

本书分硅化学、物理化学、胶体化学三部分，包括：硅化学、物质聚集状态、溶液理论、电化学基础、胶体化学、化学动力学、硅酸盐相律系、硅酸盐固相反应等八章。

本书着重阐明混凝土工艺的物理化学原理，并适当介绍硅酸盐工业的主要理论。例如：在硅化学中，叙述了硅有机物的应用；在物质聚集状态中，介绍硅酸盐晶体构造、物质玻璃态及其构造、有色玻璃着色原理；在溶液理论中，用“冰点下降”理论叙述了混凝土在冬季施工时掺盐的作用；在胶体化学中，介绍了混凝土附加剂作用原理与胶凝物质的硬化理论；在硅酸盐相律系中，叙述了相律及硅酸盐的一元系和二元系的熔点图。

本书可作土建类中等专业学校混凝土与建筑制品专业教学用书，也可供有关混凝土制品或硅酸盐工艺的技术人员参考。

## 硅化学与物理化学

陕西省建筑工程学校编

中国工业出版社出版（北京东黄城根西10号）

（北京市书刊出版业营业登记证出字第110号）

中国工业出版社印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本787×1092<sup>1</sup>/<sub>16</sub>·印张13<sup>1</sup>/<sub>8</sub>·字数310,000

1961年10月北京第一版·1961年10月北京第一次印刷

印数0001—1143·定价(9-4)1.25元

统一书号：15165·512(建工-38)

## 目 录

<b>第一章 緒論</b> .....	6	第三节 电动势	90
<b>第二章 硅化学</b> .....	8	第四节 电化学在混凝土工程中的实际 应用(混凝土和鋼筋混凝土結構 的电热法)	95
第一节 硅与碳的化合物	8	习题	97
第二节 硅和氮的化合物——硅氮化合物	9	<b>第六章 胶体化学</b> .....	98
第三节 硅与卤素的化合物	10	第一节 引言	98
第四节 硅的有机化合物	14	第二节 分散系	99
第五节 硅的低氧化合物( $\text{Si}_2\text{O}$ 与 $\text{SiO}$ )	16	第三节 胶体及胶体化学內容	100
第六节 硅酸及其盐类	17	第四节 制备憎液胶体的方法	101
习题	19	第五节 胶体的純淨	103
<b>第三章 物质的聚集状态</b> .....	20	第六节 溶胶的性质	105
第一节 物质的聚集状态	20	第七节 胶体微粒大小的測定	111
第二节 气体	20	第八节 表面現象	113
第三节 理想气体状态方程式	23	第九节 硅酸盐物质的吸附作用、硅胶用 做吸附剂在工业上有很大的意义	123
第四节 混合气体的性质	27	第十节 憎液溶胶的稳定性	124
第五节 气体分子运动理論	29	第十一节 憎液溶胶的結構与凝聚过程	127
第六节 真实气体与真实气体状态方程式	33	第十二节 可逆与不可逆的胶体	129
第七节 液体的表面張力及其測定方法	36	第十三节 亲液胶体	130
第八节 液体的粘度与其測定方法	38	第十四节 軟胶及凝胶	133
第九节 液体轉变为气体与固体	44	第十五节 建筑石膏的硬化理論	135
第十节 晶体的构造	45	第十六节 石灰的凝結、硬化理論	137
第十一节 晶体的内部构造	48	第十七节 硅酸盐水泥的硬化理論	140
第十二节 結晶化学的基本定律	51	第十八节 其他胶凝材料的硬化理論	144
第十三节 硅酸盐的晶体結構	54	第十九节 塑化剂, 泡沫剂及防水剂	151
第十四节 物质的玻璃态	66	第二十节 促凝剂、緩凝剂及阻化剂	154
第十五节 玻璃的构造	68	第二十一节 粘土的胶体性质	155
习题	70	第二十二节 粘土——水系統的物理化学 性质和胶体性质	157
<b>第四章 溶液理論</b> .....	71	习题	160
第一节 溶液	71	<b>第七章 化学动力学</b> .....	161
第二节 溶剂化理論	72	第一节 化学反应速度	161
第三节 溶液的蒸汽压力	75	第二节 化学反应的种类	162
第四节 溶液的沸点及冰点	76	第三节 影响化学反应速度的因素	163
第五节 溶液的渗透現象和渗透压力	77	第四节 結晶过程的动力学	164
第六节 稀溶液通性的实际应用	79	第五节 化学平衡	168
习题	83		
<b>第五章 电化学基础</b> .....	84		
第一节 电解	84		
第二节 电导、比电导、当量电导	85		

