

# 氟硅酸性质<sup>①</sup>

王俊中, 魏昶, 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 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 水溶液的组成、物理性质和化学性质. 其蒸气压的大小、密度、当量电导以及传质系数等都与 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 的浓度相关; H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 的水溶液中存在多种平衡, 在强酸性或碱性溶液中, SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> 会分解, H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 的水溶液能溶解过量的 SiO<sub>2</sub>; 氟硅酸能腐蚀多种金属, 与氧化物、氢氧化物以及无机盐等发生较复杂的反应.

**关键词:** H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 的水溶液; 组成; 性质

中图分类号: O 611.65 文献标识码: A 文章编号: 1007-855X(2001)03-093-04

## 1 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 的物理性质<sup>[1]</sup>

氟硅酸只能以水溶液状态存在, 市场上的氟硅酸是浓度为 20%~35% 的水溶液. 在沸液中 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 浓度可增大到高于 36.4% 时, SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> 在开放体系中就会分解, 蒸气中含有 HF 和 SiF<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>O; 从氟硅酸溶液中挥发出来的气相中的 HF 与 SiF<sub>4</sub> 的摩尔比值是否为 2 与温度以及 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 的浓度有关; 如果溶液中含有过剩的 SiO<sub>2</sub>, 则蒸气组成为 SiF<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>O, 没有 HF. 氟硅酸溶液的最高沸点为 107.3℃, 此时的蒸气内含 7.9mol% 的 SiF<sub>4</sub>. H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 溶液的浓度小于 25wt% 时 HF 和 SiF<sub>4</sub> 的平衡分压小, 但在 30 到 35wt% 的区域内迅速上升. 75℃ 时, 30.4% 氟硅酸溶液液面上的 SiF<sub>4</sub> 分压为 6.38×10<sup>2</sup>Pa, HF 分压为 2.92×10<sup>2</sup>Pa 以及水蒸气分压为 2.75×10<sup>4</sup>Pa<sup>[2]</sup>. 温度超过 75℃ 时, H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 浓溶液的液面上的 SiF<sub>4</sub> 与 HF 分压明显上升. SiF<sub>4</sub> 分压随 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 溶液的浓度和温度的变化情形见图 1.

H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 水溶液密度和当量电导都与浓度有关(表 1、表 2).

表 1 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 水溶液密度(25℃)

H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> 的重量组成/wt%	3%	10%	20%	30%	36%
密度/g·cm <sup>-3</sup>	1.02	1.08	1.17	1.27	1.23

表 2 25℃ 时 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 的当量电导

H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> 的重量组成/wt%	7.2%	0.9%	0.06%
当量电导 λ /Ω <sup>-1</sup> ·cm <sup>-2</sup>	87	106.5	130.9

随着温度的升高, 密度略有降低.

25℃ 时无限稀溶液中 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 的当量导电率 Λ<sub>0</sub> = 470 Ω<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>. 电导率随着 HF/SiO<sub>2</sub> 的比值增大而有所增大.

100g 水中含 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 1g 时, 冰点下降 0.317℃. H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 60% 水溶液的折射系数为 1.3465. 氟硅酸水溶液传质系数 K 与时间成线性关系. 测量值符合以下三个方程(K 为传质系数, c 为 wt% 浓度, t 为℃):

$$K = 0.13 + 0.013(t - 20) + 1.45 \quad (c \leq 1 \text{ wt}\%)$$

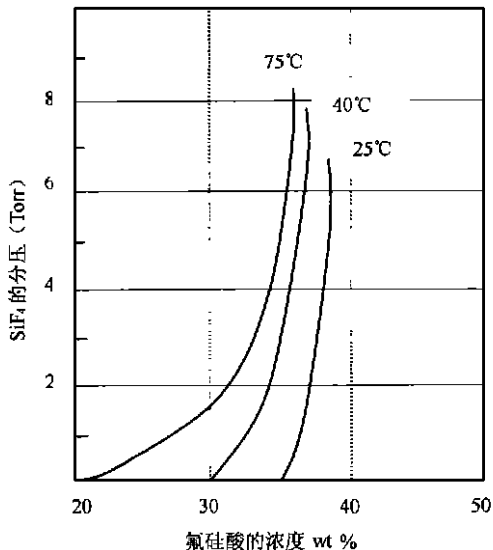


图 1 不同浓度和温度的 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 水溶液的 SiF<sub>4</sub> 分压

