

## Fluorkomplexe des Siliciums in wäßriger Lösung, 2. Mitt.<sup>1</sup>:

Bildung und Eigenschaften der Tetrafluorokieselsäure

Von

K. Kleboth

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Universität Innsbruck

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 13. Februar 1969)

Der  $\text{SiF}_4$ -Partialdruck stark saurer Fluorosilikatlösungen wurde als Funktion verschiedener Parameter (Si : F-Verhältnis, Gesamtkonzentration von Fluor, Wasseraktivität, Acidität, Temperatur) gemessen. Die Meßergebnisse liefern Hinweise auf Bildung und Eigenschaften der Siliciumtetrafluorokomplexe. Diese entstehen in hoher Ausbeute beim Sättigen stark saurer Fluorosilikatlösungen mit  $\text{SiO}_2$ . Sie enthalten 2 Mol  $\text{H}_2\text{O}$ /Mol  $\text{SiF}_4$  und können daher als  $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  aufgefaßt werden. Siliciumtetrafluorid-Dihydrat verhält sich wie eine starke Säure. Erwartungsgemäß ist seine Stabilität geringer als die des entsprechenden Ammoniakadduktes.

*Fluoro Complexes in Aqueous Solution, II: Formation and Properties of Tetrafluorosilicic Acid*

The  $\text{SiF}_4$  partial pressures of strongly acidified fluorosilicate solutions has been measured as a function of various parameters (Si : F ratio, total concentration of fluorine, water activity, acidity, temperature). The experimental data provide information on formation and properties of the silicon tetrafluoro complexes. Tetrafluorosilicon complexes are formed in high yield when hexafluorosilicate solutions are saturated with silica at high acid concentrations. They contain 2 moles  $\text{H}_2\text{O}$  per mole  $\text{SiF}_4$ ; their formula can be written as  $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Silicon tetrafluoride dihydrate behaves like a strong acid. As to be expected, it is less stable than the corresponding ammonia adduct.

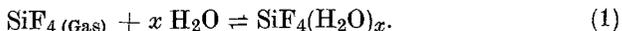
Hexa-, Penta- und Tetrafluorosilikate stehen in wäßriger Lösung miteinander im Gleichgewicht<sup>1</sup>. In mit SiO<sub>2</sub> gesättigter Lösung ist die Gleichgewichtslage im wesentlichen von der Acidität abhängig, wobei mit zunehmender Säurekonzentration der Anteil der Komplexe mit niedrigerem Fluorgehalt zunimmt. Pentafluorosilikate lassen sich aus solchen Lösungen kristallin erhalten und sind inzwischen schon relativ gut charakterisiert<sup>2, 3, 4</sup>. In seinen Salzen hat das SiF<sub>5</sub>-Ion wahrscheinlich trigonal bipyramidale Struktur und die Koordinationszahl 5, also keine weiteren Liganden<sup>5</sup>. Über die Koordinationszahl des Siliciums in der wäßrigen Lösung dieser Komplexe ist nichts bekannt. Es besteht die Möglichkeit, daß durch Anlagerung von Wasser ein Hydroxopentafluorosilikat mit sechsfach koordiniertem Silicium entsteht.

Tetrafluorosilikat bzw. Tetrafluorokieselsäure konnte bisher nur in wäßriger Lösung erhalten werden. In Analogie zu den entsprechenden Ammoniak- und Alkoholaddukten wurde Tetrafluorokieselsäure als Siliciumtetrafluorid-Dihydrat formuliert<sup>6</sup>. Da jedoch auch die Koordinationszahl 5 für das Silicium bewiesen wurde<sup>7, 8</sup>, ist die Annahme eines Siliciumtetrafluorid-Monohydrats mit fünffach koordiniertem Silicium ebenso gerechtfertigt.

Im folgenden wird über Dampfdruckmessungen an Fluorosilikatlösungen berichtet, die u. a. einen ziemlich schlüssigen Strukturbeweis für die Tetrafluorokieselsäure in wäßriger Lösung liefern.

Stark saure Lösungen von Fluorosilikaten zeigen einen hohen Siliciumtetrafluoriddampfdruck. Obwohl diese Tatsache schon lange bekannt ist<sup>9</sup>, fehlen bisher systematische Untersuchungen hinsichtlich der Abhängigkeit des SiF<sub>4</sub>-Drucks von den Konzentrationen von Silicium und Fluor, der Acidität der Lösungen und der Temperatur.

Es liegt nahe, den SiF<sub>4</sub>-Druck über einer Fluorosilikatlösung mit der Konzentration des Tetrafluorokomplexes in Lösung in Beziehung zu bringen. Eine solche Lösung kann man sich durch Absorption von Siliciumtetrafluoridgas durch ein wäßriges Medium entstanden denken. Mit dem Lösevorgang ist vermutlich eine Hydratation verbunden:



<sup>1</sup> 1. Mitt.: K. Kleboth, Mh. Chem. **99**, 1177 (1968).

