

# Ursachen der Löslichkeit von Siliciumdioxid in Hexafluorokieselsäure

Von

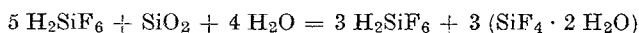
**E. Hayek und K. Kleboth**

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Innsbruck

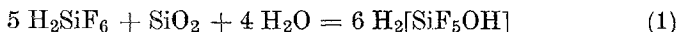
Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 31. Juli 1961)

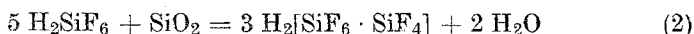
Die Löslichkeit von  $\text{SiO}_2$  in  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ -Lösungen ist von deren Acidität abhängig und kann durch starke Säuren bis auf das Si:F-Verhältnis 1:4,5 gesteigert werden. Ursache der Löslichkeit ist nicht die Bildung von Hydroxofluorosilicaten, welche offensichtlich nur als sehr kurzlebige Zwischenstufen auftreten, sondern die Existenz von  $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , dessen Vorliegen in der Lösung sehr wahrscheinlich ist. Der Sättigungsvorgang ist demnach zu formulieren:



Es ist schon lange bekannt, daß Fluorokieselsäure Siliciumdioxid zu lösen vermag, wobei das Verhältnis Si:F von 1:6 auf etwa 1:5 ansteigen kann<sup>1</sup>. Als Erklärung dieses Vorganges liegt die Bildung von Hydroxofluorosilicationen nahe, z. B. nach



wie sie analog von den Elementen Bor, Aluminium, Phosphor, Arsen usw. bekannt sind. Andererseits wurde kürzlich<sup>2</sup> die Existenz „hochkieselhaltiger“ Fluorokieselsäure durch Bildung eines Komplexes nach

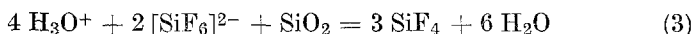


formuliert, allerdings ohne nähere Erklärung der Struktur dieses Komplexes.

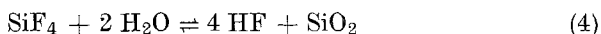
<sup>1</sup> I. Tananaev, J. Allg. Chem. UdSSR. **6**, 1430 (1936).

<sup>2</sup> S. M. Thomsen, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1960 (1952); Anal. Chem. **23**, 973 (1951).

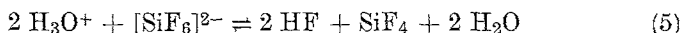
Schließlich kann aber die Auflösung von Siliciumdioxid auch auf Grund der Reaktion



erfolgen, welche eine starke Abhängigkeit der aufgenommenen  $\text{SiO}_2$ -Menge von der Acidität der Lösung verlangt. Eine solche liegt auch vor, wir konnten durch Zusatz von  $\text{HCl}$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  das Verhältnis  $\text{Si}:\text{F}$  auf 1:4,5 steigern. Einer weiteren Erhöhung ist durch  $\text{SiF}_4$ -Entwicklung eine Grenze gesetzt. Es wird nicht nur das Hydrolysegleichgewicht



durch hohe Acidität völlig nach links verschoben, sondern bei Vorliegen von Hexafluorosilicat auch nach

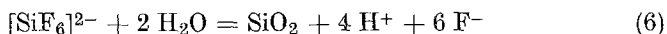


die  $\text{SiF}_4$ -Bildung begünstigt. Seine Löslichkeit in bzw. seine Flüchtigkeit aus dem homogenen System bestimmen letzten Endes die  $\text{SiO}_2$ -Aufnahme.

Zur Klärung dieser Fragen sowie des allfälligen Einflusses einer Komplexbildung, insbesondere von Zwischenprodukten der Hydrolyse, war eine größere Anzahl von Versuchen notwendig.

