

## Fluorkomplexe des Siliciums in wäßriger Lösung

Von

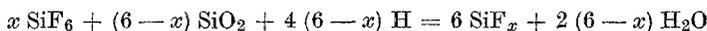
K. Kleboth

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Universität Innsbruck

Mit 4 Abbildungen

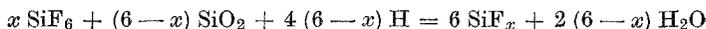
(Eingegangen am 26. Dezember 1967)

Die Löslichkeit von Kieselsäure in Lösungen von Hexafluorosilikaten wurde bei verschiedenen Säurekonzentrationen gemessen. Die Ergebnisse sind durch die Annahme einer Reihe einkerniger Silicium—Fluor-Komplexe ( $\text{SiF}_6$ ,  $\text{SiF}_5$ ,  $\text{SiF}_4$ ) widerspruchslos interpretierbar. Die Gleichgewichtskonstanten  $\beta'_{x6}$  ( $x = 4$  und  $5$ ) der Reaktion



in  $4M$ - $\text{LiClO}_4$  wurden bestimmt ( $\beta'_{46} = 7 \cdot 10^{-8}$ ,  $\beta'_{56} = 9 \cdot 10^{-2}$ ). Der Einfluß des Ionenmediums und die vermutliche Struktur der Komplexe werden diskutiert. Über Zahl und Art allfälliger anderer Liganden als F ( $\text{OH}$ ,  $\text{OH}_2$ ) läßt die Methode keine Schlüsse zu.

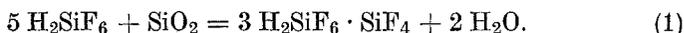
The solubility of  $\text{SiO}_2$  in aqueous solutions of hexafluorosilicates at various acid concentrations has been measured. The results are interpreted in terms of a series of mononuclear silicon-fluorine complexes ( $\text{SiF}_6$ ,  $\text{SiF}_5$ ,  $\text{SiF}_4$ ). The equilibrium constants  $\beta'_{x6}$  ( $x = 4$  and  $5$ ) of the reaction



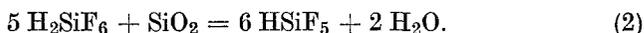
in  $4M$ - $\text{LiClO}_4$  have been determined ( $\beta'_{46} = 7 \cdot 10^{-8}$ ,  $\beta'_{56} = 9 \cdot 10^{-2}$ ). The influence of the ionic medium and the likely structures of the complexes are discussed. No conclusion can be drawn as to number and kind of other ligands than F ( $\text{OH}$ ,  $\text{OH}_2$ ).

Die Fluorkomplexe des Siliciums waren schon oft Gegenstand von Untersuchungen. Ursprünglich wurde Hexafluorokieselsäure für das einzige Produkt der Reaktion von Kieselsäure mit Flußsäure in wäßriger

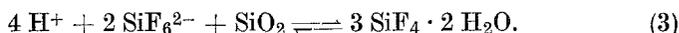
Lösung gehalten. Die Vermutung, daß diese Annahme nicht zutrifft, geht auf die Beobachtung zurück, daß Hexafluorkieselsäure noch Siliciumdioxid zu lösen vermag, wobei das Silicium : Fluor-Verhältnis von 1/6 auf etwa 1/5 ansteigt<sup>1</sup>. Aus dem auffälligen Si/F-Verhältnis und dem Verhalten solcher „hochkieselhaltiger Fluorkieselsäuren“ bei der alkalimetrischen Titration wurde zunächst auf die Bildung eines zweikernigen Komplexes geschlossen, dessen Struktur jedoch ungeklärt blieb<sup>2, 3, 4</sup>:



Konduktometrische und kryoskopische Messungen an Lösungen von Kieselsäure in Hexafluorkieselsäure über ein größeres Konzentrationsgebiet ließen hingegen auf die Bildung von Pentafluorosilikat bzw. Pentafluorkieselsäure schließen<sup>5</sup>:



Unabhängig davon konnte gezeigt werden, daß es möglich ist, durch Zusatz von starken Säuren das Si/F-Verhältnis bis auf etwa 1/4,5 zu steigern<sup>6</sup>. Daraus, sowie aus konduktometrischen und kryoskopischen Versuchen wurde gefolgert, daß  $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  die Ursache der Löslichkeit von  $\text{SiO}_2$  in  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  sei:



Die von der Acidität bestimmte Gleichgewichtslage wäre nach (3) für das Si/F-Verhältnis verantwortlich.

