SiF_6 , 至少要加入过量物质的量 15 倍的 BaCl_2 . 分析标准偏差为 $\pm 0.08 \sim \pm 0.16$ H_2SiF_6 . BaSiF_6 沉淀的不利之处是在热滴定时加碱反应速度较慢.

高硅氟硅酸的定量分析方法类似, 但必须加入 NaF. 若不加 NaF, 过剩的硅将会在溶液滴定到中性时沉淀, 方法会失败.

$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{HF}$ 的混合酸用丙酮为介质和 NaOH 酒精溶液为滴定剂. 也可用石墨甘汞电极电势滴定或高频滴定. 电势滴定大约需要 $30 \sim 40\text{min}$; 误差对 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SiF}_6$ 来说为 $\pm 2.4\%$, 而对 HF 为 $\pm 0.4\%$. 但高频滴定只需 5min . 在湿法制备磷酸的工艺中常用 NaOH 高频滴定法快速滴定.

1.2 F^- 的确定

高于 $29\text{wt}\%$ H_2SiF_6 的氟硅酸溶液的浓度可用一种 F^- 选择性电极来确定. F^- 能游离于浓 NH_3 , 加入已知体积的 3M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 缓冲溶液 ($\text{pH} = 5.7 \sim 5.9$), 调节离子强度和溶液的 pH 值. 每小时可以分析 20 到 30 个样品, 且精确度高 (标准偏差 $\pm 0.5 \sim \pm 1.15\%$). 这与传统的分步滴定等价. F^- 选择性电极的电势滴定用于控制含用于处理玻璃的 H_2SO_4 , H_2SiF_6 和 HF 的酸浴的成分. SiF_6^{2-} 以 K_2SiF_6 沉淀, 沉淀过滤后用 $\text{pH} = 5$ 的醋酸缓冲溶液分解, 于是 F^- 的含量就可确定. HF 从总 F^- 和 SiF_6^{2-} 的含量的差值中计算出, H_2SO_4 可从总酸度和 $\text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{HF}$ 的浓度差值中计算出.

① 收稿日期: 2000- 11- 01;

基金项目: 云南省基金项目;

第一作者简介: 魏昶 (1962~), 男, 博士, 主要研究有色金属的提取.

在技术等级的磷酸里 H_2SiF_6 和 HF 混合液中总 F^- 和 SiF_6^{2-} 沉淀后的残留的 F^- 还可用 $Th(NO_3)_4$ vs. 甲基麝香百酚蓝色指示剂的光度滴定. 氟含量可以通过在 H_2SiF_6 溶液中溶解 Ag_2O 而滴定. 计量式为: $SiF_6^{2-} + 2H^+ + 3Ag_2O + (n-1)H_2O = 6F^- + 6Ag^+ + SiO_2 \cdot nH_2O$.

1.3 SiF_6^{2-} 的直接确定

按照方程 $N_2SiF_6 + Ce_2(SO_4)_3 + 4H_2O \rightarrow 2CeF_3 + Si(OH)_4 + N_2SO_4 + 2H_2SO_4$ 可用 $Ce_2(SO_4)_3$ 溶液直接滴定硅氟酸. 如: 分别加入 5ml pH= 6. 0 的缓冲溶液和 10ml 5% 的 Na_2SO_4 到 5~ 20ml 的样品中, 滴加三滴橙色的二甲苯酚作为指示剂, 然后用 0. 05M $Ce_2(SO_4)_3$ 滴定, 终点时指示剂颜色由黄色变为紫红色, SiF_6^{2-} 的灵敏度低于 10 ug. 若有 Zn 和 Bi 存在时, 加入足够的 EDTA, 在滴定前使 $Fe(III)$ 被还原到 $Fe(II)$. F^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 和 NO_2^- 都能明显地干扰滴定.

Pb 和 Bi 电解液中的 $Pb + H_2SiF_6$ 和 $Bi + H_2SiF_6$ 的测定, 可先把溶液沾在滤纸上, 然后进行 X 射线荧光分析.