#### A. Partielle Hydrolyse des Hexafluorosilicat-Ions

Alkalifluorosilicatlösungen reagieren sauer, für die Gesamthydrolyse nach



wurde eine Gleichgewichtskonstante von  $2 \cdot 10^{-27}$  bzw.  $1,2 \cdot 10^{-27}$  angegeben<sup>3, 4</sup>. *Rees* und *Hudleston*<sup>5</sup> nehmen aus dem Reaktionsverlauf nach 1. Ordnung an, daß der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang



ist, welchem die rasch verlaufende Hydrolyse nach Gl. (4) folgt. Man wird aber als wahrscheinlich annehmen müssen, daß bereits die Abspaltung des ersten Fluor-Ions der maßgebliche Vorgang ist, dem bei nicht zu kleiner  $\text{OH}^-$ -Ionenkonzentrationen sofort



folgt, mit anschließender Abspaltung von Fluorwasserstoff und weiterem Austausch von  $\text{F}^-$  gegen  $\text{OH}^-$  bis zur Bildung von  $\text{SiO}_2$ .

Wir versuchten daher, durch partielle Hydrolyse von  $[\text{SiF}_6]^{2-}$  mit  $\text{NH}_3$  und Fällung des Reaktionsproduktes mit Alkohol oder Aceton diese

<sup>3</sup> *P. Kubelka* und *V. Pristoupil*, Z. Anorg. Chem. **197**, 391 (1931).

<sup>4</sup> *J. G. Ryss* und *N. P. Bakina*, C. r. Akad. UdSSR. **1936**, II 21.

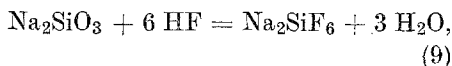
<sup>5</sup> *A. G. Rees* und *L. J. Hudleston*, J. Chem. Soc. [London] **1936**, 1334.

Reaktion nachzuweisen, es fiel jedoch immer  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  als schwerst-lösliche Komponente. Auch die acidimetrische Titration von  $[\text{SiF}_6]^{2-}$  mit  $\text{NaOH}$  gibt keinen Hinweis darauf, eher die von  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  mit  $\text{HF}$  (s. u.).

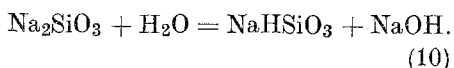
### B. Reaktion von Silicat mit Flußsäure

Die Umsetzung von Natriumsilicat mit Flußsäure wurde durch konduktometrische Titration untersucht.

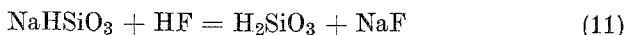
Die Kurve (Abb. 1) gibt eine scharfe Richtungsänderung beim Atomverhältnis  $\text{Si:F} = 1:6$ , d. h. dem Umsatz



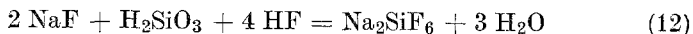
weil erst von da an durch überschüssige Flußsäure die  $\text{H}^+$ -Ionen-Konzentration ansteigt. Bis dahin ist der Kurvenverlauf weniger übersichtlich, aber zwanglos so zu erklären: Ein starker Abfall der Leitfähigkeit bis zum Atomverhältnis  $\text{Si:F} = 1:1$  entspricht der Neutralisation hydrolytisch gebildeter  $\text{OH}^-$ -Ionen aus



Weiterer Säurezusatz führt zur Aufnahme eines zweiten  $\text{H}^+$ -Ions durch das Silicat-Ion nach

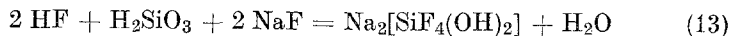


wobei durch Erhöhung der Fluoridkonzentration die Leitfähigkeit ansteigt. Mit abnehmendem pH-Wert wird aber auch die bis dahin noch ausbleibende Fluorokomplexbildung begünstigt, so daß  $\text{F}^-$  und  $\text{HF}$  verbraucht werden:



und erst das siebente Mol Flußsäure führt zum endgültigen Leitfähigkeitsanstieg.

