

Die Existenz von Hexafluorarsen(V)-säure

Joachim Axhausen, Karin Lux und Andreas Kornath*

Professor Ingo-Peter Lorenz zum 70. Geburtstag gewidmet

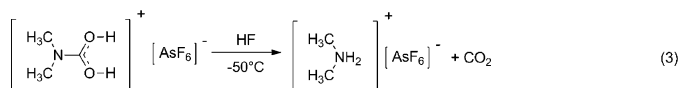
Abstract: Die homogene Mischung von wasserfreiem Fluorwasserstoff und Antimonpentafluorid, $a\text{HF}/\text{AsF}_5$, ist als supersaures System bekannt. Die hohe Säurestärke wird durch die Bildung von $[\text{H}_2\text{F}]^+ [\text{AsF}_6]^-$ erklärt. Es gibt keine experimentellen Belege für die Existenz des freien Säuremoleküls HAsF_6 . Wir haben die Reaktion von Trimethylsilyl- N,N -dimethylcarbammat im binären System $a\text{HF}/\text{AsF}_5$ untersucht und beobachteten die Zersetzung von Trimethylsilyl- N,N -dimethylcarbammat bei -50°C in Dimethylammoniumhexafluoridoarsenat und eine Cokristallisation von HAsF_6 . Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigt ein HAsF_6 -Molekül, das eine unsymmetrische Wasserstoffbrücke zu einem Hexafluoridoarsenat-Anion bildet. Aufgrund der nicht berechenbaren Situation im Kristallgitter wird die Molekülstruktur von HAsF_6 durch quantenchemische Strukturoptimierung der beiden Extremfälle $[\text{FHF}-\text{AsF}_5]$ (starke Wasserstoffbrücke) und HAsF_6 (keine Wasserstoffbrücke) auf PBE1PBE/6-311G(3df,3pd)-Niveau berechnet.

Säuren, die stärker als 100%-ige Schwefelsäure sind, sind definitionsgemäß „Supersäuren“. Der Begriff „Supersäure“ wurde erstmals 1927 von Conant eingeführt.^[1,2] Durch den Zusatz von Lewis-Säuren kann die Acidität von starken Brønsted-Säuren wie H_2SO_4 , HSO_3F und HF stark erhöht werden. Besonders hohe Aciditäten (H_0 bis -27) werden beispielsweise in den binären Systemen $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5$ („magische Säure“) oder HF/SbF_5 (Fluorantimonsäure) erreicht.^[3,4] Eine weniger starke Wirkung zeigen die Pentafluoride der leichteren Homologen, PF_5 und AsF_5 .^[3,4] Das supersaure System HF/AsF_5 wurde bislang seltener untersucht.

Die supersauren Systeme HF/MF_5 ($M = \text{As}, \text{Sb}$) können durch die Bildung von $[\text{H}_2\text{F}]^+$ und $[\text{MF}_6]^-$ oder höheren oligomeren Anionen wie $[\text{M}_n\text{F}_{5n+1}]^-$ beschrieben werden.^[5] Im Fall von HF/SbF_5 wurden Einkristalle der Fluoronium-Salze $[\text{H}_2\text{F}]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ und $[\text{H}_3\text{F}_2]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert.^[6] In wässrigen Lösungen protonieren diese Verbindungen Wasser unter Bildung der Oxonium-Salze $[\text{H}_3\text{O}]^+ [\text{SbF}_6]^-$ beziehungsweise $[\text{H}_3\text{O}]^+ [\text{AsF}_6]^-$.

Früher glaubte man, dass wässrige Lösungen Hexafluorantimonsäure (HSbF_6), Hexafluorarsensäure (HAsF_6)^[7] oder Tetrafluorborsäure (HBF_4)^[8] gelöst enthalten. Aber die wasserfreien Säuren HSbF_6 , HAsF_6 und HBF_4 sind unbekannt.

Die molekulare Spezies HAsF_6 wurde nie in Lösung beobachtet, und dennoch fanden wir diese überraschend im festen Aggregatzustand. Die Reaktion von Trimethylsilyl- N,N -dimethylcarbammat mit dem supersauren System HF/AsF_5 führt nicht zu dem erwarteten Produkt, der protonierten N,N -Dimethylcarbaminsäure. Die Reaktion kann durch die Gleichungen (1)–(3) beschrieben werden. Im ersten Schritt wird die Supersäure HF/AsF_5 bei 0°C gebildet, um eine homogene Durchmischung der Komponenten $a\text{HF}$ und AsF_5 zu gewährleisten. Im nächsten Schritt reagiert Trimethylsilyl- N,N -dimethylcarbammat mit HF und der Supersäure, wahrscheinlich unter Bildung der protonierten Spezies, die im nächsten Schritt decarboxyliert. Reaktionsgleichung (2) zeigt die Eliminierung von Trimethylsilylfluorid unter Bildung von protonierter N,N -Dimethylcarbaminsäure. Sofort erfolgt eine Zersetzung unter Abspaltung von Kohlenstoffdioxid zum N,N -Dimethylammonium-Kation.