2 氟硅酸的生产 and 实验室的制备

2.1 生产

工业制备氟硅酸的重要方法有两种: (1) 制备 HF 的副产品; (2) 湿法制备 H_3PO_4 和过磷酸盐的副产品. 这里以 (1) 从 CaF_2 和 H_2SO_4 反应制备 HF 的副产品为例做简单的说明, 氟硅酸是 CaF_2 和发烟硫酸作用制备 HF 的副产物, 98% 纯度的氯化钙除了含硫和 $CaCO_3$ 以外, 还含有高达 1% 的 SiO_2 , 后者与 HF 反应, 生成 SiF_4 . HF 浓缩以后, 含有 SiF_4 、 CO_2 和 SO_2 的气相残留物用水清洗而生成 H_2SiF_6 . $3SiF_4 + 2H_2O = 2H_2SiF_6 + SiO_2$, SiO_2 由于有 HF 存在而沉淀不下来.

2.2 实验室制备方法

实验室制备 H_2SiF_6 , 方法有: 氢氟酸加到 $SiO_2 \cdot H_2O$ 或石英沙中; SiF_4 气体通入氢氟酸中, HF 和 SiF_4 气体用水吸收或 SiF_4 用水吸收; 运用磺化聚苯乙烯阳离子交换树脂 IR- 120 从饱和 Na_2SiF_6 溶液氢离子交换而制备.

3 毒性和处理

氟硅酸有剧毒, 能侵蚀粘膜、眼睛和皮肤. 同时能释放出有毒气体 HF 和 SiF_4 . 溶液和气相的毒性与氢氟酸相等. 生产磷酸的工人患有的肺尘(埃沉着)病和肺支气管病等慢性病与接触 HF、 H_2SiF_6 和 SiF_4 有关. 有职业安全与健康国家机构组织建议氟的暴露水平应在 $2.5mg F/m^3$ 以下. 氟的雾化致死量为 $140mg F/kg$.

市场上的氟硅酸是浓度为 20%~ 35% 的水溶液. 由于它具有腐蚀性, 能腐蚀多种金属和合金, 一般用橡胶或塑料容器运输和保存.

4 氟硅酸根的性质

SiF_6^{2-} 的有关热力学数据见表 1, 部分氟硅酸盐的部分性质见表 2^[2].

表 1 SiF_6^{2-} 的热力学数据(298.15 K)

C_p J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	C_p/C_v	S J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$H - H_0$ J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$-(G - H_0)/T$ J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_f H^\circ$ KJ/mol	$\Delta_f G^\circ$ KJ/mol	$\Delta_f S^\circ$ J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
113.05	1.079	309.9	19.96	243.0	- 2389.1	- 2199.4	122.2

大部分金属均有氟硅酸盐; 氟硅酸盐一般通过氟硅酸的中和或复分解反应来制备. 氟硅酸盐的不寻常性表现于它的重金属盐可溶性好, 而它的钡盐、钠盐、钾盐、铷盐和铯盐却难溶. 氟硅酸的可溶盐均是剧毒物质, 它们常被用作杀虫剂或灭菌剂. 氨与胍也与氟硅酸成盐, 氟硅酸铵的部分性质已列表于表 2. 此外, 氟硅酸还可与大量有机含氮碱生成各种白色或灰色的晶态盐, 其中胍、联苯酚、吡啶、本胺与甲本胺的

氟硅酸盐曾受到特别注意, 因为这些盐可用作杀虫剂。

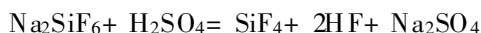
不同氟硅酸盐的溶解度有很大差别, 其中以 BaSiF_6 为最难溶, 而 FeSiF_6 为最易溶. 就氟硅酸的碱金属盐而论, 溶解度从 Li_2SiF_6 到 Na_2SiF_6 到, 顺序降低. 25°C 时, Na_2SiF_6 在 H_2SiF_6 的浓度在接近 0~20wt% 的范围内的溶解度, 几乎保持在 0.87wt% Na_2SiF_6 不变, 在 50°C 时 H_2SiF_6 的浓度在接近 0 到 20wt% 的范围内, 由 1.26 wt% 下降到 1.07 wt%. $\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在 H_2SiF_6 的浓度在 1.18 到 16.1wt% 的范围内, 随着浓度的增大而下降, 25.9 到 23.1g/L (25°C), 19.7 到 11.3 g/L (50°C). 25°C 时, SrSiF_6 的溶解度为 14.9wt%, MgSiF_6 的溶解度为 23.5wt%^[3].