<sup>2</sup> H. C. Clark, P. W. R. Corfield, K. R. Dixon und J. A. Ibers, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 2260 (1967).

<sup>3</sup> H. C. Clark und K. R. Dixon, Chem. Comm. **1967**, 717.

<sup>4</sup> K. Behrends und Gertrud Kiel, Naturwiss. **54**, 537 (1967).

<sup>5</sup> F. Klanberg und E. L. Muettterties, Inorg. Chem. **7**, 155 (1968).

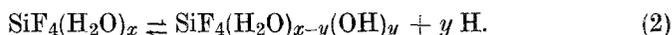
<sup>6</sup> E. Hayek und K. Kleboth, Mh. Chem. **92**, 1027 (1961).

<sup>7</sup> R. Rudman, W. C. Hamilton, S. Novick und T. D. Goldfarb, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 5157 (1967).

<sup>8</sup> J. Turley, F. Boer und C. Frye, Chem. Engng. News **45** [42], 46 (1967).

<sup>9</sup> H. S. Booth und C. F. Swinehart, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 1339 (1935).

Darauf folgt möglicherweise eine Dissoziation:



Im allgemeinen ist daher der  $\text{SiF}_4$ -Druck über einer solchen Lösung eine Funktion der  $\text{SiF}_4(\text{H}_2\text{O})_x$ -, der  $\text{H}_2\text{O}$ - und der H-Ionenaktivität sowie der Temperatur:

$$P_{\text{SiF}_4} = f(a_{\text{SiF}_4}, a_{\text{H}_2\text{O}}, a_{\text{H}}, T). \quad (3)$$

Die Untersuchung der Abhängigkeit des  $\text{SiF}_4$ -Drucks über Fluorosilikatlösungen von den Parametern in (3) kann daher nach (1) und (2) Aufschlüsse über Koordinationszahl, Säurestärke und thermische Stabilität der Tetrafluorosilicium-Komplexe liefern.

Die Zusammensetzung von Fluorosilikatlösungen bei hohen Aciditäten

Bei konstanter Temperatur, Acidität und Wasseraktivität [vgl. Gl. (3)] ist der  $\text{SiF}_4$ -Druck der  $\text{SiF}_4$ -Konzentration der Lösung proportional:

$$P_{\text{SiF}_4} = k [\text{SiF}_4(\text{Lsg})]. \quad (4)$$

Die  $\text{SiF}_4$ -Konzentration ist eine Funktion von  $A$  und  $B$ , den Gesamtkonzentrationen von Silicium und Fluor in der Lösung. Für diese gilt allgemein in Systemen, die Kieselsäure und Fluorid enthalten<sup>1</sup>:

$$A = [\text{Si}(\text{OH})_4] + \sum_{i=4}^6 [\text{SiF}_i] \quad (5)$$

$$B = [\text{F}] + \sum_{n=1}^2 n [\text{HF}_n] + \sum_{i=4}^6 i [\text{SiF}_i]. \quad (6)$$

Ladungen und andere Liganden als F wurden einfachheitshalber weggelassen. Bei nicht zu kleinen Werten von  $\text{SiF}_i$  geht (5) über in

$$A = \sum_{i=4}^6 [\text{SiF}_i]. \quad (5a)$$

In stark sauren Lösungen gilt außerdem<sup>10</sup>

$$[\text{HF}] \gg [\text{HF}_2] \gg [\text{F}]$$

so daß sich (6) vereinfacht zu

$$B = [\text{HF}] + \sum_{i=4}^6 i [\text{SiF}_i]. \quad (6a)$$

<sup>10</sup> L. Ciavatta, Arkiv Kemi **21**, 129 (1963).

Die Fluorkomplexe stehen untereinander im Gleichgewicht:

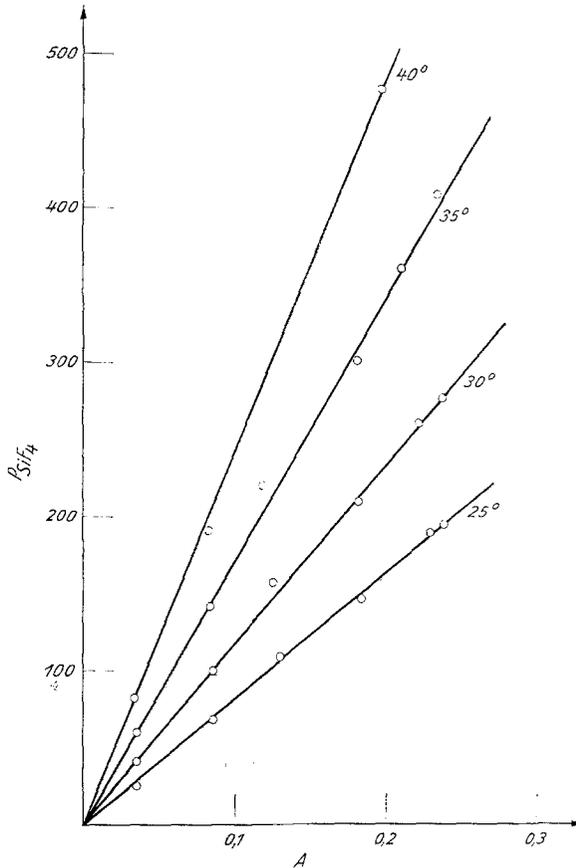
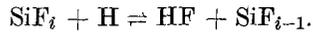


Abb. 1. SiF<sub>4</sub>-Druck bei verschiedenen Temperaturen als Funktion der Tetrafluorosilikatkonzentration

Die entsprechenden Konstanten lauten

$$\frac{[\text{SiF}_5] [\text{HF}]}{[\text{SiF}_6] [\text{H}]} = K_{56} \quad (7)$$

$$\frac{[\text{SiF}_4] [\text{HF}]}{[\text{SiF}_5] [\text{H}]} = K_{45} \quad (8)$$

Durch (5a), (6a), (7) und (8) sind die Konzentrationsverhältnisse in stark sauren Fluorosilikatlösungen hinreichend genau beschrieben. Die

$\text{SiF}_4$ -Konzentration ist demnach bei konstanter Acidität eine monoton zunehmende Funktion von  $A/B$ , deren genauer Verlauf vom Wert der Konstanten  $K_{56}$  und  $K_{45}$  abhängt; dasselbe gilt nach (4) für den  $\text{SiF}_4$ -Druck.

In Tab. 1 finden sich die in etwa  $10M\text{-H}_2\text{SO}_4$  für verschiedene Werte von  $A/B$  gefundenen  $\text{SiF}_4$ -Drucke. Erwartungsgemäß steigt  $P_{\text{SiF}_4}$  mit

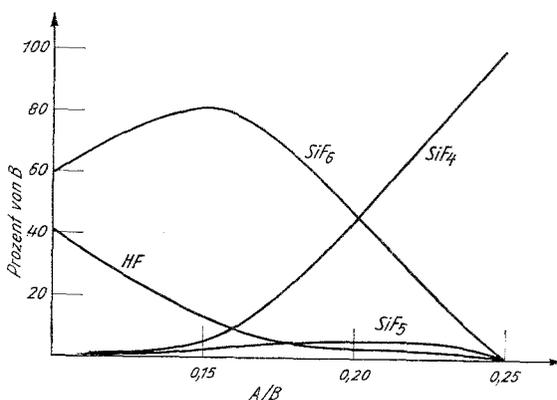


Abb. 2. Berechnete prozentuelle Anteile von  $\text{SiF}_6$ ,  $\text{SiF}_5$ ,  $\text{SiF}_4$  und HF an der Gesamtkonzentration von Fluor B in Abhängigkeit von  $A/B$

zunehmendem  $A/B$  an, wobei der letzte Teil durch eine Gerade mit der Gleichung

$$A/B = 0,004151 P_{\text{SiF}_4} + 0,1645$$

dargestellt werden kann. Der  $\text{SiF}_4$ -Druck über einer mit  $\text{SiO}_2$  gesättigten Lösung entspricht einem  $A/B$  von 0,2485. Einsetzen in (5a) und (6a) führt zu dem Ergebnis, daß mindestens 98% des gesamten Siliciums und Fluors als  $\text{SiF}_4$  vorliegen. Sättigen von Fluoridlösungen mit  $\text{SiO}_2$  bei hohen Aciditäten liefert daher praktisch reine Tetrafluorosilikatlösungen, so daß man an Stelle von (5a) setzen kann:

$$A = [\text{SiF}_4]. \quad (5b)$$

Mit Hilfe von (5b) läßt sich die in (4) geforderte Proportionalität von  $\text{SiF}_4$ -Druck und  $\text{SiF}_4$ -Konzentration überprüfen und der Proportionalitätsfaktor berechnen. Abb. 1 zeigt, daß der lineare Zusammenhang über einen weiten Konzentrationsbereich verwirklicht ist.

