

Die Tetracyanoborsäuren $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4] \cdot n \text{H}_2\text{O}$, $n = 0, 1, 2$ The Tetracyanoboronic Acids $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4] \cdot n \text{H}_2\text{O}$, $n = 0, 1, 2$ Torsten Küppers^a, Eduard Bernhardt^a, Christian W. Lehmann^{b,*} und Helge Willner^{a,*}^a Wuppertal, FB C – Anorganische Chemie der Universität^b Mülheim an der Ruhr, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Februar 2007.

Professor Dieter Naumann zum 65. Geburtstag gewidmet

Abstract. Treatment of an aqueous solution of $\text{Na}[\text{B}(\text{CN})_4]$ with an acidic cation exchange resin leads to a solution of the strong tetracyanoboronic acid. Evaporation of the solution at room temperature yields colourless single crystals of $[\text{H}_3\text{O}_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ ($P\bar{4}n2$, $a = 9.5830(2) \text{ \AA}$, $c = 14.25440(3) \text{ \AA}$, $Z = 1$). Further drying of $[\text{H}_3\text{O}_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ ($mp. 115 \text{ }^\circ\text{C}$) in vacuum at $50 \text{ }^\circ\text{C}$ gives polycrystalline $[\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$ ($P6_3mc$, $a = 8.704(1) \text{ \AA}$, $c = 6.152(1) \text{ \AA}$, $Z = 2$), which is thermally stable up to $145 \text{ }^\circ\text{C}$. The anhydrous polycry-

stalline acid $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4]$ is formed quantitatively by reacting $\text{Me}_3\text{SiNCB}(\text{CN})_3$ with gaseous HCl . This acid starts to decompose at $190 \text{ }^\circ\text{C}$ with loss of HCN . All three acids were further characterized by vibrational spectroscopy, and elemental analysis.

Keywords: Tetracyanoborates; Crystal structure; Vibrational spectroscopy; Thermal stability

Einleitung

Das erstmals im Jahr 2000 dargestellte Tetracyanoborat-Anion [1, 2] ist überraschend chemisch robust, schwach koordinierend und redoxstabil. Es lässt sich aber zum $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ -Anion fluorieren [3], zum $[\text{B}(\text{CNMe})_4]^{3+}$ -Kation methylieren [4] und zum $[\text{B}(\text{COOH})_4]^-$ -Anion [4] abbauen. Mit sehr vielen Kationen bildet es stabile Salze, die eine große Strukturvielfalt zeigen [1, 2, 5–7]. Auch in ionischen Flüssigkeiten ist es ein bevorzugtes Anion, da mit diesem sehr niedrige Viskositäten und hohe thermische/redox Stabilitäten erzielt werden können [8, 9]. Die Bildung

des festen Hydroxoniumsalzes $[\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$ wurde erstmals in der Patentliteratur erwähnt [10] und wässrige Lösungen der Säure sind zur Erzeugung neuer Salze gut geeignet [7, 11].

Stabile freie bzw. wässrige Säuren anderer homoleptischer Cyanokomplexe der Hauptgruppenelemente sind nicht bekannt, wohl aber solche der Nebengruppenelemente. Beispiele sind $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ [12], $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [13] und $\text{H}[\text{Au}(\text{CN})_4]$ [14, 15]. Letzteres existiert nur als kristallines Dihydrat, das kristallographisch untersucht ist [15, 16]. Somit weisen die Titelverbindungen eine Sonderstellung auf, deren Synthesen und Eigenschaften nachfolgend näher beschrieben werden.

* Prof. Dr. Helge Willner

FB C – Mathematik und Naturwissenschaften

Anorganische Chemie, Gaußstr. 20

D-42119 Wuppertal, Deutschland

Tel.: (+49)202-439-2517

Fax: (+49)202-439-3053

e-mail: Willner@uni-wuppertal.de

* Dr. Christian W. Lehmann

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung

Kaiser-Wilhelm-Platz 1

45470 Mülheim an der Ruhr

Tel.: (+49)208-306-2174

Fax: (+49)208-306-2989

e-mail: Lehmann@mpi-muelheim.mpg.de



Supporting information for this article is available on the WWW under <http://www.wiley-vch.de/home/zaac> or from the author

Ergebnisse und Diskussion**Synthesen und Eigenschaften der Tetracyanoborsäuren**

Die Tetracyanoborate $\text{M}[\text{B}(\text{CN})_4]$ mit $\text{M} = \text{Li}^+$, Na^+ , K^+ und $[\text{NH}_4]^+$ sind gelöst in konzentrierter Schwefelsäure sowie wasserfreier HF [1] bei Raumtemperatur über mehrere Tage stabil. Daraus folgt, dass auch die Tetracyanoborsäure unter sehr sauren Bedingungen stabil ist. Wässrige Lösungen der Tetracyanoborsäuren werden am einfachsten aus einer $\text{Na}[\text{B}(\text{CN})_4]$ -Lösung durch Ionenaustausch in einer Säule mit einem stark sauren Ionenaustauscher dargestellt. Auf diesem Wege werden Lösungen mit einer Konzentration von bis zu $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ erhalten und Reste an Na^+ -Ionen lassen sich leicht durch Flammenfärbung nachweisen. Die Lösungen sind unbegrenzt haltbar