习题 .....	170	第三节 影响固相反应的一些因素 .....	190
<b>第八章 硅酸盐系统的相平衡</b> .....	171	习题 .....	198
第一节 一般原理, 相律 .....	171	<b>实验部份</b>	
第二节 单元体系 .....	173	实验一 白金圆筒拉入法, 测熔融硅酸盐的 表面张力 .....	191
第三节 二元系的一般讨论 .....	177	实验二 用标本和模型, 研究硅酸盐晶体 的外型和内部构造 .....	193
第四节 氧化铝—氧化硅系 .....	179	实验三 胶体的制备和净化 .....	195
第五节 氧化钙—氧化硅系 .....	180	实验四 泡沫剂的配制及泡沫性质的测定 .....	197
第六节 氧化钙—氧化铝系 .....	183	实验五 阻化剂的配制及使用 .....	198
习题 .....	184	实验六 二元系的冷却曲线及相图的作法 .....	201
<b>第九章 硅酸盐固相反应</b> .....	185	复习题纲 .....	203
第一节 固相反应的一般概念 .....	185		
第二节 $\text{CaO-SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 二元系的固相反应 .....	188		

中等专业学校教学用书



# 硅化学与物理化学

陕西省建筑工程学校编

中国轻工业出版社

本书分硅化学、物理化学、胶体化学三部分，包括：硅化学、物质聚集状态、溶液理论、电化学基础、胶体化学、化学动力学、硅酸盐相律系、硅酸盐固相反应等八章。

本书着重阐明混凝土工艺的物理化学原理，并适当介绍硅酸盐工业的主要理论。例如：在硅化学中，叙述了硅有机物的应用；在物质聚集状态中，介绍硅酸盐晶体构造、物质玻璃态及其构造、有色玻璃着色原理；在溶液理论中，用“冰点下降”理论叙述了混凝土在冬季施工时掺盐的作用；在胶体化学中，介绍了混凝土附加剂作用原理与胶凝物质的硬化理论；在硅酸盐相律系中，叙述了相律及硅酸盐的一元系和二元系的熔点图。

本书可作土建类中等专业学校混凝土与建筑制品专业教学用书，也可供有关混凝土制品或硅酸盐工艺的技术人员参考。

## 硅化学与物理化学

陕西省建筑工程学校编

中国工业出版社出版（北京东黄城根西10号）

（北京市书刊出版业营业登记证出字第110号）

中国工业出版社印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本787×1092<sup>1</sup>/<sub>16</sub>·印张13<sup>1</sup>/<sub>8</sub>·字数310,000

1961年10月北京第一版·1961年10月北京第一次印刷

印数0001—1143·定价(9-4)1.25元

统一书号：15165·512(建工-38)

## 目 录

<b>第一章 緒論</b> .....	6	第三节 电动势	90
<b>第二章 硅化学</b> .....	8	第四节 电化学在混凝土工程中的实际 应用(混凝土和鋼筋混凝土結構 的电热法)	95
第一节 硅与碳的化合物	8	习题	97
第二节 硅和氮的化合物——硅氮化合物	9	<b>第六章 胶体化学</b> .....	98
第三节 硅与卤素的化合物	10	第一节 引言	98
第四节 硅的有机化合物	14	第二节 分散系	99
第五节 硅的低氧化合物( $\text{Si}_2\text{O}$ 与 $\text{SiO}$ )	16	第三节 胶体及胶体化学内容	100
第六节 硅酸及其盐类	17	第四节 制备憎液胶体的方法	101
习题	19	第五节 胶体的純淨	103
<b>第三章 物质的聚集状态</b> .....	20	第六节 溶胶的性质	105
第一节 物质的聚集状态	20	第七节 胶体微粒大小的測定	111
第二节 气体	20	第八节 表面現象	113
第三节 理想气体状态方程式	23	第九节 硅酸盐物质的吸附作用、硅胶用 做吸附剂在工业上有很大的意义	123
第四节 混合气体的性质	27	第十节 憎液溶胶的稳定性	124
第五节 气体分子运动理論	29	第十一节 憎液溶胶的結構与凝聚过程	127
第六节 真实气体与真实气体状态方程式	33	第十二节 可逆与不可逆的胶体	129
第七节 液体的表面張力及其測定方法	36	第十三节 亲液胶体	130
第八节 液体的粘度与其測定方法	38	第十四节 軟胶及凝胶	133
第九节 液体轉变为气体与固体	44	第十五节 建筑石膏的硬化理論	135
第十节 晶体的构造	45	第十六节 石灰的凝結、硬化理論	137
第十一节 晶体的内部构造	48	第十七节 硅酸盐水泥的硬化理論	140
第十二节 結晶化学的基本定律	51	第十八节 其他胶凝材料的硬化理論	144
第十三节 硅酸盐的晶体結構	54	第十九节 塑化剂, 泡沫剂及防水剂	151
第十四节 物质的玻璃态	66	第二十节 促凝剂、緩凝剂及阻化剂	154
第十五节 玻璃的构造	68	第二十一节 粘土的胶体性质	155
习题	70	第二十二节 粘土——水系統的物理化学 性质和胶体性质	157
<b>第四章 溶液理論</b> .....	71	习题	160
第一节 溶液	71	<b>第七章 化学动力学</b> .....	161
第二节 溶剂化理論	72	第一节 化学反应速度	161
第三节 溶液的蒸汽压力	75	第二节 化学反应的种类	162
第四节 溶液的沸点及冰点	76	第三节 影响化学反应速度的因素	163
第五节 溶液的渗透現象和渗透压力	77	第四节 結晶过程的动力学	164
第六节 稀溶液通性的实际应用	79	第五节 化学平衡	168
习题	83		
<b>第五章 电化学基础</b> .....	84		
第一节 电解	84		
第二节 电导、比电导、当量电导	85		