① 收稿日期: 2000-11-21;

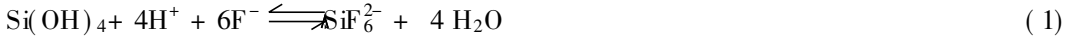
第一作者简介: 王俊中(1972~), 男, 硕士.

$$K = -0.033c + 0.013(t - 20) + 1.61 \quad (1 - 6 \text{ wt}\%)$$

$$K = 0.0103t + 1.20 \quad (6 - 26 \text{ wt}\%)$$

## 2 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>水溶液的性质和组成

在氟硅酸溶液中, SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> 离子能水解, 形成 Si(OH)<sub>4+x</sub>F<sub>y</sub><sup>x-y</sup> 等复杂离子 ((4-X) + y = 4, 5 或 6, 即 F<sup>-</sup> 和 OH<sup>-</sup> 配位体总数). 水解方程可表示如下:



平衡常数 K 为:  $K = [\text{SiF}_6^{2-}] / ([\text{Si(OH)}_{4+x}] \cdot [\text{H}^+]^4 \cdot [\text{F}^-]^6)$ .

在不同温度和离子强度时, 方程(1)的平衡常数 K 有所不同, 如 25℃, 离子强度 I = 3.0 时, lgK = 32.33.

离子强度在 0.1~ 3.0 范围内, SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> 最稳定值的 pH 为 2.6~ 2.7. 在 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中, pH ≥ 5.9 时, IR 光谱上 SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> 在 730cm<sup>-1</sup> 处强峰就会消失.

### 2.1 在强酸中的平衡

在强酸中, 硅氟酸根离子的稳定性低, 在 25℃, H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 浓度在 1.5 × 10<sup>-4</sup> M 和 2 × 10<sup>-4</sup> M 时, 在硫酸 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度为 2.5 × 10<sup>-2</sup> (pH ≈ 1.3) 和 5.0 × 10<sup>-2</sup> M (pH ≈ 1) 的溶液中各自全部分解. SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> 在酸性的溶液中的稳定性随着温度的升高而降低. 酸诱导分解是通过以下三个平衡进行的:



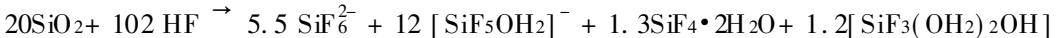
总方程为:  $\text{SiF}_6^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{SiO}_2(\text{aq}) + 6\text{HF}$

在 [H<sup>+</sup>] ≥ 0.01 时, 平衡(2) 是占支配作用.

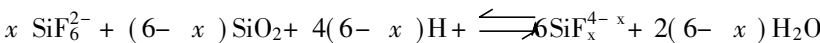
### 2.2 在 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 水溶液中 SiO<sub>2</sub> 的溶解

大家知道, 硅氟酸能溶解过剩 SiO<sub>2</sub> 到 C<sub>F</sub>/C<sub>Si</sub> ≈ 5. 在 SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O 饱和的 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 溶液中, 酸的浓度在 0.05~ 0.4mol/kg 时, SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> 的含量下降. SiO<sub>2</sub> 的溶解依赖于酸度. C<sub>F</sub>/C<sub>Si</sub> 可以下降到 4.5, 在象 HCl 或 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等强酸存在时甚至到 4. 后者中有 SiF<sub>4</sub> 放出.