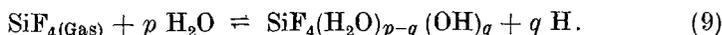
Die Kenntnis des Proportionalitätsfaktors in (4) gestattet die Berechnung der  $\text{SiF}_4$ -Konzentrationen aus den Drucken. Mit Hilfe von (5a), (6a), (7) und (8) lassen sich dann aus den Meßwerten die Konstanten  $K_{56}$  und  $K_{45}$  abschätzen und daraus die prozentuellen Anteile der einzelnen

Komplexe an  $A$  oder  $B$  für die entsprechende Säurekonzentration als Funktion von  $A/B$  darstellen (Abb. 2). Erwartungsgemäß nimmt der  $\text{SiF}_4$ -Anteil rasch zu, während die  $\text{SiF}_6^-$ - und die  $\text{HF}$ -Anteile abnehmen. Der  $\text{SiF}_5^-$ -Anteil geht durch ein flaches Maximum.

### Die Struktur der Silicium-Tetrafluorokomplexe in wäßriger Lösung

Die Tetrafluorosiliciumkomplexe enthalten in wäßriger Lösung außer Fluor vermutlich auch noch  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{OH}$  als Liganden. Zahl und Art dieser Liganden bestimmen im wesentlichen die Struktur der Komplexe.

Die Gleichgewichtsreaktion  $\text{SiF}_4(\text{Gas}) \rightleftharpoons \text{SiF}_4(\text{Lsg})$  kann daher (unter Weglassen der Ladungen) allgemein formuliert werden:



Nach (5b) ist die Gesamtkonzentration von Silicium gleich der Summe der Konzentrationen aller in Lösung vorkommenden Tetrafluorosiliciumkomplexe:

$$A = \sum_{p=0}^p \sum_{q=0}^p \text{SiF}_4(\text{H}_2\text{O})_{p-q}(\text{OH})_q. \quad (10)$$

Da die maximale Koordinationszahl des Siliciums mit großer Wahrscheinlichkeit 6 beträgt, können  $p$  und  $q$  nur bestimmte Werte annehmen:

$$0 \leq p \leq 2 \quad (11)$$

$$0 \leq q \leq p. \quad (12)$$

Die unter diesen Umständen maximal mögliche Anzahl von Tetrafluorokomplexen beträgt daher 6.

Haben sich die Gleichgewichte nach (9) eingestellt, so gilt:

$$\frac{[\text{SiF}_4(\text{H}_2\text{O})_{p-q}(\text{OH})_q][\text{H}]^q}{P_{\text{SiF}_4} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^p} = \beta_{pq}. \quad (13)$$

Durch Einsetzen in (10) erhält man

$$A = \sum_{p=0}^2 \sum_{q=0}^p P_{\text{SiF}_4} \beta_{pq} a_{\text{H}_2\text{O}}^p h^{-q}. \quad (10a)$$

Bei gegebener Gesamtkonzentration von Silicium hängt daher der  $\text{SiF}_4$ -Druck von der Wasseraktivität  $a_{\text{H}_2\text{O}}$ , der Acidität  $h$  und den Konstanten  $\beta_{pq}$  ab.  $p$  bestimmt dabei die Koordinationszahl des Siliciums,  $q$  die Säuredissoziationsstufe der durch  $p$  gegebenen Tetrafluorhydroxokieselsäure.

## a) Die Koordinationszahl des Siliciums

Nach (10) kann die Messung von  $A/P_{\text{SiF}_4}$  als Funktion von  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  bei konstanter Acidität Hinweise auf den Wert der Exponenten  $p$  und somit auf die Koordinationszahl des Siliciums liefern. Den experimentellen Befund zeigt Abb. 3, wo  $\lg P_{\text{SiF}_4}$  gegen  $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}$  aufgetragen ist. Die

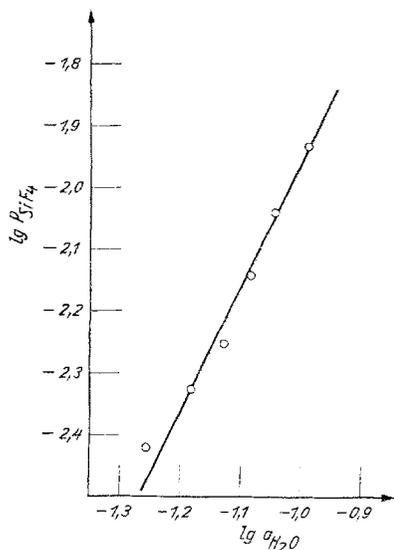


Abb. 3.