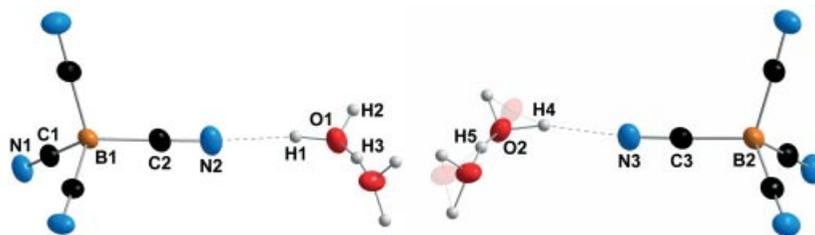


Abbildung 1 Molekülstruktur der beiden kristallographisch unabhängigen Formeleinheiten von $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{B}(\text{CN})_4]$. Darstellung der Umgebungen der B1 und B2 Atome im jeweiligen Anion und der O1 und O2 Atome in den dazugehörigen Kationen. Im Kation O2, H4, H5 unter Berücksichtigung der symmetriebedingten Verdopplung des O2 Atoms (abgeschwächte Ellipsoide). Alle Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

und die Titrationskurve gegen eine $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Natronlauge zeigt, dass es sich um eine starke Säure handelt. Wird eine solche Lösung im Exsiccator langsam eingedampft, so bilden sich farblose Kristalle, die bei 115°C schmelzen und an Luft unter Aufnahme von Wasser zerfließen. Durch eine Einkristallstrukturanalyse mittels Röntgenstrahlbeugung (siehe unten) konnte festgestellt werden, dass die Kristalle die Formel $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ haben. Im Vakuum gibt das Dihydrat innerhalb eines Tages bei 50°C ein Äquivalent Wasser ab, und es entsteht, gemäß Pulverdiffraktometrie, polykristallines, farbloses $[\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$. Die Zusammensetzung ergibt sich auch aus der Elementaranalyse, der Molmasse (ermittelt durch Titration) und den Schwingungsspektren (siehe unten). Laut Differential Scanning Calorimetry (DSC) zerfällt $[\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$ ab 145°C exotherm. An einer Vakuumapparatur mit angeschlossener IR-Gaszelle wurde der thermische Abbau dieser Verbindung (ca. 100 mg) zusätzlich visuell und IR-spektroskopisch verfolgt. Ab 150°C beginnt die farblose Substanz an zu sintern, gefolgt von einer Gasentwicklung aus einem viskosen Schaum, der sich gelb-braun verfärbt. Bei einer Temperatur von 160°C ist die Gasentwicklung beendet. Aus 1,2 mmol eingesetztem $[\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$ bilden sich etwa 0,8 mmol HCN und 0,4 mmol CO. Der Rückstand (Raman-Bande bei 2234 cm^{-1}) ist in Wasser löslich, reagiert sauer und mit KOH lässt sich NH_3 freisetzen. Somit erfolgt unter sauren Bedingungen ein Abbau eines Teils der B-CN-Bindungen nach folgendem postulierten Mechanismus (Gleichungen (1) und (2)):

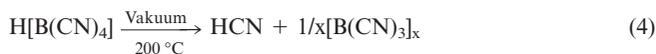


Bisher konnte nur die Zwischenstufe $\text{B}(\text{CN})_3(\text{C}(\text{OH})\text{NH}_2)$ in geringer Konzentration NMR-spektroskopisch in konzentrierter salzsaurer Lösung von $\text{Na}[\text{B}(\text{CN})_4]$ nachgewiesen werden.

Die freie Säure $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4]$ kann also nicht durch thermischen Abbau der Hydrate erhalten werden. Dies gelingt erst durch Umsetzung von $\text{Me}_3\text{SiNCB}(\text{CN})_3$ mit gasförmigem HCl bei Raumtemperatur entsprechend Gleichung (3):



Die Identität der freien Säure ergibt sich aus der Massenbilanz der Reaktion nach Gleichung 3 zusammen mit dem IR-spektroskopisch nachweisbaren Me_3SiCl , den Schwingungsspektren (siehe unten) und dem thermischen Abbau. Das Pulverdiffraktogramm belegt, dass der farblose Feststoff ebenfalls polykristallin ist. Dieser zersetzt sich ab 190°C ohne zu sintern und unter Braunfärbung läuft der Abbau bei 200°C schnell nach folgender Stöchiometrie ab (Gleichung (4)):



Kristallstruktur von $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{B}(\text{CN})_4]$

Die Verbindung kristallisiert mit zwei kristallographisch unabhängigen Formeleinheiten, wobei eines der beiden Ionenpaare zweizählige Achsensymmetrie aufweist, während das andere Ionenpaar $\bar{4}$ Drehinversionszentren besetzt. Jedes der beiden Anionen ist über vier $\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindungen an vier symmetrieäquivalente $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ -Kationen gebunden. Die Kationen wiederum bilden über die terminalen Wasserstoffatome vier Wasserstoffbrückenbindungen zu benachbarten $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen, die zentralen Wasserstoff-Atome der Kationen bilden keine Wasserstoffbrücken mit den Anionen. Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur der beiden symmetrieunabhängigen Tetracyanoborsäureeinheiten wie sie im Kristall als Dihydrat vorliegen. Da die Punktgruppensymmetrie eines $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ -Kations nicht mit der $\bar{4}$ -Symmetrie der Punktlage übereinstimmt, sind in diesem Kation die Sauerstoffatome über zwei symmetrieäquivalente Positionen verteilt und nur zu jeweils 50 % besetzt.

Im Festkörper bilden die Anionen-Kationen-Paare senkrecht zur c -Achse alternierende Schichten aus. Zwischen den Schichten vermitteln die Wasserstoffbrückenbindungen zusätzliche Wechselwirkungen. Da die Wasserstoffbrückenbindungen immer nur zwischen Anionen und Kationen der gleichen kristallographischen Symmetrie ausgebildet werden, ergeben sich zwei einander durchdringende Teilgitter. Eine perspektivische Ansicht der Kristallpackung ist in Abbildung 2 gezeigt.