Diese Erklärung findet eine Stütze in kinetischen Versuchen zur Hydrolyse des  $\text{SiF}_6^{2-}$ -Ions, aus denen hervorgeht, daß  $\text{SiF}_4$  ein relativ langlebiges Zwischenprodukt ist<sup>7</sup>.

Andererseits finden sich in der neueren Literatur wiederholte Hinweise auf die Existenz von Pentafluorosilikaten<sup>8, 9, 10, 11</sup>. Die kryoskopischen Messungen schließen die Bildung eines mehrkernigen Komplexes nach (1) aus. Es bleibt die Frage offen, ob in wäßrigen Lösungen von

<sup>1</sup> I. Tamanaev, J. obschtsch. Khim. USSR **6**, 1430 (1936).

<sup>2</sup> S. M. Thomsen, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 2998 (1950).

<sup>3</sup> S. M. Thomsen, Anal. Chem. **23**, 973 (1951).

<sup>4</sup> S. M. Thomsen, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1690 (1952).

<sup>5</sup> Yu. A. Buslaev, N. S. Nikolaev und M. P. Gustyakova, Isvest. Sibir. Otdel. Akad. Nauk SSSR **1960/10/57**.

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

<sup>7</sup> A. G. Rees und L. J. Hudleston, J. Chem. Soc. **1936**, 1334.

<sup>8</sup> L. N. Arkhipova und S. Ya. Shpunt, Trad. Nauchn. Inst. po Udobr. i Insektofung. Nr. 208, 55 (1965).

<sup>9</sup> H. C. Clark, P. W. R. Corfield, K. R. Dixon und J. A. Ibers, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 3360 (1967).

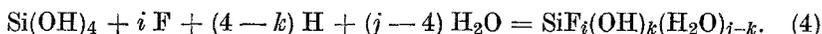
<sup>10</sup> H. C. Clark und K. R. Dixon, Chem. Comm. **1967**, 717.

<sup>11</sup> K. Behrends und Gertrud Kiel, Naturwissensch. **54**, 537 (1967).

$\text{SiO}_2$  in  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  nur Hexafluoro- und Tetrafluorosilikate, oder Hexa-, Penta- und Tetrafluorosilikate bzw. noch weitere Fluorkomplexe anzunehmen sind. Untersuchungen über die Aciditätsabhängigkeit der Löslichkeit von Kieselsäure in Hexafluorokieselsäure können zur Klärung dieser Frage beitragen.

Der Einfluß der Säurekonzentration auf die Löslichkeit von  $\text{SiO}_2$  in Lösungen von Hexafluorosilikaten

Die Bildungsreaktion einkerniger Silicium—Fluorkomplexe aus den Grundkörpern kann unter Weglassung der Ladungen allgemein wie folgt formuliert werden:



Im Gleichgewichtsfalle gilt

$$K_{ij} = \frac{[\text{SiF}_i(\text{OH})_k(\text{H}_2\text{O})_{j-k}]}{[\text{Si}(\text{OH})_4][\text{F}]^i[\text{H}]^{4-k}[\text{H}_2\text{O}]^{j-4}}. \quad (5)$$

In (5) wurden anstelle der Aktivitäten vereinfachend die Konzentrationen gesetzt.

Die Zahl der Gleichgewichte bzw. Gleichgewichtskonstanten verringert sich beträchtlich, wenn man folgende Punkte berücksichtigt:

1. Die Koordinationszahl des Siliciums beträgt maximal 6. Daher ist  $i + j \leq 6$ .

2. Nach *Hayek* und *Kleboth*<sup>6</sup> erfolgt in saurer Lösung eine Hydrolyse des  $\text{SiF}_6$  in merklichem Ausmaß nur bis zu  $\text{SiF}_4$ . Dies ist gleichbedeutend mit  $4 \leq i \leq 6$ ,  $0 \leq j \leq 2$ ,  $0 \leq k \leq 2$ .

3. Das Absinken der Leitfähigkeit beim Lösen von  $\text{SiO}_2$  in  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  läßt den Schluß zu, daß alle an Sauerstoff gebundenen H-Atome nur schwer abdissoziieren. Für stark saure Lösungen gilt daher vereinfachend  $k = 0$ .