Auffallend ist aber der Knick beim Atomverhältnis  $\text{F:Si} = 4:1$ . Wenn man auch die Ausbauchung der Kurve bei niederem Atomverhältnis auf obige Weise oder durch Reaktionsverzögerung erklären kann, so könnte der Knick doch auf eine Umsetzung nach



hindeuten, so daß Dihydroxotetrafluorosilicat-Ion und dann Hydroxopentafluorosilicat-Ion als Zwischenstufen nicht ausgeschlossen sind.

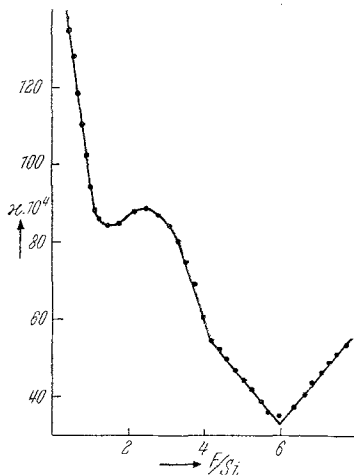


Abb. 1. Konduktometrische Titration von  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  mit  $\text{HF}$

### C. Das Produkt der Auflösung von Siliciumdioxid in sauren Fluorösilicatlösungen

Eine durch Auflösen von  $\text{SiO}_2$  in Flußsäure bis zur Sättigung erhaltene „ $\text{SiO}_2$ -haltige“ Fluorokieselsäure mit dem Atomverhältnis  $\text{Si}:\text{F} = 1:5$  wurde mit  $\text{NaOH}$  konduktometrisch titriert. Der erste Knickpunkt (Abb. 2) zeigte sich bei  $\text{NaOH}:\text{Si} = 1,67$  entsprechend der Neutralisation von 10  $\text{H}^+$ -Ionen pro 6 Si. An Stelle des von *Thomsen*<sup>2</sup> vermuteten Komplexes mit 6  $\text{H}^+$ -Ionen hat also nach Gl. (2) das Ausgangsprodukt reagiert. Der Endpunkt der vollkommenen Hydrolyse wurde konduktometrisch

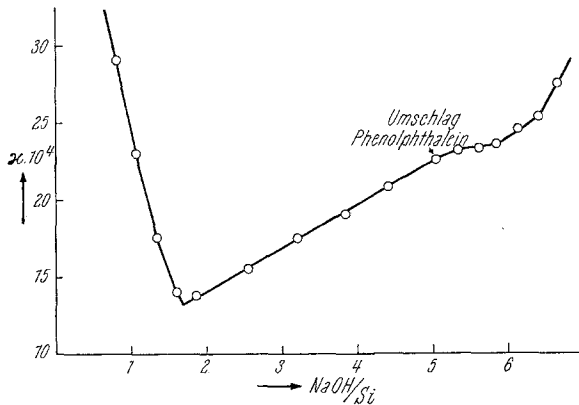
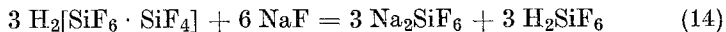


Abb. 2. Konduktometrische Titration einer „kieselsäurereichen“ Fluorokieselsäure mit  $n/10$   $\text{NaOH}$

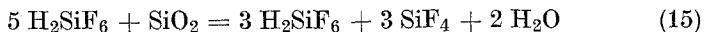
nicht, wohl aber durch Phenolphthalein und potentiometrisch nach Zusatz von 5 Mol  $\text{NaOH}$  richtig angezeigt.

*Thomsen* führte die Titration mit  $\text{NaOH}$  nach Zusatz von  $\text{NaF}$  durch und erhielt entsprechend der Umsetzung



einen geringeren Laugenverbrauch für die Neutralisation und weiterhin auch für die Gesamthydrolyse. Seine Ergebnisse treffen für alle Si und F im Verhältnis 1:5 enthaltenden Systeme bei  $\text{NaF}$ -Zusatz zu und sind nicht beweisend für seine Komplexstruktur.