Die Gasentwicklung wird durch Kohlenstoffdioxid verursacht und kann bei -50°C beobachtet werden. In der Regel wird ein Überschuss an AsF_5 vollständig in dynamischem Vakuum entfernt. Nur in wenigen Fällen werden anstelle von AsF_6^- -Anionen $\text{As}_2\text{F}_{11}^-$ -Anionen gebildet.^[9–11] Es ist wichtig, die Temperatur beim Entfernen der flüchtigen Reaktionsprodukte zwischen -50°C und -55°C zu halten. Falls die Temperatur unter -55°C liegt, ist die Löslichkeit der Verbindungen zu gering. Ist die Temperatur über -50°C , wird nur das Dimethylammoniumhexafluoridoarsenat $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ beobachtet.

Die Kristallstruktur von $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{AsF}_6]\cdot\text{HAsF}_6$ besteht aus dem Dimethylammoniumkation $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$, dem AsF_6^- -Anion und dem HAsF_6 -Molekül.^[12] Die Bindungslängen und -winkel des Dimethylammoniumkations sind in der gleichen Größenordnung wie in der Literatur beschrieben.^[13]

[*] Dr. J. Axhausen, Dr. K. Lux, Prof. Dr. A. Kornath
Ludwig-Maximilians-Universität München (LMU)
Department Chemie
Butenandtstraße 5–13, Haus D, 81377 München (Deutschland)
E-Mail: Andreas.Kornath@cup.uni-muenchen.de
Homepage: <http://www.cup.uni-muenchen.de/ac/kornath/index.php>

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201308023> zu finden.

Das AsF_6^- -Anion bildet ein leicht verzerrtes Oktaeder. Die Bindungslängen und -winkel des Anions sind im normalen Bereich, wie für ein AsF_6^- erwartet wird.^[14] Im HAsF_6 -Molekül sind die Fluoratome geringfügig verzerrt oktaedrisch um das Arsenatom angeordnet. Die Bindungslängen As1-F2 , -F3 , -F4 , -F5 und -F6 liegen im üblichen Bereich (1.668–1.675 Å)^[12] für AsF_6^- -Anionen;^[14] nur die Bindung As1-F1 (1.979(2) Å) ist etwa 0.3 Å länger. Darum sind die vier Fluoratome in der Äquatorialebene in Richtung auf das Fluoratom F1, an dem das Wasserstoffatom H1 gebunden ist, verzerrt. Zwischen dem Wasserstoffatom H1 des HAsF_6 -Moleküls und dem AsF_6^- -Anion liegt eine sehr starke Wasserstoffbrücke vor $[\text{F1-H1}\cdots\text{F12}$ ($\text{F}\cdots\text{F}$: 2.309(3) Å)]. Dieser Abstand ist etwa 0.05 Å größer als im HF_2^- -Anion ($\text{F}\cdots\text{F}$: 2.26 Å).^[15] Aufgrund dieser Wasserstoff-Fluor-Brücke könnte man auf den ersten Blick ein $[\text{AsF}_6\cdots\text{H}\cdots\text{AsF}_6]^-$ -Anion annehmen. Die lange As1-F1 -Bindung zeigt aber vielmehr, dass sich das Wasserstoffatom (H1) am Fluoratom (F1) befindet. Deshalb könnte die Struktur von HAsF_6 auch als ein starkes Donor-Akzeptor-Addukt zwischen HF und AsF_5 beschrieben werden. Zwei weitere Wasserstoffbrücken zwischen dem HAsF_6 und $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$ -Kation bilden Ketten entlang der c -Achse unter Einbeziehung der Wasserstoffbrücken $\text{N1-H2}\cdots\text{F3}$ und $\text{N1-H3}\cdots\text{F5}$ [$\text{N}\cdots\text{F}$: 2.920(4) Å und 3.032(4) Å; Beschreibung der Muster aus H-Brücken mittels Graphensätzen: C2,2(6)],^[16] die in Abbildung 1 gezeigt sind.

