

Die Existenz von Hexafluorarsen(V)-säure

Joachim Axhausen, Karin Lux und Andreas Kornath*

Professor Ingo-Peter Lorenz zum 70. Geburtstag gewidmet

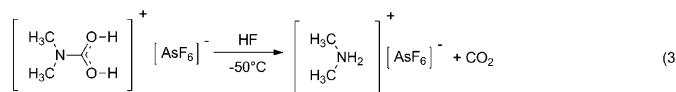
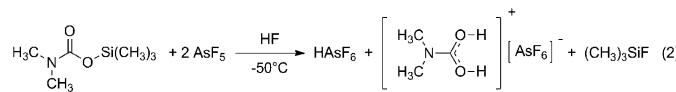
Abstract: Die homogene Mischung von wasserfreiem Fluorwasserstoff und Antimonpentafluorid, $a\text{HF}/\text{AsF}_5$, ist als supersaures System bekannt. Die hohe Säurestärke wird durch die Bildung von $[\text{H}_2\text{F}]^+ [\text{AsF}_6]^-$ erklärt. Es gibt keine experimentellen Belege für die Existenz des freien Säuremoleküls HAsF_6 . Wir haben die Reaktion von Trimethylsilyl- N,N -dimethylcarbamat im binären System $a\text{HF}/\text{AsF}_5$ untersucht und beobachteten die Zersetzung von Trimethylsilyl- N,N -dimethylcarbamat bei -50°C in Dimethylammoniumhexafluoroarsenat und eine Cokristallisation von HAsF_6 . Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigt ein HAsF_6 -Molekül, das eine unsymmetrische Wasserstoffbrücke zu einem Hexafluoroarsenat-Anion bildet. Aufgrund der nicht berechenbaren Situation im Kristallgitter wird die Molekülstruktur von HAsF_6 durch quantenchemische Strukturopimierung der beiden Extremfälle $[\text{FHF}-\text{AsF}_5]$ (starke Wasserstoffbrücke) und HAsF_6 (keine Wasserstoffbrücke) auf PBE1PBE/6-311G(3d,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 (Fluorantmonsäure) 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 ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) 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 Oxoium-Salze $[\text{H}_3\text{O}]^+ [\text{SbF}_6]^-$ beziehungsweise $[\text{H}_3\text{O}]^+ [\text{AsF}_6]^-$.

Früher glaubte man, dass wässrige Lösungen Hexafluorantmonsäure (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 -dimethylcarbamat 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 -dimethylcarbamat 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 Dimethylammoniumhexafluoroarsenat $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ 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 ($1.668\text{--}1.675\text{ \AA}$)^[12] für AsF_6^- -Anionen;^[14] nur die Bindung As1-F1 ($1.979(2)\text{ \AA}$) ist etwa 0.3 \AA 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 [$\text{F1-H1}\cdots\text{F12}$ ($\text{F}\cdots\text{F}: 2.309(3)\text{ \AA}$)]. Dieser Abstand ist etwa 0.05 \AA größer als im HF_2^- -Anion ($\text{F}\cdots\text{F}: 2.26\text{ \AA}$).^[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 N1-H2 \cdots F3 und N1-H3 \cdots F5 [$\text{N}\cdots\text{F}: 2.920(4)\text{ \AA}$ und $3.032(4)\text{ \AA}$; 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 \AA , die als obere Grenze für die As-F-Bindung angesehen werden kann. Das $[\text{FHF-AsF}_5]^-$ -Anion hat eine be-

rechnete As1-F1-Bindungslänge von 1.776 \AA , 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 $1.979(2)\text{ \AA}$ 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*-dimethylcarbamat ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{Si}$; 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 Trockeneistemperatur 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. Määmet, 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).

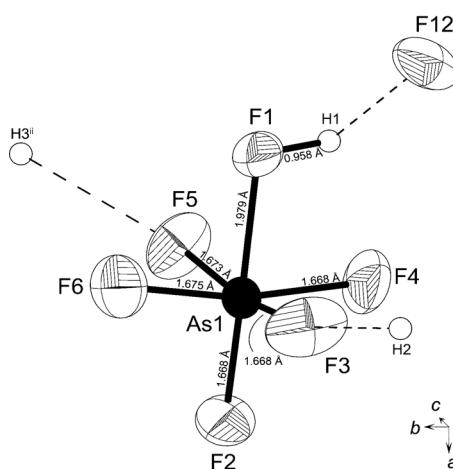


Abbildung 1. Das HAsF_6 -Molekül mit intermolekularen Wasserstoffbrücken im Kristall. Thermische Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieeoperationen: $i = -x, -0.5 + y, 1.5 - z$; $ii = x, 1.5 - y, 0.5 + z$.