习题 .....	170	第三节 影响固相反应的一些因素 .....	190
<b>第八章 硅酸盐系统的相平衡</b> .....	<b>171</b>	习题 .....	198
第一节 一般原理, 相律 .....	171	<b>实验部份</b>	
第二节 单元体系 .....	173	实验一 白金圆筒拉入法, 测熔融硅酸盐的 表面张力 .....	191
第三节 二元系的一般讨论 .....	177	实验二 用标本和模型, 研究硅酸盐晶体 的外型和内部构造 .....	193
第四节 氧化铝—氧化硅系 .....	179	实验三 胶体的制备和净化 .....	195
第五节 氧化钙—氧化硅系 .....	180	实验四 泡沫剂的配制及泡沫性质的测定 .....	197
第六节 氧化钙—氧化铝系 .....	183	实验五 阻化剂的配制及使用 .....	198
习题 .....	184	实验六 二元系的冷却曲线及相图的作法 .....	201
<b>第九章 硅酸盐固相反应</b> .....	<b>185</b>	复习题纲 .....	203
第一节 固相反应的一般概念 .....	185		
第二节 $\text{CaO-SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 二元系的固相反应 .....	188		





# 第一章 緒 論

大家學過了普通化學及物理學，知道自然界的物質是在永遠不斷地有規律地向前發展着，物質世界是處在永遠不斷地運動和變化過程中；也初步懂得了自然界物質之間相互變化的規律、這些變化可概括為兩個基本方面：物理變化與化學變化。

但是我們發現，幾乎在所有的化學反應中都伴隨有物理現象，如：吸熱或放熱、電效應、光效應等；同時所有的化學反應也都可以受許多物理因素，如：溫度、壓力的改變、電場、光的照射等影響；而化學反應中組成之間的變化，也直接影響到物質的許多物理性質，如：密度、硬度、粘度、導電度及力學性質的改變。這些現象都說明了物質之間的變化規律是不可能孤立地單獨進行的，它們總是相互制約、相互聯繫着的。

早在十八世紀，人們已經在實驗中注意到這種相互聯繫的現象，並且逐步加以總結，形成一門獨立的科學叫物理化學，它就是從這些物理變化和化學變化的相互聯繫中來找出物質變化最基本的規律。正如物理化學的奠基者——M.B. 羅蒙諾索夫所說：“物理化學是一門科學，它是根據物理學的原理及實驗來研究複雜物體中的化學變化。”換句話說，就是用物理的方法來研究化學反應。

物理化學的一個專門分支——硅物理化學，是從物理原理及化學現象的聯繫中，找出硅酸鹽物質經化學處理後所發生的基本理論的科學。

大家知道，硅與其他元素所組成的化合物是硅酸鹽工業的基礎。硅化合物主要來自礦物。它們以花崗岩、石英岩、長石、粘土、高嶺土等形態廣泛分布在自然界中。這些礦物經過相應的加工，可以得到各種建築材料及其制品（水泥、玻璃、陶瓷及耐火材料等），以及某些工業用材料（如耐酸材料、絕緣材料等）和生活用品。

在製造這些產品時，天然硅酸鹽要發生許多化學變化，結果會使產品獲得新的性質。在硅酸鹽制品的生產中，主要的和起決定作用的是化學過程。而硅物理化學正是在研究硅化合物的性質及它們在化學變化中的一般規律的基礎上，揭示水泥、陶瓷、玻璃及耐火材料等各種生產工藝過程的本質，以指導硅酸鹽工業的生產，提高產品質量。並為改進工藝過程，研究新品種之試制與生產提供線索，以滿足社會主義建設中日益發展的需要。因此，它在硅酸鹽工業中有着重要的意義。

硅物理化學包括以下幾個主要內容：

1. 硅化學：研究主要硅化物在硅酸鹽制品生產中所起的主要化學過程及決定產品質量的各種化學反應。如：生產最合適的配合比、材料磨碎的細度、礦化劑對制品反應速度的影響等主要工藝中的化學反應等。