Ein Vergleich der HAsF_6 -Struktur im Kristallgitter mit berechneten Gasphasenstrukturen ist schwierig, da die As1-F1 -Bindung stark von der Wasserstoffbrücke beeinflusst wird. Ein unsymmetrisches $[\text{AsF}_6\cdots\text{H}\cdots\text{AsF}_6]^-$ -Anion ist nicht berechenbar. Daher wurden die beiden Extremfälle für AsF_5 -Komplexe, HF-AsF_5 und der negativ geladene Komplex $[\text{FHF-AsF}_5]^-$, auf PBE1PBE/6-311G(3df,3pd)-Niveau berechnet.^[17] Der HF-AsF_5 -Komplex, der einem „nackten“ HAsF_6 -Molekül entspricht, hat eine As1-F1 -Bindungslänge von 2.351 Å, die als obere Grenze für die As-F-Bindung angesehen werden kann. Das $[\text{FHF-AsF}_5]^-$ -Anion hat eine be-

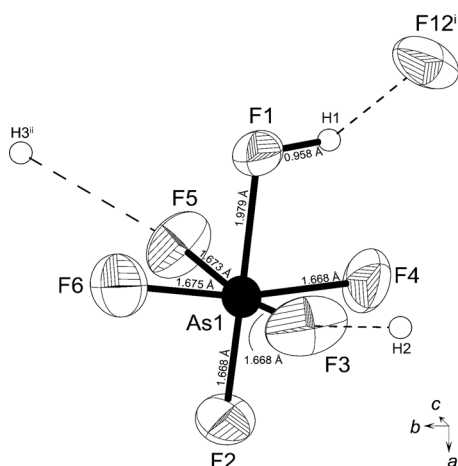


Abbildung 1. Das HAsF_6 -Molekül mit intermolekularen Wasserstoffbrücken im Kristall. Thermische Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieoperationen: $i = -x, -0.5 + y, 1.5 - z$; $ii = x, 1.5 - y, 0.5 + z$.

rechnet As1-F1 -Bindungslänge von 1.776 Å, welche die untere Grenze einer As-F-Bindung im Fall von HAsF_6 -Molekülen darstellt, die durch sehr starke Wasserstoffbrücken verbrückt sind. Die wirkliche Situation im Kristallgitter liegt mit einer As1-F1 -Bindungslänge von 1.979(2) Å zwischen diesen Extremfällen.

Experimentelles

Zunächst wurde Arsenpentafluorid (AsF_5 ; 340 mg, 2 mmol) und dann ein Überschuss an wasserfreiem Fluorwasserstoff ($a\text{HF}$; 3.00 g) durch Kühlen bei -196°C in einem Reaktor (FEP-Schlauch) kondensiert. Der Reaktor wurde ca. 10 Minuten auf 0°C (Eisbad) erwärmt, um die Komponenten zu mischen und die Supersäure zu bilden. Nach erneutem Kühlen auf -196°C wurde Trimethylsilyl- N,N -dimethylcarbammat ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{Si}$; 161 mg, 0.17 mL, 1.0 mmol) unter Inertgas (Stickstoff) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 10 Minuten auf -50°C erwärmt und dann auf -78°C gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff wurde im dynamischen Vakuum bei -78°C entfernt, und man erhielt farblose Kristalle. Die Kristalle sind unter Inertgas bei Trockeneisttemperatur für mehrere Wochen, bei -45°C nur für wenige Minuten stabil.

Eingegangen am 12. September 2013

Online veröffentlicht am 20. Januar 2014

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen · Hexafluorarsen(V)-säure · Kristallstrukturen · Supersaure Systeme

- [1] J. B. Conant, N. F. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 3047–3061.
- [2] J. B. Conant, N. F. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 3062–3070.
- [3] G. A. Olah, G. K. Prakash, J. Sommer, *Superacids*, 2. Aufl., Wiley, Hoboken, **2009**.
- [4] T. A. Donnell, *Superacids and Acids Melts as Inorganic Chemical Reaction Media*, VCH, New York, **1993**.
- [5] J. Bacon, P. A. W. Dean, R. J. Gillespie, *Can. J. Chem.* **1970**, *48*, 3413–3424.
- [6] D. Mootz, K. Bartmann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 424–425; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 391–392.
- [7] M. Wiebcke, D. Mootz, *Z. Kristallogr.* **1988**, *183*, 1–13.
- [8] A. Kütt, T. Rodima, J. Saame, E. Raamat, V. Mäemets, I. Kaljurand, I. A. Koppel, R. Y. Garlyauskayte, Y. L. Yagupolskii, L. M. Yagupolskii, E. Bernhardt, H. Willner, I. Leito, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 391–395.
- [9] K. O. Christe, X. Zhang, R. Bau, J. Hegge, G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. A. Sheehy, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 481–487.
- [10] R. Minkwitz, F. Neikes, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5960–5963.
- [11] R. Minkwitz, C. Hirsch, T. Berends, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2249–2254.
- [12] Die kristallographischen Daten sind in den Hintergrundinformationen zusammengefasst.
- [13] J. Lindgren, I. Olovsson, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 549–553.
- [14] R. Minkwitz, F. Neikes, U. Lohmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 27–30.
- [15] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl. (Hrsg.: N. Wiberg), de Gruyter, Berlin, **2007**, S. 450.
- [16] J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1689–1708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1555–1573.
- [17] Gaussian09, Revision a.02: M. J. Frisch et al. (siehe die Hintergrundinformationen).