

Zur Theorie der „Fluorokieselsäuredestillation“

Von

K. Kleboth

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Juni 1969)

Die „Fluorokieselsäuredestillation“ nach *Willard—Winter—Tananaev* wird unter Berücksichtigung neuerer Gleichgewichtsuntersuchungen diskutiert: Das HF:SiF₄-Verhältnis in der Probelösung und im Gasraum ändert sich während der Destillation. Das Molverhältnis HF:SiF₄ im Destillat hängt von der Anfangskonzentration von Fluor in der Probelösung ab.

Concerning the Theory of the Distillation of Fluorine as Fluosilicic Acid

The distillation of fluorine as “fluosilicic acid” (*Willard—Winter—Tananaev*) is discussed in view of new equilibrium investigations: The HF:SiF₄ ratio in the solution and the gas phase changes during the distillation. The molar ratio of HF and SiF₄ in the distillate depends on the initial fluorine concentration of the solution.

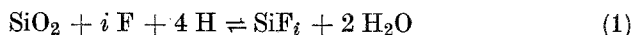
Vor der quantitativen Bestimmung muß Fluor häufig von störenden Begleitelementen abgetrennt werden. Am einfachsten geschieht dies durch Wasserdampfdestillation aus saurer Lösung in Gegenwart von Kieselsäure, Quarzpulver oder ähnlichem. Die Methode wurde von *Willard* und *Winter*¹ sowie *Tananaev*² erstmals beschrieben und ist als „Fluorokieselsäuredestillation“ in die Literatur eingegangen. Systematische Untersuchungen des in vielen Varianten angewandten Verfahrens beschäftigen

¹ *H. H. Willard* und *O. B. Winter*, Ind. Engng. Chem., Anal. Ed. **5**, 7 (1933).

² *I. Tananaev*, J. obschtsch. Chem. **5**, 843 (1932).

sich fast ausschließlich mit seiner analytischen Brauchbarkeit³, während der Frage, in welcher Form das Fluor übergetrieben wird, wenig Aufmerksamkeit geschenkt wird. Dabei ist die übliche Annahme, daß Hexafluorokieselsäure überdestilliert — wie durch das Auffinden eines Si : F-Verhältnisses 1 : 6 im Destillat scheinbar bewiesen wird⁴ — unbefriedigend. Ein H_2SiF_6 -Molekül wurde bis jetzt nicht gefunden^{5, 6, 7}; seine Existenz ist wegen der geringen Donorqualitäten von HF unwahrscheinlich. Die Erfahrungen bei der Destillation wäßriger Lösungen von Hexafluorokieselsäure — das Si : F-Verhältnis ändert sich während der Destillation⁸ — und neuere Gleichgewichtsuntersuchungen⁹ lassen es außerdem zweifelhaft erscheinen, daß HF und SiF_4 im Molverhältnis 2 : 1 überdestillieren. Eine Klärung dieser offenen Fragen ist besonders im Hinblick auf die Bedeutung der *Willard—Winter—Tananaev*-Destillation für die Fluoranalyse von Interesse.

In sauren Lösungen, die Kieselsäure und Fluorid enthalten, besteht ein Gleichgewicht zwischen drei Silicium- und zwei Wasserstoff-Fluor-Komplexen (SiF_6 , SiF_5 , SiF_4 , HF, HF_2)⁹:



(Ladungen und andere Liganden als Fluor wurden einfachheitshalber weggelassen.)

$\text{SiF}_{4(\text{Lsg})}$ und $\text{HF}_{(\text{Lsg})}$ stehen im Gleichgewicht mit einer gasförmigen Phase¹⁰. Das Si : F-Verhältnis in der Gasphase hängt von den Gleichgewichtsdrücken von SiF_4 und HF ab, die ihrerseits eine Funktion der Gleichgewichtskonzentrationen in der Lösung sind.

Bezeichnet man mit α_i und β_j die Bildungskonstanten der Si—F- und H—F-Komplexe gemäß (1) und (2), mit c_{F} die Fluorid-, mit c_{H} die Säurekonzentration und mit C_{F} die Gesamtkonzentration von Fluor, so gilt in einer mit SiO_2 gesättigten Lösung:

$$C_{\text{F}} = c_{\text{F}} + \sum_{i=4}^6 i \alpha_i c_{\text{F}}^i c_{\text{H}}^4 + \sum_{j=1}^2 j \beta_j c_{\text{F}}^j c_{\text{H}} \quad (3)$$

³ Vgl. z. B. P. J. Elving, C. A. Horton und H. H. Willard in J. H. Simons, Fluorine Chemistry. Academic Press, 1954, Bd. II.