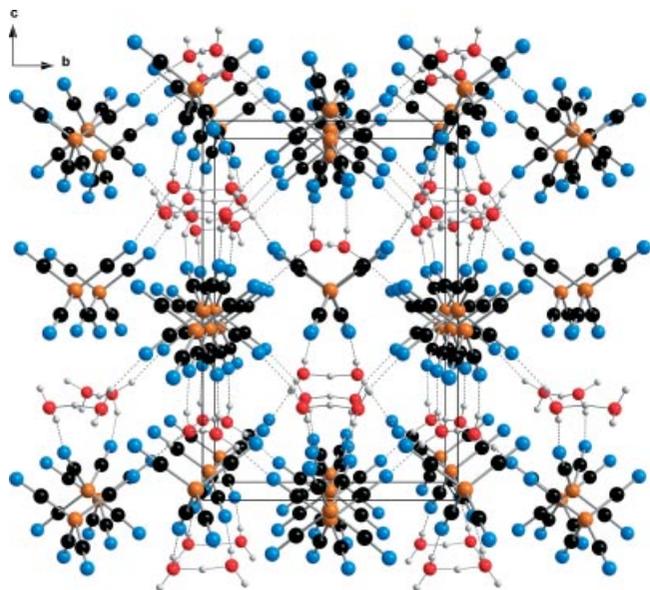


Abbildung 2 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ mit eingezeichneter Elementarzelle. Die Kationen und Anionen sind in alternierenden Schichten senkrecht zur c -Achse angeordnet. Die $\text{N-H}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkungen sind als durchbrochene Linien dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur jeweils eines der O_2 -Atome dargestellt.

Tabelle 1 Kristallographische Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{B}(\text{CN})_4]$.

Summenformel	$\text{C}_4\text{H}_5\text{BN}_4\text{O}_2$
Formelgewicht	$151,93 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Messtemperatur	100 K
Wellenlänge	MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$)
Kristallgröße	$0,36 \times 0,35 \times 0,28 \text{ mm}^3$
Kristallform / Kristallfarbe	irregulärer Block / farblos
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$P4n2$ (Nr. 118)
Gitterkonstanten	$a = 9,5830(2) \text{ \AA}$ $c = 14,2540(3) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle	$1309,00(5) \text{ \AA}^3$
Z	6
Dichte (röntgenographisch)	$1,156 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Absorptionskoeffizient (MoK_α)	$0,091 \text{ mm}^{-1}$
Theta-Bereich für die Datensammlung	$3,01^\circ \leq \theta \leq 30,45^\circ$
Datenvollständigkeit bis $\theta = 27,5^\circ$	98,9 %
Reflexe gemessen	26578
Reflexe unabhängig	1984 [$R(\text{int}) = 0,1014$]
Anzahl Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1740
Verfeinerungsmethode	Full-matrix, least-squares (basierend auf F^2)
Daten / Restraints / Variable	1984 / 0 / 95
Goodness-of-fit auf F^2	1,117
Gewichtsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0635 \cdot P)^2 + 0,0901 \cdot P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R1^{[a]} = 0,0413$
R-Wert (alle Reflexe)	$wR2^{[b]} = 0,1090$
Rest-Differenzelektronendichten	$0,3$ und $-0,2 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

$$^{[a]} R1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}, \quad ^{[b]} wR2 = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum \{w(F_o^2)^2\}}{1/2}$$

Ähnliche Struktureigenschaften zeigen die kubischen Tetracyanoborate $\text{Li}[\text{B}(\text{CN})_4]$ [2, 6], $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]$ [6] und $\text{Ag}[\text{B}(\text{CN})_4]$ [1], die alle in der Raumgruppe $P\bar{4}3m$ kristallisieren. Strukturell verwandt ist auch die Verbindung $\text{H}[\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, in der isolierte Anionen vorliegen,

Tabelle 2 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter \AA^2 für $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{B}(\text{CN})_4]$.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^{[a]}$
B1	1,0000	0,5000	-0,0519(1)	0,021(1)
C1	1,1288(1)	0,5414(1)	-0,1172(1)	0,023(1)
N1	1,2212(1)	0,5692(1)	-0,1645(1)	0,029(1)
C2	1,0430(1)	0,3708(1)	0,0122(1)	0,026(1)
N2	1,0754(1)	0,2793(1)	0,0587(1)	0,035(1)
B2	0,5000	0,5000	0,0000	0,023(1)
C3	0,6274(1)	0,4560(1)	0,0654(1)	0,026(1)
N3	0,7173(1)	0,4255(1)	0,1139(1)	0,033(1)
O1	1,1114(1)	0,0578(1)	0,1771(1)	0,029(1)
O2	0,9355(2)	0,3915(2)	0,2415(2)	0,030(1)
H1	1,106(2)	0,136(3)	0,143(2)	0,052(6)
H2	1,163(2)	0,071(2)	0,226(2)	0,041(5)
H3	1,0000	0,0000	0,183(4)	0,10(1)
H4	0,909(2)	0,352(3)	0,292(2)	0,059(7)
H5	1,0000	0,5000	0,2500	0,11(2)

^[a] U_{eq} ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} definiert.

Tabelle 3 Bindungslängen \AA und Bindungswinkel $^\circ$ in $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{B}(\text{CN})_4]$.

Bindungslängen			
B1-C2	1,593(2)	B1-C1	1,596(2)
C1-N1	1,144 (2)	C2-N2	1,143(2)
B2-C3	1,593(1)	C3-N3	1,143(2)
O1-H1	0,90(2)	O1-H2	0,86(2)
O1-H3	1,206(4)	O2-H4	0,86(2)
O2-H5	1,216(2)		
Bindungswinkel			
C2a-B1-C2	110,0(2)	C2a-B1-C1	109,95(6)
C2-B1-C1	109,13(6)	C1a-B1-C1	108,7(1)
N1-C1-B1	179,0(1)	N2-C2-B1	179,0(1)
C3b-B2-C3	108,36(9)	N3-C3-B2	178,6(1)
H1-O1-H2	111(2)	H1-O1-H3	112(2)
H2-O1-H3	121(3)	H4a-O2-H4	104,93(6)
H4-O2-H5	117(2)		

Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome:

a: $-x+2, -y+1, z$; b: $-x+1, -y+1, z$

die ebenfalls über die $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ -Kationen verbrückt sind [15, 16].

Alle Wasserstoff-Atome konnten anhand von Differenzfourieranalysen lokalisiert, individuell verfeinert und mit einem eigenen isotropen Auslenkungsparameter versehen werden. Weitere kristallographische Einzelheiten sind in Tabelle 1 zusammengefasst, die ermittelten Atomkoordinaten, die Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter sowie die Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 2 bis 4 aufgeführt.

