

Fluorkomplexe des Siliciums in wäßriger Lösung, 3. Mitt.¹: Struktur der Pentafluorosilikate in wäßriger Lösung

Von

K. Kleboth

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 21. Oktober 1969)

Die Addition von H_2O an SiF_5^- und die Bildung von Pentafluorhydroxosilikat wurde IR- und Ramanspektroskopisch verfolgt. Das Schwingungsspektrum der wäßr. Pentafluorosilikatlösung läßt sich unter Annahme eines F_5SiO -Gerüsts mit C_{4v} -Symmetrie interpretieren. Alkohole und andere O-Donorverbindungen zeigen schwächere Additionstendenz.

*Fluoro Complexes of Silicon in Aqueous Solution, III:
Structure of Pentafluorosilicates in Aqueous Solution*

The interaction of H_2O with SiF_5^- and the possible formation of pentafluorhydroxosilicate has been investigated by IR and Raman spectroscopy. The vibrational spectrum of aqueous pentafluorosilicate solutions can be interpreted by assuming a F_5SiO -skeleton with C_{4v} -symmetry. Alcohols and other O-donor compounds show weaker interaction with SiF_5^- .

Pentafluorosilikate existieren in wäßriger Lösung im Gleichgewicht mit anderen Silicium—Fluor-Komplexen¹. Aus wäßrigen (oder wäßrig-alkoholischen) Lösungen können sie als Tetraalkylammonium- oder Tetraphenylarsoniumsalze der Zusammensetzung $\text{R}_4\text{N}(\text{As})\text{SiF}_5$ isoliert werden^{2, 3, 4}.

Von den Hexafluorosilikaten sind sie wegen ihrer Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, wie Chloroform, Aceton, Acetonitril usw., leicht zu trennen. Röntgen-⁴, NMR-⁵, IR- und Ramanspektroskopische Unter-

¹ 1. Mitt.: K. Kleboth, Mh. Chem. **99**, 1177 (1968), 2. Mitt.: l. c. **100**, 1057 (1969).

² H. C. Clark, P. W. R. Corfield, K. R. Dixon und J. A. Ibers, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 3360 (1967).

³ H. C. Clark und K. R. Dixon, Chem. Comm. **1967**, 717.

⁴ K. Behrends und Gertrud Kiel, Naturwissensch. **54**, 537 (1967).

⁵ F. Klanberg und E. L. Muetterties, Inorg. Chem. **7**, 155 (1968).

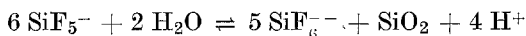
suchungen⁶ zeigen, daß das SiF_5^- -Anion trigonal bipyramidal aufgebaut ist. SiF_5^- besitzt ähnliche — wenn auch schwächere — Acceptoreigenschaften wie SiF_4 . Das Ammoniakadditionsprodukt wurde isoliert, die Reaktion mit aliphatischen Aminen qualitativ nachgewiesen; in diesen Produkten sind die Liganden oktaedrisch angeordnet. Beim Lösen der Pentafluorosilikate in organischen Lösungsmitteln, wie Dimethylformamid, Acetonitril, Chloroform usw., bleibt die trigonal bipyramidale Struktur des Anions erhalten⁶.

Über die Struktur der Pentafluorosilikate in wäßriger Lösung ist nichts bekannt. Die mit Hilfe der Löslichkeitsmethode durchgeführten Gleichgewichtsmessungen lieferten keine Aussagen über andere Liganden als Fluor. Einerseits wäre zu erwarten, daß durch Addition von Wasser an SiF_5^- Pentafluorhydroxosilikate entstehen, andererseits begünstigen die schwachen Acceptoreigenschaften des SiF_5^- die Beibehaltung der Fünferkoordination des Siliciums. Auch ein meßbares Gleichgewicht beider Strukturen ist nicht auszuschließen.

Der mit der Addition verbundene Wechsel von der trigonal-bipyramidalen (D_{3h})-Anordnung der Liganden im SiF_5^- zur oktaedrischen mit C_{4v} -Symmetrie in den Additionsprodukten läßt sich IR- und Raman-spektroskopisch verfolgen. Das Schwingungsspektrum des SiF_5^- (Acetonitrillösung und kristallines Produkt) entspricht der D_{3h} -Symmetrie des Anions mit trigonal bipyramidaler Struktur. Für die Additionsprodukte mit oktaedrischer Anordnung der Liganden ist ein dem SiF_6^{2-} ähnliches Schwingungsspektrum zu erwarten⁷.