4. Bei konstanter Wasseraktivität kann diese in die Gleichgewichtskonstante einbezogen werden.

Unter diesen Voraussetzungen erhalten die Gl. (4) und (5) die Form



$$K_i = \frac{[\text{SiF}_i]}{[\text{Si}(\text{OH})_4][\text{F}]^i[\text{H}]^4}. \quad (5a)$$

Von den durch (5a) definierten Gleichgewichtskonstanten ist nur  $K_6$  zu ca.  $10^{27}$  bestimmt<sup>12</sup>. Die Abschätzung von  $K_4$  und  $K_5$  ist das Ziel dieser Arbeit.

<sup>12</sup> Vgl. *J. Bjerrum, G. Schwarzenbach und L. G. Sillén, Stability Constants, Part II. The Chemical Society London, 1958; Chem. Soc. Spec. Publ. Nr. 7.*

Durch Kombination von  $K_4$  oder  $K_5$  mit  $K_6$  erhält man bei Elimination der Fluorid-Konzentration

$$\beta_{i6} = \frac{K_i^6}{K_6} \quad (5b)$$

In einer gesättigten Lösung von Kieselsäure ist  $[\text{Si}(\text{OH})_4] = \text{const.}$   $\beta_{46}$  und  $\beta_{56}$  erhalten dann die Gestalt

$$\beta'_{46} = \frac{[\text{SiF}_4]^6}{[\text{SiF}_6]^{14} [\text{H}]^8} \quad \text{und} \quad (6)$$

$$\beta'_{56} = \frac{[\text{SiF}_5]^6}{[\text{SiF}_6]^2 [\text{H}]^4}. \quad (7)$$

In stark saurer Lösung muß außerdem noch mit der Bildung von HF und  $\text{HF}_2$  (Bildungskonstanten etwa  $10^3$  und  $10^4$ ) gerechnet werden.

Bezeichnet man mit A und B die analytisch bestimmbaren Gesamtkonzentrationen von Silicium und Fluor, so gilt

$$A = [\text{Si}(\text{OH})_4] + \sum_{i=4}^6 [\text{SiF}_i] \quad (8)$$

$$B = [\text{F}] + \sum_{i=4}^6 i [\text{SiF}_i] + \sum_{n=1}^2 n [\text{HF}_n] \quad (9)$$

Da die Sättigungskonzentration von  $\text{Si}(\text{OH})_4$  relativ gering ist (etwa  $10^{-3}$  Mol/l), geht Gl. (8) für nicht zu kleine Konzentrationen von  $\text{SiF}_i$  über in

$$A = \sum_{i=4}^6 [\text{SiF}_i] \quad (8a)$$

Gl. (9) kann vereinfacht werden, wenn man als Richtwert für die Gleichgewichtskonstante der Reaktion  $\text{SiF}_4 + 2 \text{F} = \text{SiF}_6$  nach *Rees* und *Hudleston*<sup>7</sup> etwa  $10^6$  annimmt. Die Kombination dieses Wertes mit  $K_6$  und den Bildungskonstanten von HF und  $\text{HF}_2$  führt zu dem Ergebnis  $[\text{SiF}_4] \gg [\text{HF}] \gg [\text{HF}_2]$ . Die experimentelle Bestätigung dafür ist die Tatsache, daß  $\text{SiF}_4$  aus Hexafluorosilikaten, Kieselsäure und konzentrierter Schwefelsäure ohne merkliche Verunreinigung durch HF dargestellt werden kann. Gl. (9) geht demnach über in

$$B = \sum_{i=4}^6 i [\text{SiF}_i]. \quad (9a)$$

Die Löslichkeit von  $\text{SiO}_2$  in Hexafluorosilikatlösungen beschreibt man zweckmäßigerweise durch das Verhältnis A/B, welches nach (8a) und (9a)

die durchschnittliche Zusammensetzung der Komplexe ist. In Abb. 1 ist  $A/B$  als Funktion von  $\lg h$  ( $h$  = Säurekonzentration, vgl. exper. Teil) für die beiden Fälle

- a)  $\beta'_{46} = 1, \beta'_{56} = 0$ , d. h. nur Bildung von  $\text{SiF}_4$  und  $\text{SiF}_6$   
 b)  $\beta'_{46} = 0, \beta'_{56} = 1$ , d. h. nur Bildung von  $\text{SiF}_5$  und  $\text{SiF}_6$

aufgetragen. Eine Änderung der Konstanten hat keinen Einfluß auf die Kurvenform, sondern verschiebt die Kurven lediglich in Richtung der Abszisse. Durch Vergleich der Gestalt der gemessenen Kurven mit jener der errechneten ist daher die qualitative Aussage möglich, ob alle drei oder nur je zwei der in Frage kommenden Komplexe im Gleichgewicht vorliegen.