⁴ F. Seel, E. Steigner und I. Burger, Angew. Chem. **76**, 532 (1964).

⁵ C. A. Jacobsen, J. Phys. Chem. **27**, 577, 761 (1923); **28**, 506 (1924).

⁶ K. Fredenhagen und G. Kadenbach, Z. physik. Chem. A **146**, 245 (1930).

⁷ N. S. Nikolaev, Izvest. Sek. Fiz. Khim. Anal., Inst. Obschei i Neorg. Khim., Akad. Nauk SSSR **25**, 375 (1954); Chem. Abstr. **49**, 14 436 (1955).

⁸ E. Baur, Z. physik. Chem. **48**, 483 (1904).

⁹ K. Kleboth, Mh. Chem. **99**, 1177 (1968).

¹⁰ K. Kleboth, Mh. Chem. **100**, 1057 (1969).

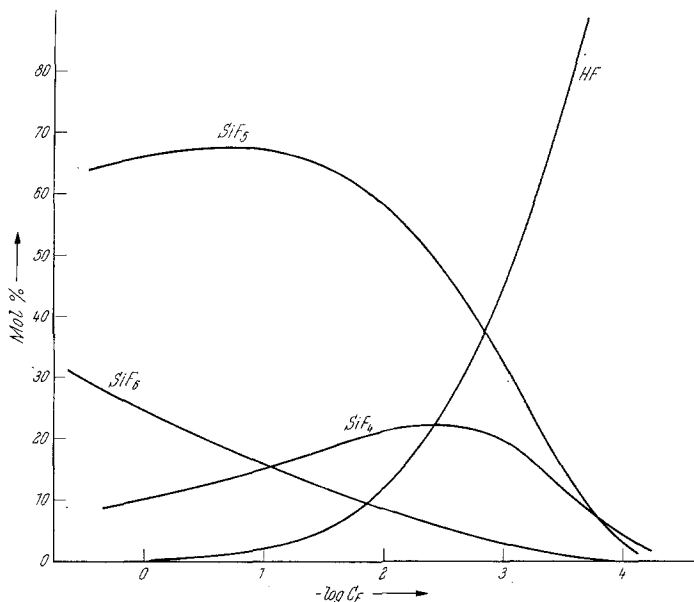


Abb. 1. Prozentuelle Verteilung der SiF- und HF-Komplexe in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration von Fluor (in 4M-HClO₄, 25° C)

Bei konstanter Acidität und Temperatur hängt die prozentuelle Verteilung der Komplexe nur von c_F ab. Abb. 1 zeigt die berechnete Verteilung der einzelnen Komplexe als Funktion von $\lg c_F$ in 4M-HClO₄ bei 25° C¹¹: Mit zunehmender Verdünnung nimmt der Anteil der Komplexe mit geringerem Fluorgehalt zu. Temperaturerhöhung dürfte zu Verschiebungen der prozentuellen Anteile führen, ohne das Bild qualitativ zu ändern.

Während einer Destillation nimmt die Totalkonzentration von Fluor in der Lösung kontinuierlich ab. Da die Partialdrucke von SiF₄ und HF bei gegebener Temperatur den Konzentrationen proportional sind, ist nach Abb. 1 zu erwarten, daß das Molverhältnis HF: SiF₄ im Gasraum während der Destillation ansteigt. Das HF: SiF₄-Verhältnis im Destillat nach Beendigung der Destillation ist gegeben durch

$$\text{HF/SiF}_4 = K \frac{\beta_1 \cdot c_H \int_0^{c_0} c_F \, dc_F}{\alpha_4 c_H^4 \int_0^{c_0} c_F^4 \, dc_F} = K' c_0^{-3}. \quad (4)$$

¹¹ Z. T. wurden die zur Berechnung notwendigen Konstanten noch unveröffentlichten Arbeiten von K. Kleboth und L. G. Silén entnommen.

(c_0 = Anfangskonzentration von Fluorid; alle vorkommenden Gleichgewichtskonstanten sowie die — während der Destillation konstante — Wasserstoffionenkonzentration c_H wurden in die Konstante K' einbezogen.)

Da nach (3) die Fluoridkonzentration c_F auf jeden Fall eine monoton zunehmende Funktion von c_F ist, bedeutet (4), daß das Molverhältnis HF : SiF₄ im Destillat um so größer sein muß, je kleiner die Totalkonzentration von Fluor bei Beginn der Destillation war.

Daß diese Überlegungen richtig sind, zeigt Abb. 2, wo experimentell gefundene HF : SiF₄-Verhältnisse im Destillat als Funktion von $\lg c_F$ aufgetragen sind.