Pentafluorosilikate sind in Wasser, Dimethylsulfoxid und Alkoholen sehr leicht löslich. Wasser wird auch aus der Gasphase aufgenommen. Die in der Literatur angegebene weitgehende Hydrolyse in wäßriger Lösung⁶ kann nicht bestätigt werden. Eine Kieselsäureabscheidung findet nicht statt; durch Abpumpen des Wassers wird die Ausgangssubstanz unverändert wiedergewonnen. Das IR-Spektrum der wäßrigen Lösung von Tetraäthylammoniumpentafluorosilikat zeigt gegenüber Lösungen in Acetonitril den für Addition charakteristischen Umbau. Die dem SiF_5^- zuzuordnenden Banden verschwinden, während neue bei 720 cm^{-1} , 655 cm^{-1} und 460 cm^{-1} erscheinen (Abb. 1).

Die Hydrolyse



kann mit großer Sicherheit ausgeschlossen werden; die für Kieselsäure charakteristische breite Bande (bei etwa 1080 cm^{-1})⁸ fehlt völlig. Außer-

⁶ H. C. Clark, K. R. Dixon und J. G. Nicolson, Inorg. Chem. **8**, 450 (1969).

⁷ D. H. Brown, K. R. Dixon, C. M. Livingston, R. H. Nutall und D. W. A. Sharp, J. Chem. Soc. A **1967**, 100.

⁸ Vgl. E. Schnell, Mh. Chem. **93**, 1136 (1962).

dem liefern durch Sättigen von wäßriger Flußsäure mit SiO_2 hergestellte Lösungen, die nach Gleichgewichtsmessungen fast ausschließlich den Pentafluorokomplex enthalten, dasselbe IR-Spektrum.

Das Schwingungsspektrum der wäßrigen Pentafluorosilikatlösung ist durch die Annahme einer Wasseraddition an SiF_5^- widerspruchsfrei zu deuten, wenn auch eine eindeutige Zuordnung der Banden nicht möglich

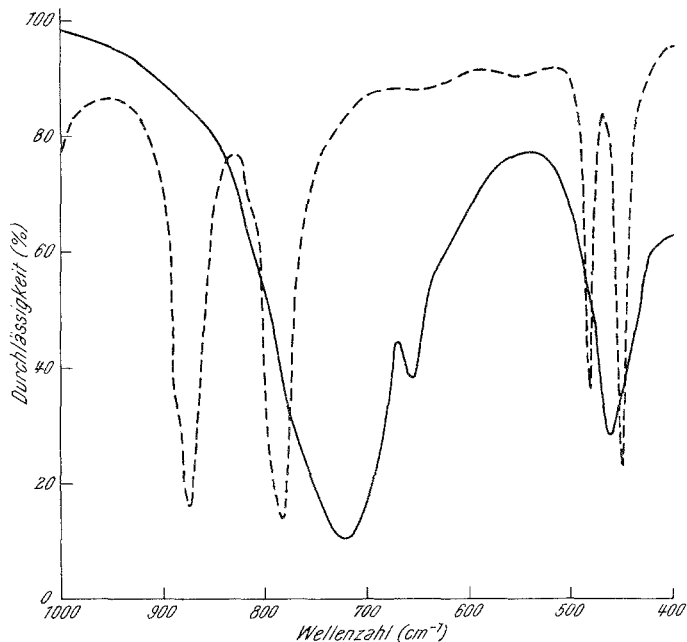


Abb. 1. Infrarotspektren: - - - - $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NSiF}_5$ (fest), ——— $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NSiF}_5$ (wäßr. Lösung)

ist. Für ein F_5SiO -Gerüst mit C_{4v} -Symmetrie sind theoretisch 11 Raman- und 8 IR-aktive Grundschnwingungen zu erwarten. Experimentell können nur 3 Banden im IR- und 2 Banden im Ramanspektrum gefunden werden. Dies ist z. T. der relativ schlechten Qualität der Spektren wäßriger Lösungen zuzuschreiben, wo nahe beieinanderliegende oder schwache Banden nicht aufgelöst werden. Jedoch sind auch Gasspektren analog gebauter Verbindungen überraschend bandenarm⁹.

Da beim Ersatz eines Fluoratoms in SiF_6^{--} durch ein O-Atom die tetragonale SiF_5 -Gruppierung erhalten bleibt und insgesamt die O_h -Symmetrie nur wenig gestört wird, erwartet man ein Schwingungsspektrum, welches dem des SiF_6^{--} sehr ähnlich ist. Ein Überblick über die IR- und Ramanspektren der SiF -Komplexe findet sich in Tab. 1.

⁹ H. Bürger, Z. anorg. allgem. Chem. **360**, 97 (1968).