Das Wasserstoffatom H3, das zwei Wassermoleküle symmetrisch verbrückt, liegt auf einer zweizähligen Achse, wobei der H3-O1-Abstand $1,206(4) \text{ \AA}$ beträgt. Die Abstände H1-O1 und H2-O1 der Wassermoleküle innerhalb der Kationen sind mit $0,90(2)$ bzw. $0,86(2) \text{ \AA}$ wesentlich kürzer als diejenigen zu dem verbrückenden Proton (Werte für alle H-O Abstände sind unkorrigiert und damit im Vergleich zu Neutronenbeugungsexperimenten zu kurz). Innerhalb des anderen Kations befindet sich H5 als Brückenwasserstoffatom, wie oben erwähnt, auf der Punktlage $\bar{4}$, die Interpre-

Tabelle 4 Wasserstoffbrückenbindungs-längen /Å und -winkel /° in $[H_5O_2][B(CN)_4]$.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O1-H2...N1d	0,86(2)	1,92(2)	2,772(2)	171(2)
O1-H1...N2	0,90(2)	1,84(2)	2,733(2)	171(2)
O1-H3...O1e	1,206(4)	1,206(4)	2,406(2)	171(5)
O2-H4...N3c	0,86(2)	1,86(3)	2,654(3)	153(2)
O2-H4...N3c			2,791(3)	164(2)
O2-H5...O2a	1,216(2)	1,216(2)	2,419(4)	168,5(3)

Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome:

a: $-x+2, -y+1, z$; b: $-x+1, -y+1, z$; c: $y+1/2, x-1/2, -z+1/2$; d: $-x+5/2, y-1/2, z+1/2$; e: $-x+2, -y, z$

tation der Bindungswinkel – wohl aber der Atomabstände – ist deshalb nicht eindeutig. Der Abstand O2-H4 beträgt 0,86(2) Å und ist damit ebenfalls um etwa 0,3 Å kürzer als der Abstand zwischen O2 und H5, der 1,216(2) Å beträgt.

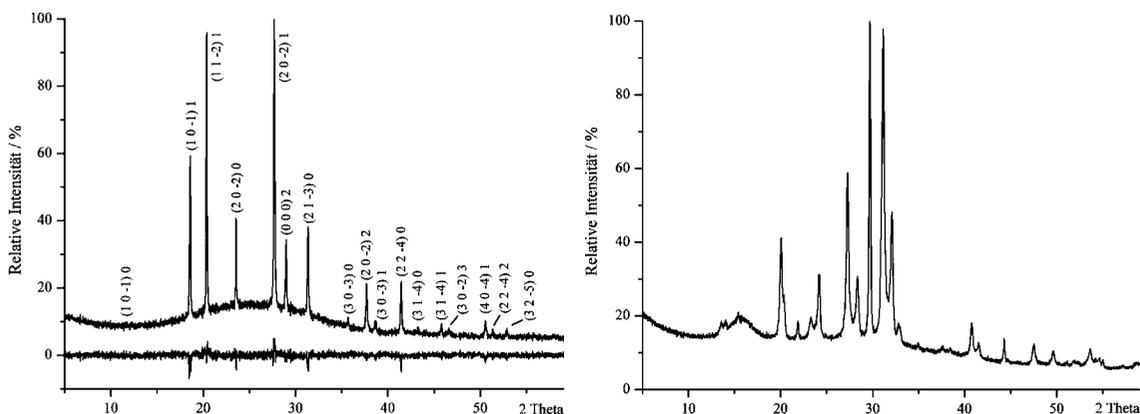
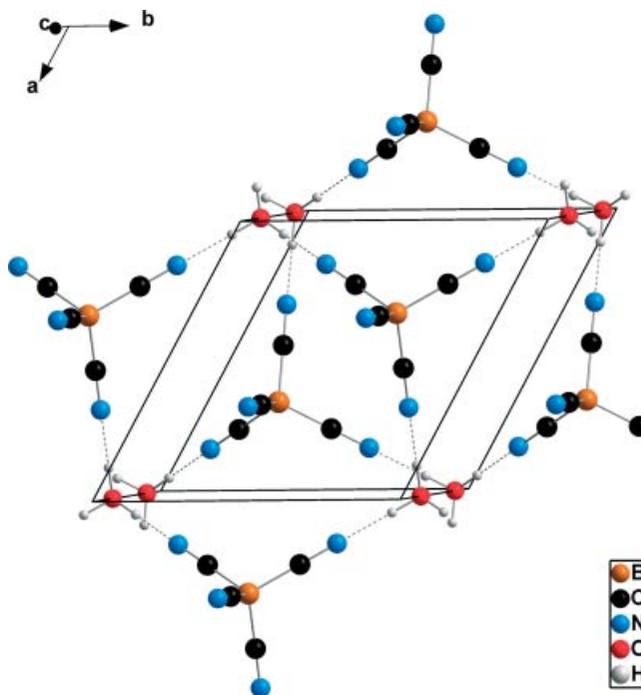
Die Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände in den $[H_5O_2]^+$ -Kationen entsprechen mit ca. 2,41 Å dem im $H[Au(CN)_4] \cdot 2 H_2O$ [16]. Solche kurzen O-O-Abstände sind charakteristisch für Di-aqua-Protonen. Die Abstände innerhalb der Tetracyanoborat-Gruppe liegen im erwarteten Bereich für eine B-C-Einfach- bzw. C-N-Dreifachbindung des Tetracyanoborat-Anions und entsprechen den Literaturwerten bekannter Verbindungen. [6]

Die Cyano-Gruppen der $[B(CN)_4]^-$ -Anionen koordinieren über N-H-Wasserstoffbrückenbindungen an das Kation mit einem N1-H2-Abstand von 1,92(2) Å und einen N2-H1-Abstand von 1,84(2) Å. Die andere Tetracyanoborat-Einheit koordiniert über N3-H4 mit einem Abstand von 1,86(3) Å.