### Experimenteller Teil

Die im vorhergehenden Abschnitt abgeleiteten Beziehungen gelten nur für gleichbleibende Ionenstärke. Um innerhalb des großen Aciditätsbereichs der Messung (Säurekonzentration 0,05—4M) diese Konstanz zu gewährleisten, wurde die Messung in 4M-LiClO<sub>4</sub> ausgeführt<sup>13</sup>. Li wurde schrittweise durch H ersetzt, so daß  $[\text{ClO}_4] = 4$  und  $[\text{Li}] + [\text{H}] \cong 4$  war. Lithiumperchlorat wurde gewählt, weil

1.  $\text{Li}_2\text{SiF}_6$  leicht löslich ist,
2. Li durch H ersetzbar ist, ohne daß sich die  $\text{H}_2\text{O}$ -Aktivität, die nach (4a) in das Gleichgewicht eingeht, wesentlich ändert<sup>14</sup>, und
3. Perchlorate im allgemeinen nicht zur Komplexbildung neigen.

Die Methode der isothermen Löslichkeit wurde hauptsächlich wegen ihrer Einfachheit und geringen Störanfälligkeit durch Verunreinigungen gewählt. Dem stehen als bekannte Nachteile die langsame Einstellung des heterogenen Gleichgewichts und der kleine Konzentrationsspielraum gegenüber. Denn bei

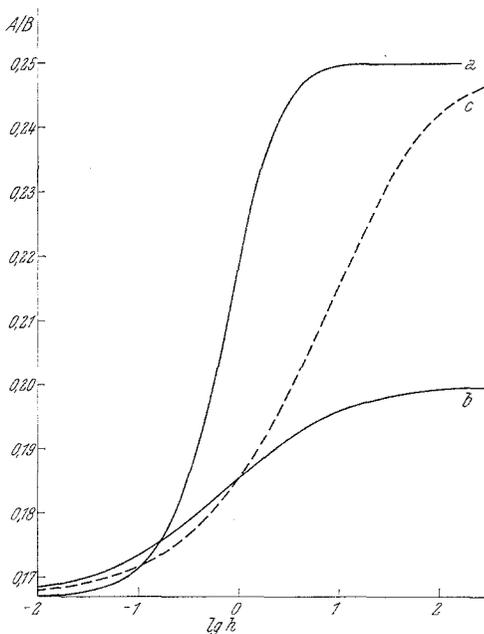


Abb. 1.  $A/B$  berechnet als Funktion von  $\lg h$ : a) im Glgw. nur  $\text{SiF}_6$  und  $\text{SiF}_4$ , b) im Glgw. nur  $\text{SiF}_6$  und  $\text{SiF}_5$ , c) im Glgw.  $\text{SiF}_6$ ,  $\text{SiF}_5$  und  $\text{SiF}_4$  (mit exper. gefundenen Konstanten)

<sup>13</sup> Vgl. L. G. Sillén, Proc. R. A. Welch Foundation Conferences on Chem. Res., VI. Topics in Modern Inorganic Chemistry (Houston, Texas 1962).

<sup>14</sup> R. A. Robinson und R. H. Stokes, Trans. Faraday Soc. **45**, 612 (1949).

zu hohen Werten von B ist die Forderung nach Konstanz der Ionenstärke nicht mehr erfüllt, bei zu kleinen Werten von B hingegen ist die experimentelle Genauigkeit zu gering; als günstigster Konzentrationsbereich von B wurde das Gebiet von 0,1 bis 1 molar gefunden.

### Reagentien

Zur Darstellung von  $\text{Li}_2\text{SiF}_6$  wurde  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  in eine etwa 40proz. Lösung von  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  eingetragen und das Reaktionsprodukt mit Alkohol gefällt<sup>6</sup>. Das Rohprodukt wurde durch mehrmaliges Umfällen gereinigt und über Silicagel getrocknet.