Weitere Aufschlüsse sollten kryoskopische Untersuchungen bringen. Nach Gl. (1) sollten pro Si-Atom der linken Seite drei osmotisch aktive Teilchen, nach Gl. (2) je 1,5 und entsprechend der Umsetzung nach Gl. (3), nach Umformung auf dasselbe Ausgangsverhältnis, also



je 2 osmotisch wirksame Teilchen entstehen. Tatsächlich fanden wir durch entsprechende Messungen den Wert von etwa 2, so daß dieser Vorgang wahrscheinlich wird.

Eine weitere Bestätigung erfuhr er durch Leitfähigkeitsmessungen. Die Leitfähigkeit von Fluorokieselsäure sinkt beim Sättigen mit  $\text{SiO}_2$  auf etwa  $\frac{6}{10}$  des Ausgangswertes. Dies ist wohl eindeutig auf entsprechende Verminderung der  $\text{H}^+$ -Ionen zurückzuführen. Dem entspricht Gl. (2), aber ebenso Gl. (15). Zwischen den beiden Umsetzungen läßt sich die Entscheidung treffen durch Feststellung der Abhängigkeit der Löslichkeit von  $\text{SiO}_2$  von der Acidität der Lösung. Gl. (2) gestattet keine Erhöhung über das Verhältnis Si:5 F, Gl. (15) aber ermöglicht sie durch Verstärkung des Teilvorganges entsprechend Gl. (3).

Wir bestimmten dementsprechend die Aufnahme von  $\text{SiO}_2$  durch Ammonfluorosilicatlösungen, die mit HCl bzw.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert waren. Die gelöste Menge stieg bei 10 n Säure bereits auf das Si:F-Verhältnis 1:4,5 an. Weitere Steigerung der Säurekonzentration bringt keine Erhöhung der gelösten  $\text{SiO}_2$ -Menge, sie sinkt im Gegenteil in starker Schwefelsäure unter zunehmender  $\text{SiF}_4$ -Entwicklung. Es ist also Gl. (15) vor Gl. (2) der Vorzug zu geben, es bleibt die Frage zu klären, in welcher Form  $\text{SiF}_4$  vorliegt und wie seine Stabilität gegen Wasser zu deuten ist.

#### D. Zur Frage der Existenz von $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Die bekannten Tatsachen der Hydrolyse von  $\text{SiF}_4$  in Wasser einerseits und der Entwicklung von  $\text{SiF}_4$  aus Fluorid,  $\text{SiO}_2$  und Schwefelsäure andererseits, in Kombination mit den oben gebrachten machen die Annahme wahrscheinlich, daß ein Hydrat des  $\text{SiF}_4$  und zwar  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in gewissen Grenzen stabil ist. Hierzu kann noch folgendes angeführt werden:

1.  $\text{SiF}_4$  löst sich in aliphatischen Alkoholen bis zum Molverhältnis 1:4. Die gut leitenden Lösungen enthalten wahrscheinlich  $[\text{ROH}_2]^+$  und  $[\text{SiF}_4(\text{OR})_2]^{2-}$ -Ionen<sup>6</sup>.

2. In wasserfreiem Äther ist  $\text{SiF}_4$  unlöslich, im wasserhaltigen im Ausmaß von 1 Mol  $\text{SiF}_4$  pro 2 Mol Wasser löslich (vgl. exper. Teil).

3. Von Äthanol, welches 5% Wasser enthält, wird  $\text{SiF}_4$  nicht hydrolysiert (eigener Versuch).

4.  $\text{SiF}_4$  wird von Wasser in der Gasphase praktisch nicht hydrolysiert<sup>7</sup>.