Tabelle 1. IR- und Ramanspektren einiger Silicium—Fluor-Komplexe

SiF ₆ ²⁻ wäßr. Lsg.		SiF ₅ ⁻ ^a		R ₄ NSiF ₅ , wäßr. Lsg.	SiF ₅ ⁻ ^b wäßr. Lsg.	
IR	Raman	IR	Raman	IR	IR	Raman
741 (vvs)	660 (vs, p)	874 (vs)	708 (vs, p)	720 (vvs)	725 (vvs)	655 (vs, p)
480 (s)	400 (w, dp)	785 (vs)	519 (w, ?)	655 (s)	655 (s)	400 (w, dp)
		480 (s)		460 (vs)	460 (vs)	
		449 (s)				

^a nach Clark u. a. ⁶

^b durch Lösen von SiO₂ in HF hergestellt.

Die Bande bei 720 cm⁻¹ ist die stärkste Bande im IR-Spektrum der wäßrigen Pentafluorosilikatlösung und besitzt kein Gegenstück im Ramanspektrum. Sie ist mit Sicherheit der antisymmetrischen SiF-Valenzschwingung (Rasse E) zuzuordnen. Sie überdeckt vermutlich die im Bereich 700—800 cm⁻¹ anzunehmende symmetrische SiO-Valenzschwingung (A₁). Die Verschiebung um etwa 20 Wellenzahlen gegenüber SiF₆²⁻ wird auch beim Übergang TeF₆ → TeF₅OH beobachtet⁹. Die im Bereich der SiF-Deformationsschwingungen liegende, gegenüber SiF₆²⁻ ebenfalls um etwa 20 Einheiten verschobene Bande bei 460 cm⁻¹ kommt vermutlich durch Überlagerung mehrerer Banden (δ_s, A₁; δ_e, E) zustande, wie sie auch in anderen, ähnlichen Fällen beobachtet wird^{9, 10}. Die im IR-Spektrum neu auftretende Bande bei 655 cm⁻¹ findet sich als stärkste, polarisierte Bande im Ramanspektrum. Nach der Lage im Spektrum kommt nur eine SiF-Valenzschwingung in Frage. Für die symmetrische äquatoriale SiF-Valenzschwingung (A₁) ist wegen der vermutlich unbedeutenden Abweichung der Valenzwinkel von 90° eine sehr geringe IR-Intensität zu erwarten. Die Bande bei 655 cm⁻¹ kann daher mit großer Wahrscheinlichkeit der symmetrischen achsialen SiF-Valenzschwingung (A₁) zugeordnet werden.

Während die Addition von Wasser unter Bildung von Pentafluorhydroxosilikat offenbar vollständig verläuft, reagieren andere O-Donorverbindungen nicht oder nur unvollständig. Dies kann qualitativ aus der Schwächung der Bande bei 874 cm⁻¹ des SiF₅⁻ und dem Erscheinen der Bande des Additionsprodukts bei 720 cm⁻¹ geschlossen werden. In alkoholischen Lösungen besteht vermutlich ein Gleichgewicht zwischen der trigonal-bipyramidalen und der oktaedrischen Konfiguration, wobei die Additionsneigung mit zunehmender Kettenlänge des Alkohols abzunehmen scheint. Dimethylsulfoxid und Trimethylaminoxid (in Acetonitril) reagieren in beobachtbarem Ausmaß nicht.

¹⁰ D. F. Smith und G. M. Begun, J. Chem. Physics **43**, 2001 (1965).

Experimenteller Teil

Darstellung von $(C_2H_5)_4NSiF_5$

Zur Darstellung von $(C_2H_5)_4NSiF_5$ wurde 40proz. Flußsäure mit Kieselsäure gesättigt. Diese Lösung wurde mit 20proz. Tetraäthylammoniumhydroxidlösung (EGA-Chemie) fast neutralisiert und beinahe zur Trockne eingedampft. Dann wurde mit Aceton aufgenommen, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Produkt mit Äther gefällt. Nach einmaligem Umfällen wurde im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet.

Infrarot- und Ramanspektren

Die IR-Spektren wurden mit Perkin-Elmer-IR-Spektrographen 337 und 457 aufgenommen. Von den wäßr., etwa 20proz. Lösungen wurden sowohl gewöhnliche Absorptionsspektren (Fenstermaterial $AgCl$) als auch Reflexionspektren mit der ATR-Technik (Perkin-Elmer-FMIR-Einsatz mit KRS-5-Prisma) aufgenommen. Die nach beiden Methoden erhaltenen Spektren waren identisch.

Die Lösungen von Et_4NSiF_5 in Methanol, Äthanol, n-Propanol und n-Butanol waren etwa 20proz. bzw. gesättigt.

Die Ramanspektren der etwa 10proz. wäßr. Lösungen wurden mit einem Cary 81 Laser-Ramanspektrometer aufgenommen. Für die Aufnahme dieser Spektren danke ich Herrn Dr. *Julian Clarke*, Department of Chemistry, University Southampton.