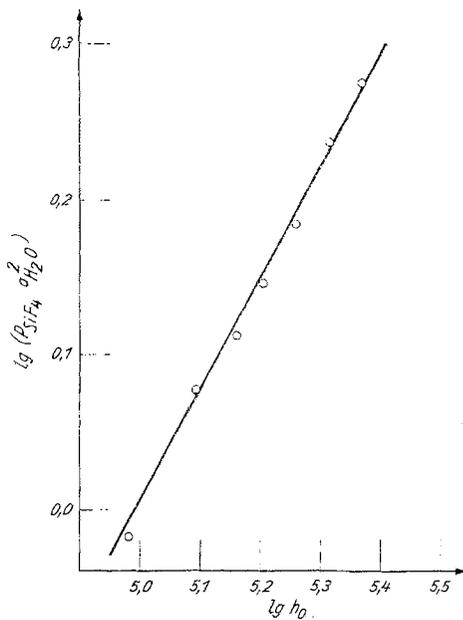


Abb. 4.

Abb. 3.  $\lg P_{\text{SiF}_4}$  als Funktion von  $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}$  bei konstanter Acidität

Abb. 4. Abhängigkeit des  $\text{SiF}_4$ -Drucks von der Acidität

Wasseraktivität wurde durch Zugabe von Neutralsalz bei konstanter Acidität eingestellt. Die Meßpunkte liegen auf einer Geraden, für deren Steigung man den Wert 2,0 errechnet.

Nach (10a) ist dieser Anstieg

$$\frac{\partial (-\lg P_{\text{SiF}_4})}{\partial \lg a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\sum p \beta_{pq} a_{\text{H}_2\text{O}}^p h^{-q}}{\sum \beta_{pq} a_{\text{H}_2\text{O}}^p h^{-q}} \quad (14)$$

oder, unter Berücksichtigung von (11) und (12):

$$\frac{\partial (-\lg P_{\text{SiF}_4})}{\partial \lg a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\beta_{10} + \beta_{11} h^{-1} + 2 a_{\text{H}_2\text{O}} (\beta_{20} + \beta_{21} h^{-1} + \beta_{22} h^{-2})}{\beta_{10} + \beta_{11} h^{-1} + a_{\text{H}_2\text{O}} (\beta_{20} + \beta_{21} h^{-1} + \beta_{22} h^{-2})} \quad (14a)$$

Eine Gerade mit der Steigung 2,0 ist nach (14a) nur möglich, wenn die Glieder, die  $p = 1$  enthalten, verschwinden. Die Ergebnisse sind daher durch die Annahme zu interpretieren, daß Siliciumtetrafluorid in wäßriger Lösung durch Anlagerung von 2 Mol Wasser pro Mol Siliciumtetrafluorid die Koordinationszahl 6 erhält, wobei die Frage der Stellung der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle zueinander und die Frage einer allfälligen Dissoziation zunächst offenbleiben.

*b) Die Säuredissoziation des Siliciumtetrafluorid-Dihydrats*

Um die Frage der Säuredissoziation des Siliciumtetrafluorid-Dihydrats zu prüfen, wurde der  $\text{SiF}_4$ -Druck über Tetrafluorosilikatlösungen als Funktion der Acidität gemessen. Die Ergebnisse zeigt Abb. 4, wo  $\lg P_{\text{SiF}_4} \alpha_{\text{H}_2\text{O}}^2$  gegen  $\lg h_0$  aufgetragen ist. Die Meßpunkte liegen auf einer Geraden mit der Steigung etwa 0,7.  $P_{\text{SiF}_4} \alpha_{\text{H}_2\text{O}}^2$  wurde als neue abhängige Variable gewählt, um eine Funktion von  $P_{\text{SiF}_4}$  zu erhalten, die nur von der Acidität abhängt [vgl. (10a)]. Die Säurekonzentration  $h$  wurde durch die Hammett-funktion  $h_0^{11, 12}$  ersetzt, welche die „wahre“ Acidität höher konzentrierter Säurelösungen repräsentieren soll und deren Werte für Schwefelsäure bekannt sind<sup>13</sup>.

Für die Steigung der Geraden in Abb. 4 findet man aus (10a):

$$\frac{\partial \lg (P_{\text{SiF}_4} \alpha_{\text{H}_2\text{O}}^2)}{\partial \lg h_0} = \frac{\beta_{21} h_0^{-1} + 2 \beta_{22} h_0^{-2}}{\beta_{20} + \beta_{21} h_0^{-1} + \beta_{22} h_0^{-2}}$$

Die Ergebnisse sind nur mehr qualitativ interpretierbar. Aus der experimentell gefundenen Linearität der Beziehung zwischen  $\lg (P_{\text{SiF}_4} \alpha_{\text{H}_2\text{O}}^2)$  und  $\lg h_0$  sowie dem Wert von etwa 0,7 für den Anstieg der Geraden ist jedoch zu schließen, daß  $\beta_{21} > \beta_{20} > \beta_{22}$  sein muß. Dies ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die zweiten Dissoziationskonstanten mehrbasiger Säuren im allgemeinen mehrere Größenordnungen kleiner sind als die ersten.