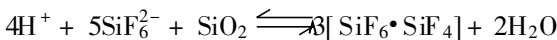
对 SiO<sub>2</sub> 在 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 中的溶解性解释不一. 基于<sup>19</sup>F NMR 研究, 从 HF 和 SiO<sub>2</sub> 的比率大约是 5 的 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 水溶液中的平衡如下:



有人认为有 H<sub>2</sub>SiF<sub>5</sub> 生成, 硅氟酸的<sup>19</sup>F NMR 的一宽波峰被认为是 SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> 和 SiF<sub>6</sub><sup>-</sup> 的快速交换的结果. 从硅氟酸溶液中沉淀出的盐含有 SiF<sub>6</sub><sup>-</sup>, 有解释为生成 SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>、SiF<sub>6</sub><sup>-</sup>、[SiF<sub>4</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] 等离子. 25℃ 时在 4M LiClO<sub>4</sub> 溶液中有如下反应:



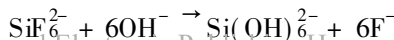
其平衡常数 K<sub>x6</sub> (X = 4 和 5) 由化学分析被确定为 K<sub>46</sub> = 7 × 10<sup>-8</sup> 和 K<sub>56</sub> = 9 × 10<sup>-2</sup>. 还有一种解释认为: 对试剂等级和技术等级的氟硅酸的凝胶光谱研究表明, HF: SiO<sub>2</sub> 的稳定比率接近于 5.



在这种酸性溶液里有包括 H<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>F<sub>10</sub>、H<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>F<sub>10</sub>·2HF 和 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 建立起来的不稳定的平衡. H<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>F<sub>10</sub> 这种酸的强度可能比 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 要强.

### 2.3 SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> 的碱性水解

SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> 的碱性水解是按照 S<sub>N</sub>1 机制进行的; 第一个 F<sup>-</sup> 的丢失是决速步. 进一步的更快的水解是在瞬时形成的 [SiF<sub>5</sub>OH<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 通过 S<sub>N</sub>1CB 机制失去质子之后. 在离子强度 I = 0.15~ 2.0 之间, SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> 的 S<sub>N</sub>1 机制的碱性水解受离子强度的影响很小.



### 2.4 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 的酸度

水中 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 的第一步电离反应为:  $H_2SiF_6 \rightleftharpoons HSiF_6^- + H^+$

估算电离常数  $K_1 = 1.349 (pK_1 = -0.13)$ , 另认为  $K_1 = 4 (pK_1 = -0.6)$ .

H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 的第二步电离反应为:  $HSiF_6^- \rightleftharpoons SiF_6^{2-} + H^+$

电离常数  $K_2$  为  $0.012 \pm 0.002 (pK_2 = 1.92)$ , 在 25 °C 时这个值在浓度离解常数和热力学离解常数之间居中. 后者从  $pK_2^T = pK_2^m + 3 \log \gamma_{\pm}$ , 计算为  $pK_2^T = 1.83$ ,  $\gamma_{\pm}$  为酸的离子活度系数.