Die Genauigkeit der Fluorbestimmungen, die sich auf die Willard—Winter—Tananaev-Destillation stützen, wird durch diese Ergebnisse nicht in Frage gestellt. Denn bei allen Methoden wird entweder das durch Hydrolyse der Si/F-Komplexe freigesetzte Fluorid (vgl.³) oder die äquivalente Menge Säure⁴ bestimmt. Aus Abb. 1 ist jedoch zu entnehmen, daß bei der Destillation die Anfangskonzentration c_F bestimmte, je nach Variante verschiedene Werte nicht über- oder unterschreiten sollte. Denn bei zu hohem c_F kommt es infolge der Hydrolyse des anfangs bevorzugt übergehenden SiF₄ zu lästiger Kieselsäureausscheidung in den kälteren Teilen der Apparatur; bei zu kleinem c_F wird die Destillation wegen der geringen Fluorkonzentration in der Gasphase unnötig in die Länge gezogen.

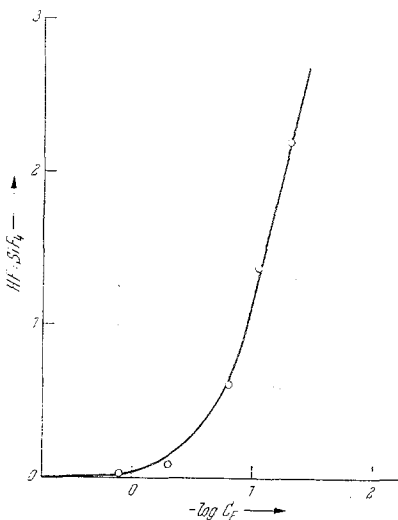


Abb. 2. Molverhältnis HF : SiF₄ im Destillat der „Fluorokieselsäuredestillation“ in Abhängigkeit von der Fluor-Anfangskonzentration

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden in einer Destillationsapparatur nach Seel⁴ durchgeführt. Der Kolben (250 ml) wurde mit einer eingewogenen Menge (NH₄)₂SiF₆, Kieselsäure und 50 oder 100 ml 4M-HClO₄ beschickt. Das Ansatzrohr und der Kühler wurden durch ein auf etwa 105° beheiztes Rohr ersetzt, um eine vorzeitige Kondensation von Wasserdampf zu vermeiden. Die Gase wurden in eine eisgekühlte Vorlage kondensiert. Zur Bestimmung des Si : F-Verhältnisses wurden dem Destillat, welches immer etwas Perchlorsäure enthielt,

jeweils gleiche Teile entnommen. Die Analyse erfolgte im Prinzip nach einem von *Tananaev*¹² erstmals beschriebenen Verfahren.

Fluor: Die saure Probelösung wurde mit Kieselsäure versetzt, um eventuell vorhandenes Fluorid und HF in Fluorosilikat überzuführen, und in der Kälte mit KCl gesättigt; dadurch wird praktisch das gesamte Fluor als K_2SiF_6 gefällt. Dann wurde in der Kälte mit NaOH gegen Bromthymolblau neutralisiert. Nach Verdünnen auf etwa 200 ml und Erwärmen auf etwa 50° C wurde mit *N/10*-NaOH bis zum Umschlag des Indikators titriert. 1 ml Lauge entspricht $1,5 \cdot 10^{-4}$ g-Atomen Fluor.

Silicium: Ein anderer Teil der sauren Probelösung wurde mit NaF versetzt und leicht erwärmt, um eventuell vorhandene überschüss. Kieselsäure in Fluorokieselsäure überzuführen. Dann wurde wie bei der Fluorbestimmung verfahren. 1 ml Lauge entspricht $0,25 \cdot 10^{-4}$ g-Atomen Silicium.

Tab. 1 gibt eine Übersicht über die Meßergebnisse.

Tabelle 1

c_F (Mol/l)	Fluor ml <i>N/10</i> -NaOH	Silicium ml <i>N/10</i> -NaOH	HF : SiF_4
1,231	11,71	17,28	0,03 : 1
$5,01 \cdot 10^{-1}$	14,80	22,08	0,08 : 1
$1,57 \cdot 10^{-1}$	6,96	9,05	0,61 : 1
$9,31 \cdot 10^{-2}$	9,72	10,82	1,37 : 1
$5,05 \cdot 10^{-2}$	2,73	2,65	2,19 : 1

¹² *I. Tananaev* und *G. S. Savchenko*, *J. prikl. chim.* **7**, 1071 (1934); *Chem. Zbl.* **1936**, I, 4041.