Die Dissoziationskonstante der Reaktion



ist gegeben durch  $\beta_{21}/\beta_{20}$  und läßt sich zu etwa  $1 \cdot 10^5 - 4 \cdot 10^5$  abschätzen. Siliciumtetrafluorid-Dihydrat ist daher als starke Säure aufzufassen. (In demselben Aciditätsbereich und unter denselben Voraussetzungen hinsichtlich der Säurefunktion ist z. B. die zweite Dissoziationskonstante der Schwefelsäure etwa  $10^3$ )<sup>14</sup>. Diese Abschätzungen sind natür-

<sup>11</sup> L. P. Hammett, Chem. Rev. **16**, 67 (1935).

<sup>12</sup> M. A. Paul und F. A. Long, Chem. Rev. **57**, 1 (1957).

<sup>13</sup> E. Högfjeldt und J. Bigeleisen, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 15 (1960).

lich nur insofern richtig, als die *Hammett*-Funktion die tatsächliche Acidität der Lösungen wiedergibt (vgl.<sup>14</sup>). Die qualitativen Aussagen bleiben jedoch davon unberührt.

### Die Stabilität des Siliciumtetrafluorid-Dihydrats

Silicium gehört nach einer von *Ahrland*, *Chatt* und *Davies*<sup>15, 16</sup> vorgeschlagenen Einteilung zu den Acceptoren der Klasse A, in welcher die

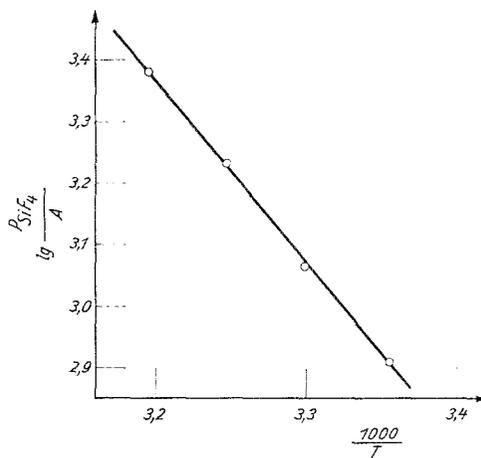


Abb. 5.  $\lg(P_{\text{SiF}_4}/A)$  als Funktion von  $1/T$

Bindungsstärke zu Donoren in der Reihe  $\text{F}^- > \text{Cl}^- \dots \text{OH}^- > \text{NH}_3 > \text{OH}_2 > \text{FH}$  abnimmt. Für das Siliciumtetrafluorid-Dihydrat ist daher eine geringere Stabilität als beispielsweise für das Ammoniakaddukt zu erwarten.

*Miller* und *Sisler*<sup>17</sup> bestimmten die Temperaturabhängigkeit des Dissoziationsdrucks von  $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{NH}_3$ . Sie fanden für die Reaktion  $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{NH}_3_{\text{fest}} \rightleftharpoons \text{SiF}_4_{\text{Gas}} + 2 \text{NH}_3_{\text{Gas}}$  eine Reaktionsenthalpie von 18,2 kcal/Mol.

Da  $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  als reine Phase bisher nicht erhalten werden konnte, wurde der  $\text{SiF}_4$ -Druck über schwefelsauren Lösungen gemessen. Abb. 1 zeigt die  $\text{SiF}_4$ -Drucke über schwefelsauren Tetrafluorosilikatlösungen als

<sup>14</sup> *E. Brock Robertson* und *H. B. Dunford*, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 5080 (1964).

<sup>15</sup> *S. Ahrland*, *J. Chatt* und *N. R. Davies*, *Quart. Rev. Chem. Soc.* [London] **12**, 265 (1958).

<sup>16</sup> *C. K. Jørgensen*, *Inorganic Complexes*, Academic Press, 1963.

<sup>17</sup> *D. B. Miller* und *H. H. Sisler*, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 4998 (1955).

Funktion der Konzentration bei mehreren Temperaturen zwischen 25° und 40°. In Abb. 5 ist  $\lg(P_{\text{SiF}_4}/A)$  — der Logarithmus des durch Division durch  $A$  normierten  $\text{SiF}_4$ -Drucks — gegen  $1000/T$  aufgetragen. Aus der Steigung der so erhaltenen Geraden errechnet sich nach

$$\frac{d(\lg P_{\text{SiF}_4}/A)}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H}{2,30 RT}$$

für die Reaktion  $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_{\text{Lsg}} \rightleftharpoons \text{SiF}_4_{\text{Gas}} + 2 \text{H}_2\text{O}_{\text{Lsg}}$  eine Reaktionsenthalpie von 13,5 kcal/Mol. Die in der gemessenen Größe enthaltene Verdünnungswärme von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist kleiner als 0,1 kcal/Mol<sup>18</sup>, so daß der Wert von 13,5 kcal/Mol zum Vergleich mit dem für das  $\text{NH}_3$ -Addukt erhaltenen herangezogen werden kann. Erwartungsgemäß ist das Siliciumtetrafluorid-Dihydrat etwas instabiler als das Ammoniakat.