5. Die Verbindung  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  ist als feste, sublimierbare Substanz bekannt<sup>8</sup>.

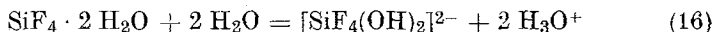
Es ergibt sich hieraus, daß  $\text{SiF}_4$  von Wasser nicht hydrolysiert wird, wenn das Wasser monomolekular vorliegt bzw. seine normale Nahord-

<sup>6</sup> G. Tarbutton, E. P. Egan und S. G. Frary, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 2555 (1939).

<sup>7</sup> F. A. Lenfesty, T. D. Farr und J. C. Brosheer, Ind. Engng. Chem. **44**, 1448 (1952).

<sup>8</sup> D. P. Miller und H. H. Sisler, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 4998 (1955).

nung zerstört ist, wie in der Gasphase, in stark saurer Lösung, in Verdünnung mit ROH, R<sub>2</sub>O usw. Sobald aber Wasser in höherer Konzentration vorliegt, geht die Reaktion



vor sich, welche unter HF-Abspaltung und weiterem Austausch von F<sup>-</sup> gegen OH<sup>-</sup> zur SiO<sub>2</sub>-Abscheidung führt, ebenso wie anschließend an Gl. 8.

Die Instabilität des Hydroxoanions zeigte sich auch bei vergeblichen Versuchen, das Hydrat durch Zusammenkondensieren von SiF<sub>4</sub> und Wasser mit flüssiger Luft oder nach Gl. (4) aus SiO<sub>2</sub> und wasserfreier Flußsäure zu gewinnen. Es läßt sich hierbei ein zeitweiliger Überschuß von H<sub>2</sub>O nicht vermeiden, der zur SiO<sub>2</sub>-Abscheidung führt.

Die Stabilität des Ammoniakates gegenüber dem Hydrat wird durch die größere Affinität des Sauerstoffs zum Silicium und durch die dreidimensionale Form des NH<sub>3</sub> begründet sein, welche keine so große Annäherung an das zentrale Si erlaubt wie bei dem zweidimensionalen H<sub>2</sub>O.

## Experimenteller Teil

### 1. Analysenmethoden

Fluor wurde, soweit zugänglich, durch Titration mit NaOH gegen Phenolphthalein in der Wärme bestimmt; wenn dies nicht möglich war, nach der Bleichloridfluoridmethode.

Si wurde nach *Tananaev*<sup>9</sup> über Hexafluorosilicat bestimmt.

Na und K wurden als Sulfate auf die Waage gebracht.

### 2. Partielle Hydrolyse von Ammonhexafluorosilicat

Das Ammonsalz wurde gewählt wegen der Alkohollöslichkeit des gleichzeitig entstehenden Ammonfluorides.

Eine Lösung von 1,78 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> in ca. 10 ml Wasser wurde mit 20 ml 1 n NH<sub>3</sub> versetzt und die klare Lösung mit Methanol gefällt. Fluoranalyse und Pulverdiagramm der Fällung zeigten wieder das Ausgangssalz. Aus der Mutterlauge fällt nach einiger Zeit SiO<sub>2</sub>. Ohne Methanolzusatz bildet sich nach ca. ¼ Stde. eine Kieselgallerte.

### 3. Konduktometrische Titration von Natriumsilicat und SiO<sub>2</sub> mit Flußsäure.

7,30 g Kieselsäure (Molgewicht 73,0) wurden mit 8,42 g NaOH (Molgewicht 42,1) gelöst und auf 250 ml aufgefüllt. 20 ml davon wurden mit 1,19 n HF titriert (Abb. 1).

Vergleichsweise wurde Trinatriumphosphat ebenso titriert. Es ergab sich ein scharfes Minimum nach einem Äquivalent Säurezusatz und ein deutlicher Knick nach dem zweiten. Die gleiche Kieselsäure wie oben, allein mit Flußsäure titriert, ergab nur einen Knick (Verflachung) nach dem sechsten Äquivalent HF.