表 2 氟硅酸盐的部分性质^[4]

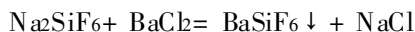
	Na_2SiF_6	K_2SiF_6	Rb_2SiF_6	Cs_2SiF_6	FeSiF_6	BaSiF_6	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$
晶系	六方	立方	立方	立方	三方	正交	六方
折射率	1.312				1.364		1.370
	1.309				1.385		
比重	2.679	2.665	3.332	3.372	1.961	4.29	2.01
熔点 K	分解	分解	分解	分解	分解	分解	升华
溶解度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (290K)	6.52	1.20	1.60	600	1282	0.26	186

4.1 氟硅酸根离子的反应^[5]

(1) 将浓硫酸与固体氟硅酸盐共热, 即有四氟化硅和氟化氢放出. 倘反应在白金或铅制的坩埚中进行, 则其放出的气体将腐蚀玻璃, 且可使水变为浑浊.

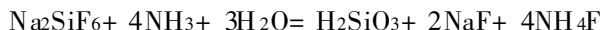


(2) 氯化钡溶液与氟硅酸盐作用后, 即有白色氟硅酸钡结晶性沉淀形成.



氟硅酸钡与浓硫酸在铅制的坩埚中共热能放出 HF 和 SiF_4 , 由此可区别氟硅酸钡和硫酸钡.

(3) 氨溶液与氟硅酸钠作用时, 即有分解反应发生, 并有凝胶状硅酸析出.



(4) 碱金属的氟硅酸盐在热的碱性溶液中立即分解, 并生成金属氟化物和二氧化硅.



氢氧化钠稀溶液能溶解氟硅酸钡, 并发生如下反应:



(5) 中性盐与氟硅酸能迅速而定量的发生作用, 结果有不溶性的氟硅酸盐形成.

如



4.2 SiF_6^{2-} 的水解及与金属离子的反应

SiF_6^{2-} 在酸性溶液中的水解的第一步可表示如下: $\text{SiF}_6^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{SiF}_5(\text{OH})^- + \text{H}^+ + \text{F}^-$. 在碱性溶液, 如 Na_2SiF_6 被 Na_2CO_3 溶液分解, 决速步又可表示为: $\text{SiF}_6^{2-} + (n+2)\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ + 6\text{F}^-$, 随着温度的升高 SiF_6^{2-} 水解程度急剧增大.

H_2SiF_6 与金属离子的反应产物是氟化物或者六氟硅酸盐. SiF_6^{2-} 离子与不同金属离子的反应产物取决于 SiF_6^{2-} 离子的在该溶液中的水解稳定性, 特定的金属氟化物或氟硅酸盐的溶解性, 金属离子的变化, 以及形成复杂氟化物的倾向. SiF_6^{2-} 离子的瓦解生成复杂氟化离子的生成常数 β 的范围 $-10^2 < \beta \leq -10^5$. $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 与 SiF_6^{2-} 离子反应生成 $[\text{AlF} \cdot \text{aq}]^{2+}$ 、 $[\text{AlF}_2 \cdot \text{aq}]^+$ 和 $[\text{AlF}_3 \cdot \text{aq}]$. SiF_6^{2-} 与水溶液中的磁性阳离子 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Cr^{3+} 等离子的反应可用通式表示为: $\text{M}^{2+} + \text{SiF}_6^{2-} \rightleftharpoons \text{MSiF}_6$; 平衡常数 K 的值见表 3^[6].