## 3 化学性质

### 3.1 与金属及其合金的腐蚀反应

表 3 各金属被 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 溶液腐蚀的状况

金属	腐蚀状况
Mg	在 25 °C 时被 5~20 wt% H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> 腐蚀的速度为 $1 \sim 10 g \cdot dm^{-2} \cdot min^{-1}$ , 但在 45 wt% H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> 中腐蚀速度则降到 $0.003 g \cdot dm^{-2} \cdot min^{-1}$ .
Al	0.5M H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> 与 Al 反应按照 $H_2SiF_6 + 2Al + 2H_2O = 2AlF_3 + SiO_2 + 3H_2$ 进行的. 该反应为一级反应. Al 及其与 Mg, Mn, Si 的合金在室温就能受到 H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> 的腐蚀.
Sn	在室温时 Sn 与无 HF 的稀 H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> 不反应, 但在 60 °C, 能与各浓度的 H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> 反应.
Pb	能被 H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> 腐蚀, 但能形成保护层; HF 能加速腐蚀; 然而硬铅或锡铅对浓度大到 38 wt% 的 H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> 都有着令人满意的抗腐蚀性.
铁和钢	21CrMoV 5 11 型钢在 0.1mol/L 的 H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> 溶液中的腐蚀速度在 30 °C 时为 $1.03 mg \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$ , 50 °C 时为 $1.25 mg \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$ .
Ni	如果空气和 HF 较大程度地被排除, 镍对大到 30 wt% 的 H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> 溶液是耐腐蚀的. 70 °C 时, Ni 在 10 wt% 的 H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> 溶液中的腐蚀速度为 2.2 mm/y.
Cu	如果空气和 HF 较大程度地被排除, 在室温下铜对大到 30 wt% 的 H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> 溶液是非常耐腐蚀的. 70 °C 时, 商业纯铜在 10 wt% 的 H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> 溶液中的腐蚀速度为 2.8 mm/y.
Zn	锌对 H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> 不耐腐蚀. 25 °C 时, 在 0.33 N H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> 中失重 $3.17 mg \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$ .
其它	W, Ti, Zr, V, Cr, Mo 等都能被氟硅酸所腐蚀.

氟硅酸能腐蚀锡以及有相当活性的其它金属, 但它与铜及铁作用分别在铜、铁表面形成保护性不溶膜. 氟硅酸水溶液能腐蚀绝大多数金属, 尤其是铝, 故盛放氟硅酸溶液的容器最宜用聚乙烯或硬质橡胶制品.

### 3.2 与氧化物和氢氧化物的反应<sup>[3]</sup>

MgO 溶解于 10~20% 氟硅酸(常应用 10% 的过量)中, 将所得的溶液予以浓缩, 然后用乙醇沉淀, 则有六水合物生成.  $H_2SiF_6 + MgO + 5H_2O = MgSiF_6 \cdot 6H_2O \downarrow$ .

PbO 溶解于(10~20%) 氟硅酸(常应用 10% 的过量)中, 然后冷却其饱和溶液, 即有结晶析出.  $H_2SiF_6 + PbO + 3H_2O = PbSiF_6 \cdot 4H_2O \downarrow$ .

ZnO 也同样会出现类似的结晶.  $H_2SiF_6 + ZnO + 5H_2O = ZnSiF_6 \cdot 6H_2O \downarrow$ .

SiO<sub>2</sub> 在水中的溶解度可达到 F 原子与 Si 原子的比值等于 5. H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 和高硅氟硅酸能腐蚀普通玻璃. 而硼硅酸玻璃不被 SiO<sub>2</sub> 饱和的 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 所侵蚀.

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在氟硅酸中的溶解度, 随着酸的浓度的增加而增大, 但在 20~60 °C 时, 随着温度的升高而下降. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶解在 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 中形成胶状的溶液, 这被认为是瞬时形成的 Bi<sub>2</sub>(SiF<sub>6</sub>)<sub>3</sub> 胶质吸附固体 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 而转化成溶胶(sol)的缘故.

HgO 与 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 反应生成 HgSiF<sub>6</sub>·HgO·3H<sub>2</sub>O 的悬浮体, 有硫化物 H<sub>2</sub>S、HgS 和 CS<sub>2</sub> 等存在时生成 α-Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>.

在 100ml 15wt% H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 溶液中慢慢加入 NaOH 和 KOH 各 0.2 mol, 则生成 K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>·Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>.