2. 物質的聚集狀況：探討硅酸鹽在液態、晶態及玻璃態下的重要特徵及結構理論。

3. 溶液及電化學基礎：研究稀溶液的通性及其在建築施工中的應用，如冬季施工時在混凝土中摻氫鹽的原理等。研究電解質溶液的特性，電解過程，電動勢及電化學在混凝土工程中的應用，如混凝土及鋼筋混凝土結構電熱法的種類及其原理等。

4. 膠體化學及膠凝物質化學：在討論膠體體系的基本性質，它的穩定性、膠體的製備

与破坏等的基础上，进而研究建筑工业上常用的矿物胶材（石膏、石灰、水泥等）的硬化理论及结晶的规律。

5. 硅酸盐的化学动力学及固相反应 讨论硅化合物在硅酸盐形成与熔融反应时的化学变化、温度影响、颗粒大小之影响、熔液中结晶的逐渐生成以及固相反应的规律。

6. 硅酸盐系统的相平衡 在讨论外界条件与硅酸盐系统的状态之间的关系、系统组成与系统性质的关系的基础上，认识硅酸盐系统在高温时相平衡的规律，并研究硅酸盐工艺过程的主要相平衡规律。

$$SiO_2 + CaO \rightarrow CaSiO_3$$

$$SiO_2 + 2CaO \rightarrow Ca_2SiO_4$$

$$SiO_2 + 3CaO \rightarrow Ca_3Si_2O_7$$

$$SiO_2 + 4CaO \rightarrow Ca_4Si_2O_7$$

$$SiO_2 + 5CaO \rightarrow Ca_5Si_3O_{12}$$

$$SiO_2 + 6CaO \rightarrow Ca_6Si_4O_{20}$$

$$SiO_2 + 7CaO \rightarrow Ca_7Si_5O_{28}$$

$$SiO_2 + 8CaO \rightarrow Ca_8Si_6O_{36}$$

$$SiO_2 + 9CaO \rightarrow Ca_9Si_7O_{44}$$

$$SiO_2 + 10CaO \rightarrow Ca_{10}Si_8O_{52}$$

$$SiO_2 + 11CaO \rightarrow Ca_{11}Si_9O_{60}$$

$$SiO_2 + 12CaO \rightarrow Ca_{12}Si_{10}O_{68}$$

$$SiO_2 + 13CaO \rightarrow Ca_{13}Si_{11}O_{76}$$

$$SiO_2 + 14CaO \rightarrow Ca_{14}Si_{12}O_{84}$$

$$SiO_2 + 15CaO \rightarrow Ca_{15}Si_{13}O_{92}$$

$$SiO_2 + 16CaO \rightarrow Ca_{16}Si_{14}O_{100}$$

$$SiO_2 + 17CaO \rightarrow Ca_{17}Si_{15}O_{108}$$

$$SiO_2 + 18CaO \rightarrow Ca_{18}Si_{16}O_{116}$$

$$SiO_2 + 19CaO \rightarrow Ca_{19}Si_{17}O_{124}$$

$$SiO_2 + 20CaO \rightarrow Ca_{20}Si_{18}O_{132}$$

行一第

1. 硅酸盐的组成与性质  
 2. 硅酸盐的生成与分解  
 3. 硅酸盐的溶解与沉淀  
 4. 硅酸盐的聚合与缩聚  
 5. 硅酸盐的结晶与玻璃化  
 6. 硅酸盐的相变与相平衡  
 7. 硅酸盐的力学性能  
 8. 硅酸盐的热学性能  
 9. 硅酸盐的电学性能  
 10. 硅酸盐的生物学性能



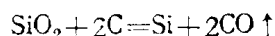
## 第二章 硅 化 学

硅是地壳中最普遍的元素。按地球化学计算指出在地壳的总组成中：氧占50%，而硅占25.75%。

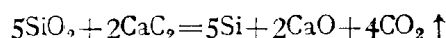
硅在自然界中，自由态存在于太阳光的外层，化合态存在于石英、云母、粘土、辉石、橄榄石、角闪石及硅有机化合物中。

硅的化合物在国民经济中有着重要的作用。石英及天然硅酸盐是制造玻璃、陶瓷、水泥等的原料。

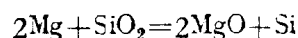
硅有无定形硅及晶体硅两种。工业上用的晶体硅是由焦炭或碳化钙在电炉中还原石英砂而制得的：



或



最纯的硅也可用镁还原最纯的水晶制取：

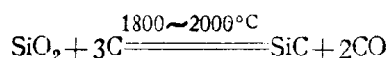


晶形硅属立方晶系。通常为钢灰色，并带有淡红色反光的八面体形的晶体。其硬度为7。比重为2.49。熔点1430—1500°C，导热系数为20卡/厘米·秒·°C。硅是电中性元素，可与金属和非金属很好的化合生成各种硅化物。其中最主要的有硅与碳的化合物、硅氢化合物、硅的卤素化合物、硅的有机化合物、硅的低氧化合物、二氧化硅、硅酸及其盐类等。