<sup>9</sup> *I. Tananaev und G. S. Savchenko, J. prikl. chim.* **7**, 1071 (1934).

4. Umsetzungsprodukt von  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  mit HF

Eine Lösung von 7,3 g Kieselsäure (Molgewicht 73) in 8,4 g NaOH wurde mit 100 ml 4 n HF versetzt. Das ausfallende Produkt wurde sofort filtriert und gewaschen. Es erwies sich als  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , mit  $\text{SiO}_2$  verunreinigt. Weiteres  $\text{SiO}_2$  schied sich später gallertig ab.

## 5. Kieselsäurehaltige Fluorokieselsäure

7,3 g Kieselsäure (Molgewicht 73) wurde in 22,3 ml 39proz. Flußsäure gelöst.  $\frac{1}{125}$  dieser Lösung wurde mit n/10 NaOH bei 0° konduktometrisch titriert (Abb. 2).

2,72 g (Lösung I) und 3,27 g (Lösung II) Kieselsäure (Molgewicht 73) wurden in je 10 ml 39proz. Flußsäure gelöst und zu 100 ml aufgefüllt. II kann aus I durch Sättigung mit  $\text{SiO}_2$  entstehen. Das Absinken der Leitfähigkeit zeigt sich bei gleichem Fluorgehalt wie folgt:

°F	I $\times 10^4$	II $\times 10^4$
2,24	1545	1095
1,12	726	553
0,560	367	288
0,280	194	158

Die kryoskopischen Bestimmungen nach *Beckmann* in der wäßrigen Lösung wurden mit den gleichen Lösungen I und II durchgeführt. Es ergab sich bei Anwendung von  $n'$  Grammatomen Silicium eine Gefrierpunktdepression, welche der Molarität  $n$  entsprach. Für die reine Fluorokieselsäure (Lösung I) ist  $n$  ziemlich genau  $3n'$ , während für Lösung II  $n$  5 bis 10% größer als  $2n'$  erscheint.

Lösung I Fluorokieselsäure			Lösung II dieselbe, $\text{SiO}_2$ -gesättigt		
$n'$	$n$	$3n'$	$n'$	$n$	$2n'$
0,373	1,16	1,12	0,448	0,962	0,896
0,187	0,564	0,561	0,224	0,470	0,448
0,093	0,280	0,280	0,112	0,247	0,224

6. Löslichkeit von  $\text{SiO}_2$  in stark saurem Fluorosilicat

Es wurden saure Lösungen von  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  der Molarität 0,141 und der Säurenormalität 4,89, 9,78 und 14,4, erstere zwei mit HCl, letztere mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , hergestellt. Sättigung mit  $\text{SiO}_2$  ergab das Verhältnis F: Si von 4,76, 4,51 und 4,52. Die letztere Lösung zeigte schon einen merklichen  $\text{SiF}_4$ -Druck.

7. Lösung von  $\text{SiF}_4$  in wasserhaltigem Äther

200 ml Diäthyläther wurden bei 20° mit Wasser gesättigt, entsprechend einem Gehalt von 1,22%  $\text{H}_2\text{O}$ . Bei Einleiten von  $\text{SiF}_4$  entsteht zunächst eine Trübung, die aber verschwindet. Die Analyse der gesättigten Lösung (0,9646 g) ergab  $3,34 \cdot 10^{-4}$  Mole  $\text{SiF}_4$  gegenüber  $6,54 \cdot 10^{-4}$  Mole  $\text{H}_2\text{O}$ , also  $\text{SiF}_4:\text{H}_2\text{O} = 1:1,96$ .

Beim Absaugen des Äthers trübt sich dieser und es bilden sich zwei Schichten. Die untere ergibt ein Si:F-Verhältnis von 1:5, es hat sich das Gleichgewicht (Gl. 3) nach links verschoben.