Pulver-Diffraktometrie

Abbildung 3 gibt die Pulver-Diffraktogramme von $[H_3O][B(CN)_4]$ und $D[B(CN)_4]$ wieder.

Das $[H_3O][B(CN)_4]$ ist phasenrein, wie ein Vergleich mit dem Pulver-Diffraktogramm von $[H_5O_2][B(CN)_4]$ ($a = 9,653(3)$ Å, $c = 14,155(5)$ Å, $V = 1319(1)$ Å³, $\rho = 1,148$ g · cm⁻³, $Z = 6$, Raumtemperatur) zeigt. Ebenfalls phasenrein

**Abbildung 3** Pulver-Diffraktogramme von $[H_3O][B(CN)_4]$ (mit Zuordnung der Miller-Indizes $(h k l)$ sowie der Differenz zwischen berechnetem und gemessenem Pulver-Diffraktogramm) (links) und $D[B(CN)_4]$ (rechts).**Abbildung 4** Strukturmodell von $[H_3O][B(CN)_4]$ (ermittelt aus Pulver-Diffraktogramm).

ist das Pulver-Diffraktogramm von $D[B(CN)_4]$, da Reflexe des Monohydrats $[(H/D)_3O][B(CN)_4]$ nicht beobachtet werden. Die Daten der Bragg-Peaks von $[H_3O][B(CN)_4]$ bzw. $D[B(CN)_4]$ sind in den Tabellen S1 und S2, die von $[H_5O_2][B(CN)_4]$ in Tabelle S3 aufgelistet.

Das Pulver-Diffraktogramm von $[H_3O][B(CN)_4]$ lässt sich hexagonal indizieren ($a = 8,707(2)$, $c = 6,1531(9)$ Å, $V = 404,0(1)$ Å³, $\rho = 1,101$ g · cm⁻³, $Z = 2$, Raumtemperatur). Mit einem Strukturmodell nach Tabelle 5 und Abbildung 4 in der Raumgruppe $P6_3mc$ (Nr. 186) werden die Pulverdaten, wie die Differenzkurve [17] in Abbildung 3 zeigt, sehr gut reproduziert (von 23 Reflexen 19 beobachtet, $R1 = 3,4$ % für beobachtete Reflexe, SHELXL-97 [18]). Die Kurvenanpassung wurde mittels des Programms Origin [19]

für jeden einzelnen Bragg-Peak mit einer Pseudo-Voigt-Funktion an die experimentelle Kurve durchgeführt. Anschließend wurden die erhaltenen integralen Intensitäten nach konventionellen Einkristallmethoden verfeinert und das resultierende Strukturmodell mit dem Programm PowderCell [17] dem gemessenen Pulver-Diffraktogramm gegenübergestellt. Die Verfeinerung erfolgte für alle Atome mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor ($U = 0,091(3) \text{ \AA}^2$), wobei die O-H- ($0,88 \text{ \AA}$), B-C- ($1,60 \text{ \AA}$), B-N- ($2,74 \text{ \AA}$) und C-N-Abstände ($1,14 \text{ \AA}$) festgehalten wurden. Die Struktur lässt sich als hexagonale dichteste Packung von Tetracyanoborat-Anionen beschreiben, die abwechselnd die Lagen A und B besetzen, C-Lagen sind durch $[\text{H}_3\text{O}]^+$ besetzt. Bei einer ideal hexagonal dichtesten Packung beträgt $cl/a = 1,633$, in dieser Struktur dagegen $0,707$. Der O-N-Abstand ist mit $2,60 \text{ \AA}$ signifikant kürzer als im $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ ($2,78 \text{ \AA}$), was auf deutlich stärkere Wasserstoffbrückenbindungen im $[\text{H}_3\text{O}]^+$ -Salz hinweist.

Mit einer alternativen kubischen Indizierung ($a = 10,661(1) \text{ \AA}$, $V = 1211,7(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 6$) lässt sich kein passendes Strukturmodell aufstellen.

Schwingungsspektren

Die Schwingungsspektren der drei Tetracyanoborsäuren sind sehr verschieden und die charakteristischen CN-Streckschwingungen der Raman-Spektren sind in Abbildung 5 wiedergegeben. Sämtliche Positionen und abgeschätzte Intensitäten der IR- und Raman-Banden für die Anionen sind in Tabelle 6 aufgelistet. Die IR-Spektren aller Tetracyanoborsäuren sind von sehr intensiven breiten Banden der Wasserstoffbrückenschwingungen dominiert, die hier nicht näher analysiert werden. Im IR- und Raman-Spektrum von $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ erscheint eine geringfügig aufgesplante Bande bei 2253 cm^{-1} , 20 cm^{-1} höher als von $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ in wässriger Lösung oder im Kalium-Salz [1]. Die hohe Wellenzahl ist ein Indiz für starke interionische Wechselwirkungen und die geringe Aufspaltung spricht für weitgehend gleichartig koordinierte Anionen. Das Raman-Spektrum der Säure $[\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$ zeigt dagegen zwei verschiedene CN-Streckschwingungen bei 2231 und 2270 cm^{-1} . Aus dem Intensitätsverhältnis kann geschlossen werden, dass drei koordinierte und eine freie CN-Gruppe vorliegen. Dies ist nur möglich, wenn jedes $[\text{H}_3\text{O}]^+$ -Kation drei Wasserstoffbrückenbindungen zu den N-Atomen des Anions, in Übereinstimmung mit der Struktur von $[\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$ in Abbildung 4, ausbildet. Bei der wasserfreien Säure $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4]$ werden die Unterschiede in den CN-Gruppen noch deutlicher, wobei zusätzlich eine CN-Bande außerordentlich breit ($\Delta\nu_{1/2} \sim 60 \text{ cm}^{-1}$) ist. Da das Proton nur zwei N-Atome verbrücken kann, müssen in dieser Verbindung Ketten mit jeweils zwei koordinierten und zwei freien CN-Gruppen pro Anion vorliegen. Da die breite H-Brückenschwingung stark mit $\nu(\text{CN})$ koppelt, wird diese Bande ebenfalls verbreitert. Durch Deuterierung verschiebt sich nur die breite CN-Bande um ca. 20 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen und wird viel schärfer. Somit koppelt diese