$\text{LiClO}_4$  wurde durch Eintragen von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  in etwa 60proz.  $\text{HClO}_4$  und Kristallisieren des Salzes  $\text{LiClO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  aus Wasser dargestellt.

$\text{HClO}_4$ , etwa 60proz. der Firma Loba-Chemie, Wien.

$\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ : Kieselsäure gefällt der Firma Merck, Darmstadt.

### Analysenmethoden

Li: Eindampfen der Salze mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Wägung als  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ .

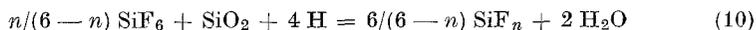
F: Durch alkalimetrische Titration mit Bromthymolblau als Indikator in der Wärme.

Si: Nach *Tananaev*<sup>15</sup> über Hexafluorosilikat.

Der Gehalt der  $\text{LiClO}_4$ -Lösungen wurde durch Eindampfen, Trocknen bei 150° und Auswägen bestimmt.

### Arbeitsweise

Durch Mischen von 4,00M- $\text{HClO}_4$  oder 3,50M- $\text{LiClO}_4/0,50\text{M-}\text{HClO}_4$  mit 4,00M- $\text{LiClO}_4$ -Lösung wurden Lösungen verschiedener H-Ionenkonzentrationen hergestellt. 50 ml bzw. 100 ml dieser Lösungen wurden in Polyäthylenflaschen abpipettiert und die entsprechenden Mengen  $\text{Li}_2\text{SiF}_6$  sowie etwa 0,200 g  $\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$  dazugewogen. Die Flaschen wurden verschlossen und unter gelegentlichem Schütteln 2 Wochen bis 3 Monate bei 25° stehengelassen. Dann wurde das ungelöste  $\text{SiO}_2$  abfiltriert, gegläht und gewogen. Der Säuregehalt wurde in einer separaten Probe alkalimetrisch bestimmt. Da während der Reaktion



H-Ionen verbraucht werden, wurde die H-Ionenkonzentration im Gleichgewicht ( $h$ ) wie folgt berechnet:

$$h = \text{H} - 4 (\text{A} - \text{B}/6) \quad (11)$$

(H, A und B: Analytisch bestimmte Gesamtkonzentrationen von H, Silicium und Fluor).

### Berechnung der Gleichgewichtskonstanten

Die Gleichgewichtskonstanten wurden mit Hilfe einer Kleinst-Quadrat-Methode auf einer elektronischen Rechenanlage ZUSE 23 berechnet. Dabei wurden vorgegebene Konstanten solange systematisch variiert, bis  $\Sigma[(\text{A}/\text{B})_{\text{ber}} - (\text{A}/\text{B})_{\text{gef}}]^2$  ein Minimum war (vgl.<sup>13</sup>).

<sup>15</sup> I. Tananaev und G. S. Savchenko, J. prikl. chim. 7, 1071 (1934); Chem. Zbl. 1936, I, 4041.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse sind Tab. 1 und Abb. 2 zu entnehmen. Die für verschiedene Werte von B experimentell gefundenen Kurven lassen sich mit keiner der in Abb. 1 gezeichneten durch Parallelverschiebung zur Deckung bringen (vgl. unterbrochene Kurve c in Abb. 1). Die Annahme, daß nur  $\text{SiF}_6$  und  $\text{SiF}_5$  oder  $\text{SiF}_6$  und  $\text{SiF}_4$  vorliegen, ist daher unzutreffend.

Ein Vergleich der gefundenen und der mit Hilfe der Gln. (6), (7), (8a) und (9a) berechneten A/B-Werte (Tab. 1, Spalte 4 und 5) zeigt