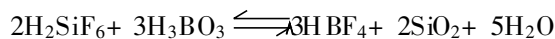
从 4 wt%  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  中加入过剩的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 30min 后  $\text{CaF}_2$  和  $\text{SiO}_2$  完全沉淀下来。

在 80 到 90℃, 1mol  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  与 2mols  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  在搅拌下反应, 生成的产物为  $(\text{FeF})\text{SiF}_6$  和  $(\text{FeF}_2)_2\text{SiF}_6$ , 其比率为 2:1; 延长加热时间会增大  $\text{FeF}^+$  的比例, 蒸发后得到白色残留物  $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

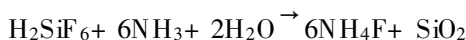
$\text{H}_2\text{SiF}_6$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的反应:  $\text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{Al}(\text{OH})_3 = 2\text{AlF}_3 + \text{SiO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , 这一反应用于从铝土矿中制备  $\text{AlF}_3$  和冰晶石。  $3\text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{Al}(\text{OH})_3 = 2\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{AlF}_3 + 3\text{SiO}_2 + 12\text{HF}$ , 过剩的  $\text{Al}(\text{OH})_3$  与  $\text{HF}$  进一步反应:  $4\text{Al}(\text{OH})_3 + 12\text{HF} = 4\text{AlF}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ 。

### 3.3 与无机酸和氨的反应

用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  分解  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  生成  $\text{HF}$ ,  $\text{SiF}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 这是一种从化肥工业的副产品  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  中制备  $\text{HF}$  和  $\text{SiF}_4$  的方法。  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  和  $\text{H}_3\text{BO}_3$  反应生成  $\text{HBF}_4$  和  $\text{SiO}_2$ :



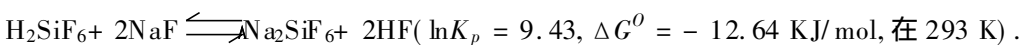
把氨加到  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  中,  $\text{pH} = 4 \sim 5$  时, 产物为  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ; 但  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  的中和与氨解反应是按照下式进行的:



该反应用于从过磷酸生产的副产品  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  中来制备  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  以及活性硅。

### 3.4 与无机离子及其化合物的反应

$\text{H}_2\text{SiF}_6$  与  $\text{NaF}$  的反应:



40~44wt%  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  与  $\text{KMnO}_4$  ( $\text{KMnO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = 5:1$ ) 水溶液反应生成 15wt% 的  $\text{HMnO}_4$  溶液和  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  沉淀。这是从  $\text{KMnO}_4$  制备  $\text{Ca}(\text{KMnO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  的第一步反应。

用废弃氟硅酸与  $\text{CaCO}_3$  悬浮液反应产生  $\text{CaF}_2$  和高比表面的  $\text{SiO}_2$ 。第一步生成  $\text{CaSiF}_6$  为放热反应, 第二步为吸热反应:  $\text{CaSiF}_6 + \text{CaCO}_3 = 3\text{CaF}_2 + \text{SiO}_2 + 2\text{CO}_2$ , 通过加热和搅拌使之进行。

稀土金属碳酸盐与 37~45% 的  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  反应只生成稀土氟化物, 而无稀土氟硅酸盐生成。

### 参考文献:

- [1] Gmetin Handbook. Si Suppl: B8[M], 1993. 120~177.
- [2] 郝润蓉, 方锡义, 钮少冲. 无机化学丛书[M]: 第三卷. 碳硅锗分族. 北京: 科学出版社. 1998. 262~263.
- [3] 陈寿椿, 唐春元, 于肇德. 重要无机化学反应[C]. 第三版. 上海: 上海科技出版社. 1994. 1706~1708.

## The properties of $\text{H}_2\text{SiF}_6$

WANG Jun-zhong, WEI Chang, JIANG Qi

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

**Abstract** Nature and composition, physical properties and chemical reactions of aqueous solution of  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  are presented. Vapor pressure, densities, and spreading coefficient have something with the concentration of  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ . In aqueous  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  solution there are various dynamical equilibria and dissolution of  $\text{SiO}_2$  often happens. In strong acidic or alkaline solutions  $\text{SiF}_6^{2-}$  decomposes. Aqueous  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  can react with metals and alloys, oxides, hydroxides and inorganic ions and compounds.

**Key words:** aqueous solution of  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ; composition; properties