Für das entsprechende HF-Addukt ist eine noch geringere Stabilität zu erwarten. Bis jetzt sind keine Anzeichen für die Existenz eines solchen gefunden worden<sup>19</sup>.

## Experimenteller Teil

### Apparatur

Die Druckmessung wurde statisch in einer einfachen Dampfdruckapparatur vorgenommen. Diese bestand im wesentlichen aus einem Reaktionskolben und einem Hg-Manometer mit Anschlüssen für die Vakuumpumpe, Gasdichtekolben und IR-Zelle. Alle Apparaturteile, die unmittelbar mit HF in Berührung kommen konnten, waren aus Polypropylen oder -äthylen. Der Reaktionskolben bzw. der Behälter aus Polypropylen befanden sich in einem Wasserbad, dessen Temperatur auf  $\pm 0,01^\circ \text{C}$  geregelt werden konnte.

### Arbeitsweise

Als am besten geeignete  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentration wurde in Vorversuchen etwa 10M festgestellt. Die Schwefelsäure wurde in das Reaktionsgefäß eingefüllt und die berechnete Menge Kieselsäure zugegeben. Adsorbierte Gase wurden durch mehrmaliges Einfrieren unter Abpumpen entfernt. Dann wurde die Suspension auf  $-40^\circ$  bis  $-60^\circ \text{C}$  gebracht und die berechnete Menge  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  dazugewogen. Nachdem durch längeres Abpumpen bei tiefer Temperatur Luft usw. entfernt worden war, wurde die Apparatur in den Thermostaten gesenkt und Druckkonstanz abgewartet.

Der abgelesene Druck setzt sich aus den Partialdrucken von  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und HF zusammen. In Vorversuchen wurde festgestellt, daß bei den zu erwartenden HF-Konzentrationen der HF-Druck zu vernachlässigen war. Der  $\text{H}_2\text{O}$ -Druck wurde zu Beginn jeden Versuches festgestellt — er stimmte mit den in der Literatur<sup>20</sup> angegebenen Werten überein.

<sup>18</sup> R. Grau und W. A. Roth, Z. anorg. Chem. **188**, 186 (1930).

<sup>19</sup> K. Fredenhagen und G. Kadenbach, Z. physik. Chem. A **146**, 245 (1930).

<sup>20</sup> J. d'Ans und E. Lax, Taschenbuch f. Chemiker u. Physiker. Berlin: Springer, 1943.

Anfangs wurde darauf geachtet, daß die im Gasraum befindliche Menge von  $\text{SiF}_4$  nur einen vernachlässigbaren Teil der Gesamtmenge ausmachte. Später wurde von der Linearität der Beziehung zwischen Druck und Konzentration Gebrauch gemacht [vgl. (5b)] und die Drucke entsprechend korrigiert. Dazu wurde in Vorversuchen das Totvolumen der Apparatur bestimmt (70 ml).

Bei allen Versuchen wurde am Ende das Molgewicht des Gases festgestellt. Nach Subtraktion des  $\text{H}_2\text{O}$ -Drucks ergab sich immer ein Molgewicht von  $104 \pm 1$ , d. h. das Gas bestand ausschließlich aus  $\text{SiF}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$ .

### Meßergebnisse

#### 1. Der $\text{SiF}_4$ -Druck bei 25° als Funktion von A und B

Die Messung wurde bei 25° und einer konstanten  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentration von 10,13 Mol/l ausgeführt. Volumen des Reaktionskolbens 250 ml. Jeder Ansatz enthielt 7,423 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , das Verhältnis A/B wurde durch Zusatz von Kieselsäure (Molgewicht 66,2) eingestellt.

Tabelle 1

g $\text{SiO}_2$ aq	A/B <sup>a</sup>	$P_{\text{SiF}_4}$ <sup>b</sup>	g $\text{SiO}_2$ aq	A/B <sup>a</sup>	$P_{\text{SiF}_4}$ <sup>b</sup>
0,000	0,1667	19,0	0,7520	0,2121	117,1
0,2285	0,1805	31,5	0,9600	0,2247	146,6
0,4420	0,1933	68,1	1,2628	0,2430	188,5
0,5765	0,2015	85,7	1,2820	0,2442	190,1
0,7100	0,2096	111,7	1,6696		202,4

<sup>a</sup> B = 1,000 Mol/l.