### 第一节 硅与碳的化合物

碳化硅SiC是硅的最重要的碳化物，俗称金刚砂。

将石英砂与焦炭的混合物，外加少量木屑与食盐放在电炉中加热至1800—2000°C即可得到金刚砂。

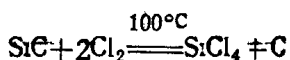


木屑与食盐的比例（按重量计）为3:2。

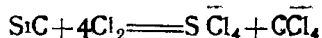
上式反应不能超过2200°C，在2200°C以上金刚砂就分解，析出很纯的石墨。

纯金刚砂是无色的结晶片，为六方板状晶体，具有金刚石的光泽，颜色有绿、黑、灰三色，其中绿色金刚砂在工业上有较大的应用价值。金刚砂的硬度介于金刚石与刚玉之间，其值为9，因而广泛的用于磨光工具（高级磨轮——砂轮、砂棒、砂纸）。金刚砂有良好的导电性，可用以制造高温电炉用的特殊硅阻棒加热器。金刚砂具有良好的耐火性能，因而常以金刚砂10—20%加入耐火土中，以提高耐火材料的导热性和耐火度。

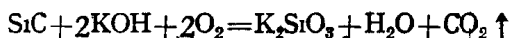
金刚砂是较稳定的化合物，它不容易和氢、氮以及二氧化碳发生作用，但易与氯发生作用。当温度为100°C时，其反应式为：



当温度为1000—1100°C时，其反应式为：



熔融苛性碱与碳酸盐能分解金刚砂。



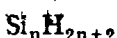
正磷酸在230°C时，可使金刚砂分解，糖果析出碳与硅石凝胶。

此外，过氧化钠与氧化铅能猛烈的与金刚砂发生作用。

其它普通的化学药剂（酸、气体等等）对金刚砂的作用很弱。

## 第二节 硅和氢的化合物——硅氢化合物

硅与氢化合物的通式表示为：



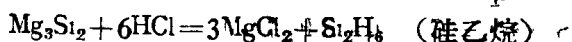
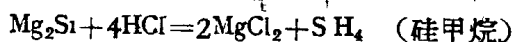
不同组成的硅氢化合物列于表2-1。

表 2-1 硅 氢 化 合 物

硅 氢 化 合 物 (硅烷)	碳 氢 化 合 物
$\text{SiH}_4$ —单硅烷 (硅甲烷)	$\text{CH}_4$ —甲烷
$\text{Si}_2\text{H}_6$ —双硅烷 (硅乙烷)	$\text{C}_2\text{H}_6$ —乙烷
$\text{Si}_3\text{H}_8$ —三硅烷 (硅丙烷)	$\text{C}_3\text{H}_8$ —丙烷
$\text{Si}_4\text{H}_{10}$ —四硅烷 (硅丁烷)	$\text{C}_4\text{H}_{10}$ —丁烷
$\text{Si}_5\text{H}_{12}$ —五硅烷 (硅戊烷)	$\text{C}_5\text{H}_{12}$ —戊烷
$\text{Si}_6\text{H}_{14}$ —六硅烷 (硅己烷)	$\text{C}_6\text{H}_{14}$ —己烷

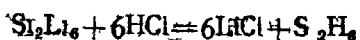
### 一、制 法

(一) 盐酸与硅化镁作用时，可得不同组成的硅烷混合物（表2-1）：



用分馏法处理硅氢化合物的混合物，首先将这些气体混合物冷却至零下180°C（液化），再逐渐增温，此时沸点最低的 $\text{SiH}_4$ 先行蒸出，然后是 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 等。

(二) 用盐酸与硅化锂可制得双硅烷（硅乙烷）：



### 二、性 质

硅氢化合物的性质如表2-2所载。

硅甲烷是很难液化的。在-112°C时沸腾的无色气体。在空气中稍预加热即着火，同时生成二氧化硅与水蒸汽。

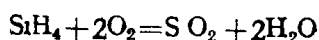


表 2-2 硅氢化合物的性质

分子式	SiH <sub>4</sub>	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Si <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
分子量	32.29	63.8	93.7	122.9
熔点(度)大气压	-185	-132	-117	-90
沸点(度)大气压	-112	-15	+53	+109

硅甲烷与碱液作用猛烈, 放出氢并生成硅酸盐:



### 第三节 硅与卤素的化合物

硅与卤素生成一大类稳定性大, 且在工艺上广泛使用的化合物。硅卤化合物可看作卤代硅氢化合物, 且有以下最重要的几类:

一、全部取代或部分取代的卤代单硅烷(作为取代者的可以是相同或不不同的卤素原子)。

二、硅氟酸及其盐类:

(一) 卤代单硅烷——可分为完全卤代单硅烷和未全部卤代单硅烷两种。

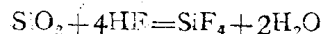
1. 完全卤代单硅烷:

完全卤代单硅烷的最主要代表是 SiF<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub>, SiBr<sub>4</sub> 与 SiI<sub>4</sub>, 而在工业上具有重大意义的有氟化硅及氯化硅。

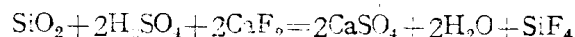
1) 氟化硅——四氟化硅或四氟单硅烷(SiF<sub>4</sub>)。

(1) 制法

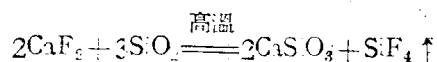
① 二氧化硅与氢氟酸作用, 即得纯氟化硅:



实际上, 用过量的硫酸作用于石英砂与萤石的混合物可得四氟化硅:



② 硅石与萤石在高温下作用, 也能制得四氟化硅:

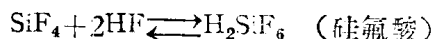
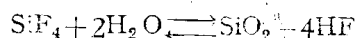


或



(2) 性质

四氟化硅为无色、有辛辣味的气体, 在空气中发烟, 遇水分解成二氧化硅的凝胶与氟硅酸。其水解过程按二步进行:



(3) 用途

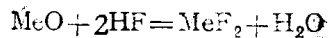
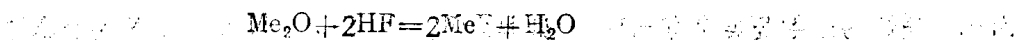
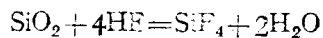
氢氟酸应用于玻璃的蚀刻与化学磨光。当氢氟酸与钠钙玻璃作用时, 生成氟化钙、氟化钠、氟化硅及水。

蝕刻玻璃时，如用气体氟化氢处理，可得到毛玻璃；如用氟化氢的水溶液处理，可产生透明的化学抛光玻璃。如果在玻璃上想蝕刻图画及花纹，只須在玻璃表面上涂一层树脂（利用氟化氢不能浸蝕树脂的性能，以保护不被浸蝕的玻璃表面，使不与氢氟酸作用）即可在玻璃上留有图画与花纹。

刻蝕玻璃的主要原理：

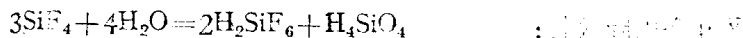
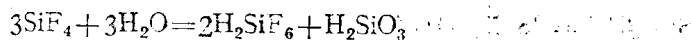
将要用氟氢酸来处理的制品涂上一层由一种或数种抗酸物质（蜡、石蜡、瀝青等）混合而成的保护层。因而，通常受到蝕刻的不是被加工物品的全部表面，而只是部分的表面。蝕刻池（大多数是各种形状的木质器皿）用热的石蜡或柏油等浸透或在内部覆以鉛片或马来树脂。

由于氟氢酸对玻璃的主要組成部分——二氧化硅起着作用的緣故，它迅速而劇烈地将玻璃侵蝕。氟氢酸对玻璃的作用可以下列化学反应式来表示：

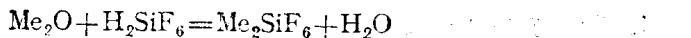


式中 Me 代表硷金属和硷土金属。

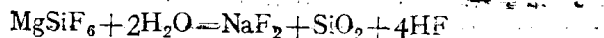
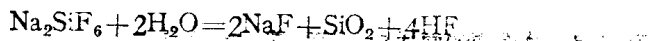
所生成的氟化硅部分被挥发，一部分和水起作用形成硅氟酸：



硅氟酸本身也和玻璃中碱性氧化物起作用：



所有的硅氟酸盐，特别是二价的金属盐，通常在水溶液中遭到水解而显出酸性反应。硅氟酸盐的水解可用下列反应式来表示：



在这些反应中所生成的硅氟酸，也规定了它们的水溶液的酸性反应。游离态氟氢酸的存在应加强蝕刻混合剂对玻璃的侵蝕作用，但实际上这种反应并不发生。这是因为硅氟酸盐进行水解的程度不够，结果已形成的浓度极小的氟氢酸不可能在玻璃上呈现出显著的加强作用。

在所生成的盐中，氟氢酸的碱性盐类溶解于水，而钙、镁、鋇、鉛等盐类都是不溶解的。在硅氟酸的盐类中，鈉和鉀盐以及鋇盐和鉛盐在水中都很少溶解，而其他的盐类则易于溶解。

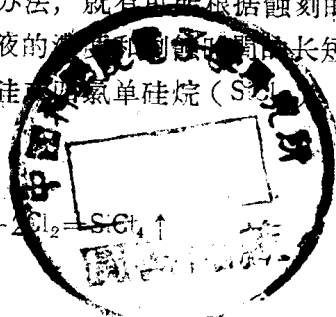
因此，硅氟酸可溶解和蝕去一部分玻璃，其蝕刻即以此为基础。借助于将化学反应引向这一方面或那一方面的办法，就有可能根据蝕刻的不同目的来得到不同的效应。