Tabelle 1

B	<i>h</i>	A	A/B <sub>gef</sub>	A/B <sub>ber</sub>	$\beta'_{56}$	$\beta'_{46}$
0,7740	0,085	0,1327	0,1714	0,1714	$9,12 \cdot 10^{-2}$	$6,70 \cdot 10^{-8}$
	0,270	0,1364	0,1762	0,1761		
	0,365	0,1377	0,1779	0,1779		
	0,460	0,1390	0,1796	0,1794		
	0,941	0,1436	0,1855	0,1853		
	1,920	0,1489	0,1924	0,1929		
	2,904	0,1529	0,1975	0,1980		
	3,888	0,1568	0,2026	0,2020		
0,6000	0,113	0,1035	0,1728	0,1725	$8,44 \cdot 10^{-2}$	$7,80 \cdot 10^{-8}$
	0,294	0,1065	0,1775	0,1769		
	0,779	0,1103	0,1839	0,1841		
	1,936	0,1159	0,1932	0,1938		
	3,911	0,1222	0,2037	0,2032		
0,2000	0,058	0,0345	0,172	0,1713	$1,00 \cdot 10^{-1}$	$7,28 \cdot 10^{-8}$
	0,119	0,0350	0,175	0,1739		
	0,240	0,0355	0,178	0,1775		
	0,487	0,0365	0,182	0,1826		
	0,982	0,0380	0,190	0,1893		
	1,478	0,0388	0,194	0,1940		
	1,975	0,0395	0,198	0,1976		
	2,970	0,0405	0,202	0,2031		
	3,968	0,0415	0,208	0,2072		
0,6000 *	0,044	0,1091	0,1818			
	0,262	0,1145	0,1908			
	0,731	0,1173	0,1955			
	1,921	0,1198	0,1997			
	3,911	0,1222	0,2037			
	5,898	0,1254	0,2090			
	7,880	0,1308	0,2180			

\* Ohne Zusatz von  $\text{LiClO}_4$ .

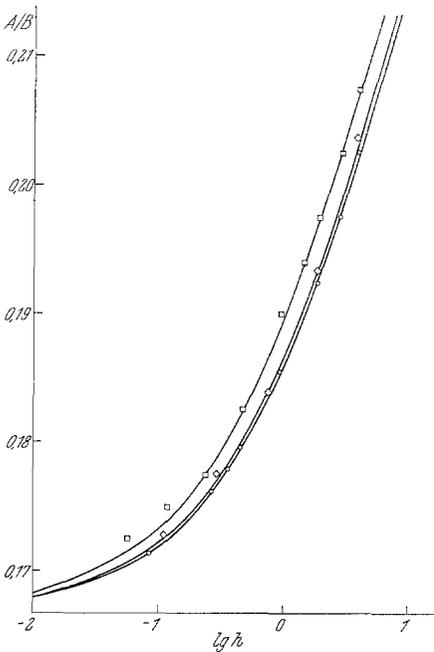


Abb. 2

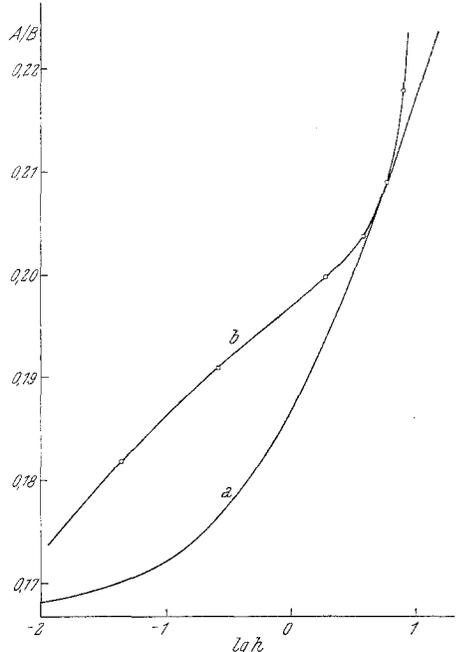


Abb. 3

Abb. 2.  $A/B$  als Funktion von  $\lg h$ , gemessen in  $4M\text{-LiClO}_4$

Abb. 3.  $A/B$  als Funktion von  $\lg h$ ; a) in  $4M\text{-LiClO}_4$ , b) ohne „Ionenmedium“

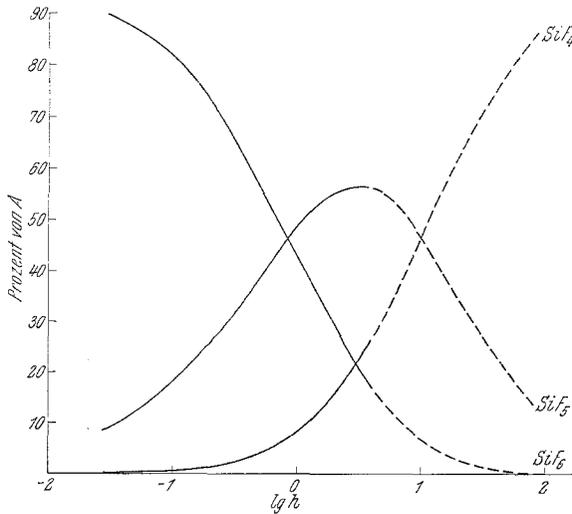


Abb. 4. Berechnete proz. Anteile von  $\text{SiF}_6$ ,  $\text{SiF}_5$  und  $\text{SiF}_4$  an der Gesamtsiliciumkonzentration A in Abhängigkeit von  $\lg h$