<sup>b</sup> mm Hg.

#### 2. Der $\text{SiF}_4$ -Druck als Funktion der $\text{SiF}_4$ -Konzentration

Nach (5b) gilt:  $[\text{SiF}_4] = A$ . Die Messung wurde bei den Temperaturen 25°, 30°, 35° und 40° sowie der konstanten Schwefelsäurekonzentration 10,13M durchgeführt. Die  $\text{SiF}_4$ -Konzentration der Lösung wurde aus der Differenz zwischen der eingewogenen und der im Gasraum befindlichen Menge berechnet.

Tabelle 2

25°		30°		35°		40°	
A <sup>a</sup>	$P_{\text{SiF}_4}$ <sup>b</sup>						
0,0358	26,1	0,0355	41,5	0,0352	79,2	0,0348	82,0
0,0859	67,6	0,0852	99,5	0,0843	141,2	0,0832	189,8
0,1312	108,6	0,1260	156,5	0,1191	219,2	0,1118	286,0
0,1845	145,6	0,1836	208,5	0,1811	301,2		
0,2298	188,5	0,2220	260,5	0,2110	359,7	0,1984	475,5
0,2396	191,6	0,2378	276,5	0,2349	408,2		

<sup>a</sup> in Mol/l.

<sup>b</sup> mm Hg.

3. Der  $\text{SiF}_4$ -Druck als Funktion der Wasseraktivität

Die Messung wurde bei 25° C, einer konstanten Säurekonzentration (10,075M) und konstantem  $A$  (0,125M) vorgenommen. Die Wasseraktivität wurde durch Zusatz von  $\text{LiClO}_4$  verändert und durch Messung des Wasserdampfdrucks in einer von *Gibson* und *Adams*<sup>21</sup> beschriebenen Apparatur bestimmt. Als Standard diente  $\text{LiClO}_4$ -freie 10,075M-Schwefelsäure, deren Wasseraktivität bei 25° 0,1031 gesetzt wurde<sup>22</sup>. In der folgenden Tabelle sind die gemessenen Wasseraktivitäten und die zugehörigen, unter den genannten Bedingungen gemessenen  $\text{SiF}_4$ -Drücke zusammengestellt.

Tabelle 3

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ <sup>a</sup>	$C_{\text{LiClO}_4}$ <sup>a</sup>	$P/P_0$ <sup>b</sup>	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	$P_{\text{SiF}_4}$ <sup>c</sup>
10,075	0,000	1,000	0,1031	86,6
10,075	0,200	0,878	0,0904	110,4
10,075	0,350	0,796	0,0820	139,0
10,075	0,500	0,728	0,0750	179,0
10,075	0,700	0,640	0,0660	212,3
10,075	1,000	0,540	0,0556	262,6

<sup>a</sup> Konzentrationen in Mol/l.

<sup>b</sup>  $P_0$ : Wasserdampfdruck von 10,075M- $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $P$ : Wasserdampfdruck der Mischung mit  $\text{LiClO}_4$ .

<sup>c</sup> mm Hg.

4. Der  $\text{SiF}_4$ -Druck als Funktion der Säurekonzentration

Die Messung wurde bei 25° C und konstanter  $\text{SiF}_4$ -Konzentration (0,125M) ausgeführt. Die Werte für die Wasseraktivität und die *Hammett*-funktion  $h_0$  der Schwefelsäure wurden der Literatur entnommen<sup>22, 14</sup>.

Tabelle 4

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ <sup>a</sup>	$\lg h_0$ <sup>c</sup>	$a_{\text{H}_2\text{O}}$ <sup>b</sup>	$P_{\text{SiF}_4}$ <sup>d</sup>
10,095	4,983	0,1022	91,6
10,295	5,093	0,0914	142,5
10,415	5,195	0,0855	176,5
10,500	5,206	0,0816	209,8
10,595	5,258	0,0776	253,1
10,695	5,313	0,0724	327,8
10,795	5,369	0,0697	386,8

<sup>a</sup> Konzentration in Mol/l.

<sup>b</sup> Nach *Giauque* u. a.<sup>22</sup>.

<sup>c</sup> Nach *E. Brock Robertson* und *H. B. Dunford*<sup>14</sup>.

<sup>d</sup> mm Hg.

<sup>21</sup> *R. E. Gibson* und *L. H. Adams*, *J. Amer. Chem. Soc.* **55**, 2679 (1933).

<sup>22</sup> *W. G. Giauque*, *E. W. Hornung*, *J. E. Kunzler* und *T. R. Rubin*, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 62 (1960).