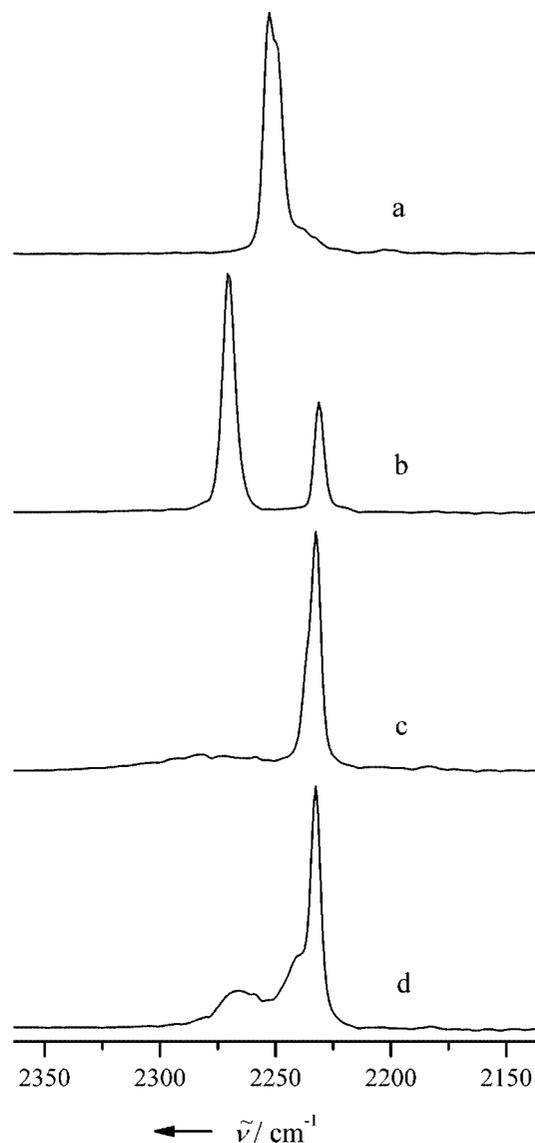


Abbildung 5 Raman-Spektren der CN-Streckschwingungen von a: $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{B}(\text{CN})_4]$, b: $[\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$, c: $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4]$ und d: $\text{D}[\text{B}(\text{CN})_4]$.

CN-Bande mit der $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ -Streckschwingung, die unterhalb von 2000 cm^{-1} liegen sollte. Würde diese Schwingung höher als $\nu(\text{CN})$ liegen, so wäre eine H/D-Verschiebung von $\nu(\text{CN})$ zu höheren Wellenzahlen zu erwarten.

Experimentelles

Röntgenographische Untersuchungen

Einkristalle von $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ wurden aus wässriger Lösung und mittels der Öltröpfchenmethode im Stickstoffkaltgasstrom eines Oxford-Cryostream-Kühlers auf einem Glasfaden fixiert. Beugungsdaten wurden mit einem BrukerAXS KappaCCD-Flächendetektorsystem und einer Mo-Drehanode vom Typ FR591 mit Graphitmonochromator registriert (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Deutschland). Die Daten wurden mit dem Programmpaket Denzo-SMN [20] integriert und skaliert. Zur Strukturlösung und -verfeine-

Tabelle 6 Schwingungsspektren (in cm^{-1}) von $M[B(CN)_4]$ ($M^+ = [H_5O_2]^+$, $[H_3O]^+$, H^+ , D^+) und $[B(CN)_4]^-$, gelöst in H_2O , mit entsprechender Bandenzuordnung.

$[H_5O_2][B(CN)_4]$		$[H_3O][B(CN)_4]$		$H[B(CN)_4]$		$D[B(CN)_4]^{(a)}$		$[B(CN)_4]^-$ in $H_2O^{(b)}$		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
2252 vw	2253 vs 2250 sh	2270 vw	2270 vs	2291 m, br	2282 m, vbr	2270 w	2266 m, br			$\nu_{CN \cdots H}$
					2237 sh		2240 sh			ν_{CN}
		2230 vw	2231 vs	2231 w	2232 vs	2231 w	2233 vs	2233 vs		ν_{CN}
	2203 w		2181 w		2184 w		2183 w			ν_{CN} (^{13}C) ^(c)
971 m	976 w	978 m	979 w	977 m		944 s	945 w	940 m		$\nu_{as, BC}$ (^{10}B)
938 s	942 m	944 m	943 m	943 s	949 w	910 m	909 vw			$\nu_{as, BC}$ (^{11}B)
					926 vw	843 m	843 vw			
850 m	853 vw	850 m	851 vw	847 w	850 vw		843 vw			$2\delta_{BCN}$
	672 vw		662 vw		667 vw		668 vw		$2\delta_{BCN}$	
					634 vw		635 vw			
524 w	523 m	524 w	523 m	523 m	523 m	526 m	520 m	523 m		δ_{BCN}
503 s		507 s		494 s		512 s		503 m		δ_{BCN}
	510 sh		504 w	510 m	499 m br		507 m br	492 m		$\nu_{s, BC}$
	335 vw		330 w		342 w		337 w			δ_{BCN}
	208 w		250 w		186 w		194 w	149 vs		δ_{CBC} / ν_L
	161 s		184 w		161 m		158 s	121 vs		
	128 s		171 m		121 s		125 s			
			123 s							

a) Weitere Banden: IR: 473 s; Raman: 472 w. b) [1]. c) $[B(CN)_3(^{13}CN)]^-$.

rung wurden die SHELX-97-Programme [18] verwendet. Alle Wasserstoffatome wurden mittels Differenzfouriersynthese lokalisiert und anschließend frei verfeinert. Die vollständigen Strukturdaten wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) unter der Nummer CCDC 631489 hinterlegt. Kopien der Daten können kostenfrei auf Anfrage bezogen werden von: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: (+44) 1223-336-033; e-mail for inquiry: fileserv@ccdc.cam.ac.uk).