至于刻蝕的技术，溶液的浓度和温度长短，可用試驗方法来选择。

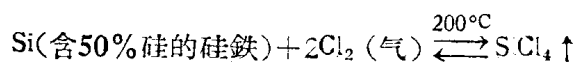
2) 氯化硅——四氯化硅和氯单硅烷 (SiCl<sub>4</sub>)

(1) 制法

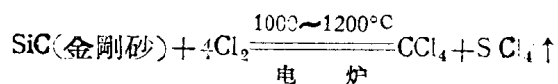
① 元素硅与氯气作用：



②在200°C的溫度下，以氯处理含硅50%的硅鉄：

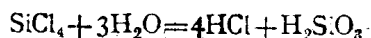


③在电炉內于1000—1200°C的溫度下，用金剛砂在氯气流中煅燒而制得：



## (2) 性质

四氯化硅在常溫下是无色透明的液体，在空气中冒烟。水能使其分解而生成氯化氢与硅酸：



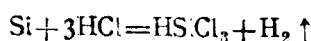
$\text{SiCl}_4$ 是用于合成硅有机化合物（高分子聚合物）。

### 2. 未全部卤代单硅烷：

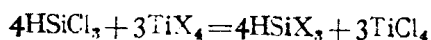
未全部卤代单硅烷的最主要类型有三种：即  $\text{H}_3\text{SiX}$ ， $\text{H}_2\text{SiX}_2$ ， $\text{HSiX}_3$ （X为卤素原子）。其中硅氯仿、硅溴仿在工业上的用处較多。

#### 1) 制备

硅氯仿——以相当的卤化氢作用于硅（或硅鉄）先得到卤代单硅烷。



按以下反应可合成硅卤仿：



上式中X为F，Cl，Br，I等的代表符号。

#### 2) 性质

三卤代单硅烷是液体或晶体，在空气中冒烟，能燃，其蒸汽在空气或氧气中燃燒时会爆炸。能被水迅速分解。表2-3中列出了最重要的卤代单硅烷和三卤代单硅烷的性质。

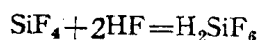
表 2-3 最重要的卤代单硅烷和三卤代单硅烷的性质

分子式	$\text{SiF}_4$	$\text{SiCl}_4$	$\text{SiBr}_4$	$\text{SiI}_4$	硅氟仿	硅氯仿	硅溴仿	硅碘仿
分子量	104.4	170.2	348.2	535.8	86.4	135.8	269.88	409.95
沸点(°C)	-65 (1810毫米水銀柱)	+56.9	+154	+290	-110	-134	低于-60	8
熔点(°C)	-90.2 (1318毫米水銀柱)	-89	+5	+120.5	-80.2	+31.8	+110	220
比重	—	1.487 (20°)	2.82 (20°)	—	—	1.3438 (15°)	2.7 (17°)	3.314 (20°)

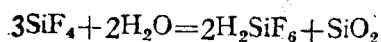
## (二) 硅氟酸及其盐类

### 1. 制法

1) 氯化硅与氢氟酸溶液产生作用而得：



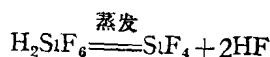
2) 通氟化硅于水中即得硅氟酸：



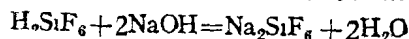
本法应預先在通入氟化硅的水中进行反应。

### 2. 性质

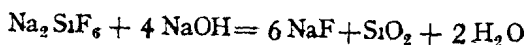
硅氟氢酸只存在于水溶液中，当蒸发时易起分解作用。



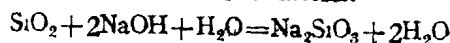
硅氟酸属于强酸，因其分子中含有两个能被金属置换的氢原子，所以能形成正盐和酸式盐（称做硅氟化物或硬化剂），硅氟酸与苛性碱作用，生成盐和水。



如果苛性碱过量，则起反应如下：



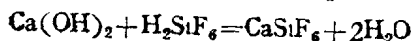
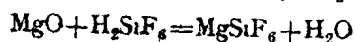
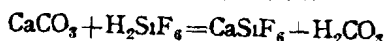
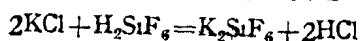
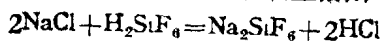
如果继续加苛性碱可形成碱金属的硅酸盐：



工业上采用的硅氟酸盐是： $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ （硅氟酸钠） $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （硅氟酸镁） $\text{ZnSiF}_6$ （硅氟酸锌） $\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_3$ （硅氟酸铝） $\text{PbSiF}_6$ （硅氟酸铅） $\text{BaSiF}_6$ （硅氟酸钡）等。