表 3 SiF_6^{2-} 与水溶液中的磁性阳离子的平衡常数 K

金属离子	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Fe^{2+}
平衡常数	0.26	0.60	0.76	0.82

4.3 SiF_6^{2-} 离子的吸附

SiF_6^{2-} 离子能被多种阴离子交换树脂所吸附。研究表明,与有限数量的二价阴离子相比,氟硅酸根离子显示了最高的扩散速率。一些特定的阴离子交换剂对 SiF_6^{2-} 离子有选择性吸附,并可应用于处理磷肥和玻璃生产厂的废水提取 SiF_6^{2-} 离子。有专利表明,用强的碱性阴离子交换剂以 SiF_6^{2-} 形式除 F^- 离子。在 $\text{pH} = 3.85 \sim 8.75$ 时,饱和 $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$ 对 SiF_6^{2-} 的有化学吸附作用可以用于除去 F^- ,这是通过与 OH^- 交换反应而发生的。

5 氟硅酸的应用

氟硅酸有着广泛的应用范围,重要的应用如图 1 所示。

其它方面主要用作氟的化合物的生产的原料。还被应用于砖石建筑的硬化和防水工程,铅的电解精炼,电镀工艺以及半导体器件的制备。也用于降低玻璃的反射率。

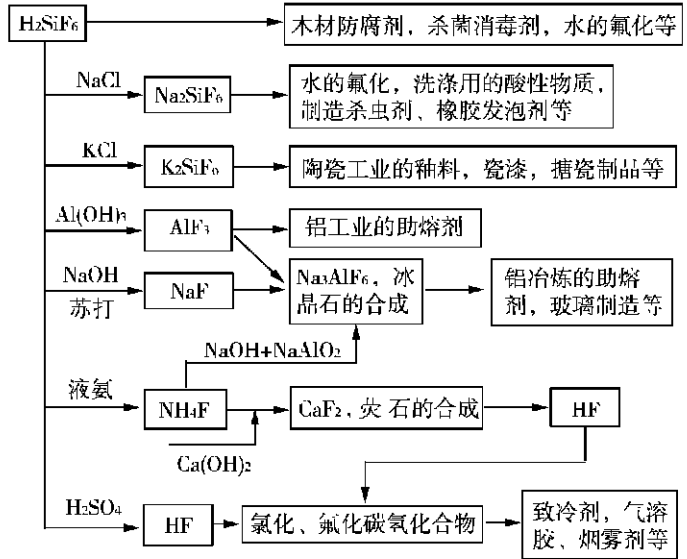


图 1 氟硅酸及其化合物的应用

参考文献:

[1] Gmetin Handbook .Si Suppl: B8[M], 1993: 120~ 177.
 [2] Gmetin Handbook .Si Suppl: B7[M], 1992: 279~ 307.
 [3] Ricci, J. E., Sdarulis, J. A. J. Am. Chem[M]. Soc., 1951, (73) 3618~ 19.
 [4] 郝润蓉, 方锡义和钮少冲. 无机化学丛书: 第三卷. 碳硅锗分族[M]. 北京: 科学出版社. 1998(1): 262~ 263.
 [5] 陈寿椿, 唐春元, 于肇德. 重要无机化学反应[M]. 第三版. 上海: 上海科技出版社. 1994(3): 1706~ 1708.
 [6] Haque, R., Cyr, N.. Trans. Faraday Soc. 66[M], 1970: 1848~ 53.

Some Knowledge of H_2SiF_6 and Its Salts

WEI Chang, WANG Jun- zhong, JIANG Qi

(The Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract Analysis, manufacturing, application, toxicity of H_2SiF_6 and properties of SiF_6^{2-} are presented. Analysis of H_2SiF_6 aqueous solution has several methods such as chemistry analysis, potentiometrical titration and photometric titration, and so on. Some properties of hexafluorosilicates, and chemical reactions, hydration, and sorption of SiF_6^{2-} , and applications of H_2SiF_6 and its salts are given. Hexafluorosilicates can react with strong acid, alkali and some salts.

Key words: aqueous solution of H_2SiF_6 ; SiF_6^{2-} ; properties; application