Pulverdiffraktogramme von $[H_3O][B(CN)_4]$ und $D[B(CN)_4]$ wurden mit einem PANalytical X'Pert Pro Diffraktometer (PANalytical B.V., Almelo, Niederlande), ausgestattet mit einer kombinierten Spiegel-Monochromatoroptik und einem positionsempfindlichen X'Celerator-Detektor in Debye-Scherrer-Kapillargeometrie mit $Cu-K_{\alpha 1}$ -Strahlung (1,54085 Å), gemessen. Die Messzeit betrug für die Aufnahme der Pulverdiffraktogramme jeweils 4,725 s pro $0,0167^\circ$ Schrittweite. Die Daten wurden anschließend mit dem WinXPow-Programm (Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Deutschland) ausgewertet. Peakpositionen wurden mit der Peakfit-Routine des Programms unter Verwendung von Pseudo-Voigt-Profilfunktionen ermittelt und alle Reflexe mit dem Programm TREOR [21] vollständig indiziert.

Schwingungsspektroskopie

Infrarot-Spektren der Feststoffe im Bereich von $4000-500\text{ cm}^{-1}$ wurden mit dem evakuierbaren FTIR-Spektrometer IFS 66v (Bruker Optics GmbH, Ettlingen, Deutschland) mit einer spektralen Auflösung von 2 cm^{-1} unter Verwendung eines DTGS-Detektors und eines Ge/KBr-Beamsplitters registriert. Für jedes Spektrum von Proben als Nujol-Verreibung oder feines Pulver zwischen zwei AgCl-Scheiben wurden 64 Scans addiert.

Für die Aufnahme von gasförmigen Stoffen diente das FTIR-Spektrometer Vector 22 (Bruker Optics GmbH, Ettlingen, Deutschland), bei dem die IR-Gasküvette mit einer Vakuumapparatur gekoppelt war.

Raman-Spektren im Spektralbereich von $3500-50\text{ cm}^{-1}$ wurden mit dem FT-Raman-Spektrometer Equinox 55 (Bruker Optics GmbH, Ettlingen, Deutschland) unter Anregung eines Nd-YAG-Lasers (500 mW, 1064 nm) bei Raumtemperatur aufgenommen. Spektren jeder Probe in abgeschmolzenen Schmelzpunktkapillaren (2 mm i.D.) wurden jeweils mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} registriert und 512 Scans addiert.

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Thermoanalytische Messungen wurden mit dem Thermoanalysengerät DSC 204 Phoenix (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland) durchgeführt. Zur Temperatur- und Empfindlichkeits-Kalibrierung im Temperaturbereich $20-600^\circ\text{C}$ dienten Proben von Naphthalin, Benzoesäure, KNO_3 , $AgNO_3$, $LiNO_3$ und $CsCl$. 10 bis 15 mg der zu untersuchenden Proben wurden in Aluminium-Tiegelchen eingewogen und verschlossen. Sie wurden im Temperaturbereich von $20-600^\circ\text{C}$ mit einer Aufheizrate von $10\text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ untersucht. Während der Messungen wurde der Probenraum mit trockenem Stickstoff 5.0 gespült. Die Auswertung der Messkurven erfolgte mit der Software NETZSCH Proteus-Thermal Analysis-Version 4.2.1 [22].

Elementaranalysen

Elementaranalysen erfolgten nach den Verbrennungsmethoden der Mikroanalytik mit einem Euro EA 3000 (HEKAtech GmbH, Wegberg, Deutschland). Die Fehlergrenzen für die registrierten Elemente betragen $H = \pm 0,1\%$, $C = \pm 0,3\%$ und $N = \pm 0,2\%$.

Synthesen

a) $[H_5O_2][B(CN)_4]$ und $[H_3O][B(CN)_4]$

Die Herstellung einer wässrigen Tetracyanoborsäure-Lösung erfolgt durch Ionenaustausch. Dazu werden 70 mL des sauren Ionenaustauschers K-2629 (Fluka, Buchs, Schweiz, $0,4-1,3\text{ mm}$) vor

Gebrauch mit 4,5 %-iger HCl-Lösung behandelt, in eine Säule ($l = 22$ cm, $\varnothing = 2$ cm) gegeben und so lange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis mit einer AgNO_3 -Lösung keine Cl^- -Ionen mehr nachweisbar sind. Es werden 6,839 g $\text{Na}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (50 mmol) in 100 mL destilliertem Wasser gelöst, die Lösung auf die Ionenaustauscher-Säule gegeben, das Eluat in einen 500 mL Messkolben aufgefangen und die Säule so lange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis das Eluat pH 6 aufweist. Der Nachweis von Na^+ -Kationen durch Flammenfärbung war negativ. Durch Titration eines Teils der Lösung aus dem 500 mL Messkolben wird ein Gehalt von $0,098 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ festgestellt (98 % Ausbeute). Von der Tetracyanoborsäure-Lösung werden 50 mL in ein 100 mL Becherglas überführt und anschließend im Exsiccator über H_2SO_4 konz. so lange eingengt bis erste Kristalle ausfallen. Diese Einkristalle dienen zur Strukturbestimmung durch Röntgenstrahlbeugung. Die Mutterlauge wird in ein ausgewogenes Gefäß pipettiert (0,239 g) und bei 50°C im Hochvakuum eingengt und vollständig getrocknet (Rückstand = 0,144 g). Das entspricht einer Löslichkeit von 150 g $[\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$ in 100 g H_2O (ca. $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Bei den aus wässriger Lösung ausgefallenen Kristallen handelt es sich laut Einkristallstrukturanalyse um $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ und bei dem im Vakuum getrockneten Rückstand laut Elementaranalyse um $[\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$. Analyse berechnet für $\text{C}_4\text{H}_3\text{BN}_4\text{O}$ ($M = 133,91 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$): C, 35,88 %; H, 2,26 %; N, 41,84 %. Gefunden: C, 35,50 %; H, 2,73 %; N, 40,71 %. Durch Titration von 0,417 g $[\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$ gelöst in 20 mL Wasser mit 30,60 mL einer $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH wird dies bestätigt. Gefunden: $M = 136 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

b) $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4]$ und $\text{D}[\text{B}(\text{CN})_4]$