die gute Übereinstimmung; die experimentellen Daten können daher durch die Annahme dreier vorherrschender Komplexe, nämlich  $\text{SiF}_6$ ,  $\text{SiF}_5$  und  $\text{SiF}_4$ , befriedigend gedeutet werden.

Es ist unwahrscheinlich, daß sich dieses Bild in einem anderen Ionenmedium qualitativ ändert. Das Ionenmedium hat jedoch einen großen Einfluß auf die quantitative Zusammensetzung der Lösungen (und damit auf das A/B-Verhältnis). Zur Illustration zeigt Abb. 3 A/B als Funktion von  $\lg h$

a) für einen Versuch mit Ionenmedium konstanter Ionenstärke und

b) für einen Versuch mit zunehmender Ionenstärke (d. h. kein Zusatz von  $\text{LiClO}_4$ ).

Auffallend ist der hohe Wert von A/B in b) bei relativ kleinen Säurekonzentrationen und Ionenstärken. Aus solchen Lösungen konnten *Behrends* und *Kiel*<sup>11</sup>  $\text{ph}_4\text{As}[\text{SiF}_5]$  wasserfrei fällen, was darauf hindeutet, daß hauptsächlich die Bildung von  $\text{SiF}_5$  für das hohe A/B-Verhältnis verantwortlich ist. Eine rechnerische Auswertung ist jedoch nur möglich, wenn alle Aktivitätskoeffizienten konstant gehalten werden.

Für jede Meßreihe mit gleicher Gesamtfluorkonzentration B wurden die Konstanten  $\beta'_{46}$  und  $\beta'_{56}$  separat berechnet. Sie ergaben sich im Mittel zu  $7 \cdot 10^{-1}$  und  $9 \cdot 10^{-2}$ . In Anbetracht der hohen Potenzen, mit denen die Konzentrationen in die Gleichgewichtskonstanten eingehen, ist die Übereinstimmung befriedigend. Prinzipiell könnten aus  $\beta'_{46}$  und  $\beta'_{56}$  die Konstanten  $K_4$  und  $K_5$  nach (5b) berechnet werden. Da die hierzu benötigte Sättigungskonzentration von  $\text{Si}(\text{OH})_4$  von der Vorbehandlung der festen Phase abhängt und ebenso wie  $K_6$  in  $4M$ - $\text{LiClO}_4$  nicht hinreichend genau bekannt ist, wurde darauf verzichtet. Hingegen sind in Abb. 4 die prozentuellen Anteile von  $\text{SiF}_6$ ,  $\text{SiF}_5$  und  $\text{SiF}_4$  an der Gesamtkonzentration von Silicium in mit  $\text{SiO}_2 \cdot aq$  gesätt.  $0,1M$ - $\text{SiF}_6$ -Lösung als Funktion von  $\lg h$  aufgetragen (Ionenmedium  $4M$ - $\text{LiClO}_4$ ,  $\beta'_{46} = 7 \cdot 10^{-1}$ ,  $\beta'_{56} = 9 \cdot 10^{-2}$ ).

Die gewählte Methode läßt keinen Schluß auf die Zahl und Art anderer Liganden ( $\text{OH}$ ,  $\text{OH}_2$ ) zu. Die naheliegende Annahme, daß die Koordinationszahl 6 des Si durch Einbau von  $\text{H}_2\text{O}$  auch in den Penta- und Tetrafluorosilikaten erhalten bleibt, scheint durch neuere Arbeiten nicht bestätigt<sup>9, 10, 11</sup>.

Herrn Prof. Dr. *E. Hayek* danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und wertvolle Diskussionen, Herrn Doz. Dr. *H. Knapp* für die Erstellung der Rechenprogramme und die Durchführung eines Teiles der Berechnungen.