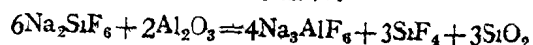
将氧化物、氢氧化物或卤化盐或碳酸盐溶解于硅氟酸中，均可制得上述硅氟酸盐。

例如：



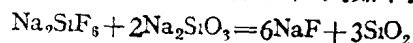
硅氟酸盐能形成特征的晶体，可用以加固或防护天然与人工建筑石材的表面，此时我们把它们称为防护剂。现将常用的硅氟酸盐的用途概述于后：

硅氟酸钠——是过磷酸盐生产中的副产品，为白色细结晶粉末。按苏联标准，一级品含  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  不少于95%，二级品不少于93%。可用来作为煅烧水泥的矿化剂。当它与氧化铝在700—800°C 温度下共热时，生成冰晶石：



此反应用于陶瓷工业可制不透明的釉、珐琅，也可用以制造牙医水泥。

硅氟酸钠与水玻璃可制成各种油灰（如耐酸灰绿岩油灰——是由磨碎的再结晶的灰绿岩、水玻璃及硅氟酸钠盐组成）其硬化反应式如下：



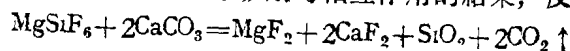
油灰硬化过程的加速与其防水性的提高，很可能是由于不溶性二氧化硅的形成。

此外，硅氟酸钠也可用来制造耐酸水泥、耐腐化学地板。

硅氟酸钾——是硅氟酸与钾盐溶液反应生成的半透明胶冻状态的微晶。其溶解度小，可用于微量化学分析。

硅氟酸镁—— $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  可用作保护剂，或作为人造石料上不溶性的耐风化保护层复盖物。硅氟酸镁又称做镁防护剂，配成20°—25°波美浓度的水溶液而使用。主要用于防护火山灰、砂石、石灰石、大理石等。

坚实的表面保护层是硅氟酸镁与碳酸钙相互作用的结果，反应如下：

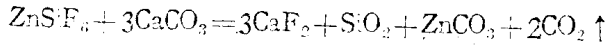


这样得到的氟化钙与氟化镁是不易溶解的。

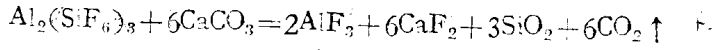
硅氟酸锌—— $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的45°波美溶液，可用作防护剂。当它与碳酸钙作用时，也



生成不溶性化合物，而使涂过锌的防护剂的表面稳定。



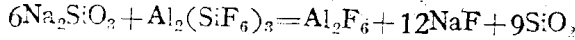
硅氟酸铝—— $\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_3$  的 15° 波美溶液，可做铝防护剂。碳酸钙与铝防护剂之间的反应如下：



用铝防护剂处理石灰石时，应先复以镁防护剂。

往往应用双防护剂，它是锌防护剂与铝防护剂的混合物。

不含碳酸钙的石料，宜先用一种能与防护剂生成不溶性的沉淀的防护剂溶液加以处理。例如，在用铝防护剂处理涂有硅酸钠水溶液的表面时，有下列反应：



附注：防护剂又叫硬化剂。因为硅氟酸盐浸涂于供建筑用的人造或天然石材的表面上时，其溶液浸入被处理的石材的空隙内，此时，与碳酸钙及其他某些可溶物质作用，使它们变成不溶性盐，这样就能使建筑材料坚固，并能提高其对风化的抵抗力。这种过程称为硬化过程，为达到这种目的而用的硅氟酸盐叫做硬化剂。

那些在水溶液中含有钙盐、硅酸盐及其它能与硬化剂形成不溶的沉淀物的物质，称为助硬化剂。

### 第四节 硅的有机化合物

近年来，在工业材料方面，已逐渐形成由钢铁、轻金属而以塑料代替。由于有机合成工业的迅速发展，人们使用合成法制造出很多新材料——塑料、合成橡胶、合成纤维等。这些人造材料，不仅外观美丽，机械强度高，而且具有可塑性、可纺性、成膜性、弹性、介电性、防水性和耐高温等特点，因而，人们十分珍视它们。

硅有机化合物就是这种新型塑料的一种，可制成下列类型的物质：（1）流动性液体（液态油）；（2）粘稠液体（粘稠的脂）；（3）膏状物；（4）漆状物；（5）树脂状物（固体树脂）；（6）橡胶体（弹性橡胶）等。对于低分子硅的有机化合物，可看成是硅烷（ $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ）的一系列衍生物。硅有机化合物的基本化合物是单硅烷（ $\text{SiH}_4$ ），在单硅烷中的氢，可被有机原子团或基所取代，而生成单硅烷的衍生物。这些低分子化合物，聚合后即成为高分子的硅有机聚合物。

#### 一、硅有机物的分类

硅有机物按表2-4分为若干类。