In ein trockenes, zylindrisches Reaktionsgefäß aus Glas ($l = 10$ cm, $\varnothing = 1,4$ cm, $V = 8,0$ mL) mit einem Ventil mit einer PTFE-Spindel (J. Young, London, England) werden in einer Trockenbox (M. Braun, München, Deutschland; H_2O , $\text{O}_2 < 1$ ppm) 80 mg sublimiertes $\text{Me}_3\text{SiNCB}(\text{CN})_3$ (0,45 mmol) eingewogen. An einer Vakuumapparatur mit angeschlossener IR-Gaszelle werden dann 1,5 mmol HCl-Gas in das Reaktionsgefäß einkondensiert. Bei Raumtemperatur verläuft die Reaktion innerhalb von wenigen Minuten ab, wobei die pulverförmige Ausgangsverbindung an der Glaswandung verklebt. In dem gasförmigen Produkt ist IR-spektroskopisch neben HCl auch Me_3SiCl zu erkennen. Anschließend wird das Reaktionsgefäß vollständig evakuiert. Um das zusammengebackene Produkt aufzulockern werden 30 mmol HCl-Gas einkondensiert und bei -50°C die entstandene Suspension aus flüssigem HCl und dem Produkt einige Minuten geschüttelt. Nach dem Entfernen des flüssigen HCl wird der Rückstand nochmals mit 1,5 mmol HCl-Gas bei Raumtemperatur für einige Minuten behandelt. Nach dem erneuten Entfernen des HCl-Gases, in dem nur noch wenig Me_3SiCl nachzuweisen ist, verbleibt ein feinpulveriger Rückstand (56 mg $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4]$, 0,47 mmol), der laut Massenbilanz und Schwingungsspektren die Zusammensetzung $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4]$ aufweist. Die Synthese von $\text{D}[\text{B}(\text{CN})_4]$ erfolgt in analoger Weise unter Verwendung von DCl (synthetisiert aus D_2O und AlCl_3).

c) $\text{Me}_3\text{SiNCB}(\text{CN})_3$

Das Trimethylsilyl-Tetracyanoborat-Addukt wird laut Literatur entweder durch Reaktion von $\text{B}(\text{SMe})_3$ mit Me_3SiCN [2] oder von

$\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ [23] mit Me_3SiCN erhalten. In dieser Arbeit wurde das Addukt durch Umsetzung von $\text{Ag}[\text{B}(\text{CN})_4]$ mit Me_3SiBr (Fluka, Buchs, Schweiz, $>97\%$) präpariert. Dazu werden 2,88 g $\text{Ag}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (13 mmol) und 8,0 g Me_3SiBr (52 mmol) in einer Sublimationsapparatur unter N_2 -Atmosphäre 24 Stunden auf etwa 100°C erwärmt. Nach Entfernung aller flüchtigen Produkte ist eine Gewichtszunahme von 1,4 g (theoretisch 2,0 g) festzustellen. Aus dem festen Rückstand lassen sich innerhalb von einem Tag bei 120°C im Hochvakuum 250 mg reines $\text{Me}_3\text{SiNCB}(\text{CN})_3$ (1,33 mmol) sublimieren.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Merck KGaA (Darmstadt, Deutschland) für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 560.
- [2] D. Williams, B. Pleune, J. Kouvetakis, M. D. Williams, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7735.
- [3] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4696.
- [4] E. Bernhardt, D. J. Brauer, M. Finze, H. Willner, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 6532; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6383.
- [5] M. Berkei, E. Bernhardt, M. Schürmann, M. Mehring, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1734.
- [6] T. Küppers, E. Bernhardt, H. Willner, H. W. Rohm, M. Köckerling, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1015.
- [7] M. Neukirch, S. Tragl, H.-J. Meyer, T. Küppers, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 939.
- [8] U. Welz-Biermann, N. V. Ignatyev, E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, Merck Patent GmbH, WO 2004/070089 A1, **2004**.
- [9] N. V. Ignatyev, U. Welz-Biermann, A. Kuchcyrina, G. Bissky, H. Willner, *J. Fluorine Chem.* **2005**, 126, 1150.
- [10] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, N. V. Ignatyev, U. Welz-Biermann, Merck Patent GmbH, WO 2006/045405 A1, **2006**.
- [11] T. Küppers, H. Willner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] A. Baeyer, V. Villinger, *Chem. Ber.* **1901**, 34, 2687.
- [13] W. M. Cumming, D. G. Brown, *J. Soc. Chem. Ind., London, Trans. Commun.* **1925**, 44, 110 T.
- [14] A. Wogrinz, C. Stefas, *Monatsh. Chem.* **1952**, 83, 894.
- [15] J. M. Smith, L. H. Jones, I. K. Kressin, R. A. Penneman, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 369.
- [16] R. A. Penneman, R. R. Ryan, *Acta Crystallogr.* **1972**, B28, 1629.
- [17] PowderCell for Windows Version 2.3, Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Deutschland, **1999**.
- [18] G. M. Sheldrick, SHELXS-97 and SHELXL-97—Programs for the solution and refinement of crystal structures, Universität Göttingen, Deutschland, **1997**.
- [19] OriginPro 7G, OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA, **2002**.
- [20] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, 276, 307.
- [21] P.-E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, 18, 367.
- [22] NETZSCH Proteus—Thermal Analysis—Version 4.2.1, NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland, **2002**.
- [23] E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, M. Schürmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 677.