

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

105. Jahrg. Nr. 8

S. 2431–2772

Konrad Seppelt

Pentafluoro-orthoselenate

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 27. März 1972)

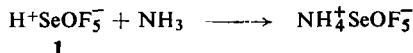
■
Darstellung, Eigenschaften und Struktur der Alkalisalze, des Ammonium- und des Quecksilbersalzes der Pentafluoro-orthoselensäure werden beschrieben.

Pentafluoro-orthoselenates

Preparation, properties and structure of the alkaline-, ammonium-, and mercury salts of the pentafluoro-orthoselenic acid are discussed.

■
Die kürzlich entdeckte Pentafluoro-orthoselensäure¹⁾ (**1**) ist, wie bereits der niedrige Wert der chemischen Verschiebung für das Proton (–7.65 ppm gegen TMS) vermuten läßt, in Analogie zur Pentafluoro-orthotellursäure²⁾ eine starke Säure und sollte demnach eine Reihe stabiler Salze bilden.

Problemlos aber gelingt allein die Herstellung des Ammoniumsalzes aus der Säure, gelöst in Trichlorfluormethan, beim Durchleiten von trockenem Ammoniak.



Eine Ammonolyse der Selen-Fluor-Bindung wird unter diesen Bedingungen nicht beobachtet.

Die hohe Oxydationskraft, die Hydrolyseempfindlichkeit und die große Flüchtigkeit von **1** beschränken die Möglichkeiten zur Herstellung anderer Salze. Diese können – ausgehend von der Säure – praktisch nur aus den entsprechenden Fluoriden hergestellt werden, da selbst Alkalichloride sofort unter Bildung von Chlor zersetzt werden.



¹⁾ *K. Seppelt*, *Angew. Chem.* **84**, 212 (1972).

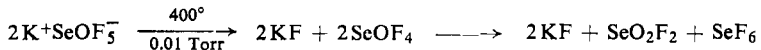
²⁾ *A. Engelbrecht* und *F. Sladky*, *Inorg. nucl. Chem. Letters* **1**, 15 (1965).

Diese Reaktion gelingt für das Kalium-, Rubidium- und Caesiumsalz besonders gut, offenbar weil die entstehenden Salze im Überschuß der Säure löslich sind. Die Salze werden vom Fluorwasserstoff und dem Überschuß an 1 durch Abdestillieren aller flüchtigen Teile in einer Teflon-Apparatur befreit. Vielleicht wegen der Unlöslichkeit des Natrium- und Lithiumsalzes in überschüssiger Säure gelingt deren Darstellung nur schlecht. Die Gewichtszunahme des Festkörpers erreicht nicht den erwarteten Wert. Auch diese Salze sind aber, wie alle anderen Alkalisalze und das Ammoniumsalz, in Acetonitril löslich. Die Lösungen aller Salze zeigen fast gleiche ^{19}F -NMR-Spektren, womit die Existenz auch des Lithium- und Natriumsalzes gesichert ist (s. Tab.). Diese Spektren können zweifelsfrei als AB_4 -Spektren gedeutet werden, die Abweichungen von einem Spektrum 1. Ordnung (ein Dublett, ein Quintett) sind nur gering. Aus den ^{77}Se -Satellitenpeaks und aus der Größe der Kopplungskonstanten $J_{\text{F},^{77}\text{Se}}$ kann geschlossen werden, daß alle Fluoratome direkt an das Selenatom gebunden sind³⁾. Bemerkenswert ist der Gang der chemischen Verschiebung des axialen Fluoratoms zu höherem Feld bei Abnahme der Elektronegativität des Kations, während die Lage der äquatorialen Fluoratome nahezu gleich bleibt.

Alle Alkalisalze fallen als farblose Festkörper in feinkristalliner Form an. Es ist zwar möglich, durch langsames Abkühlen der Acetonitrillösungen bis fast zum Schmelzpunkt dieses Lösungsmittels millimetergroße Kristalle zu züchten. Diese enthalten jedoch Acetonitril im Kristallverband, das beim Erwärmen auf Raumtemperatur unter Zerfließen — oder im Vakuum unter Pulverisierung — der Kristalle wieder abgegeben wird.

Das Ammoniumsalz zersetzt sich oberhalb 140° , auch im Vakuum, unter Verpuffen und Selenabscheidung. Das Kaliumsalz und seine schweren Homologen sind im Vakuum bis 400° stabil und zerfallen erst oberhalb dieser Temperatur unter Freiwerden von Selenylfluorid und Selenhexafluorid.

Ganz offensichtlich ist das erhoffte Anhydrofluorid von 1, Selenoxidtetrafluorid, bei diesen Temperaturen nicht stabil und zersetzt sich unter Disproportionierung.



Mit Sicherheit liegt die Zersetzungstemperatur im Vakuum beim Natrium- und noch mehr beim Lithiumsalz wesentlich tiefer, so daß das Auftreten von Selenoxidtetrafluorid bei deren Pyrolyse möglich wäre. Doch deren Verunreinigungen (NaHF_2) machen solche Versuche bislang unmöglich.

Auch die Reaktion des Kaliumsalzes mit Antimonpentafluorid ergibt unter starker Wärmeentwicklung nur Selenylfluorid und Selenhexafluorid.



Während das Schwingungsspektrum der freien Säure dem eines reinen Oktaederspektrums gleicht, tritt bei den Salzen im IR-Spektrum eine erhebliche Aufspaltung in mindestens zwei Valenzschwingungen auf: 920 und 650/cm. Ähnliches wird zwar auch bei den homologen Telluraten gefunden²⁾, dort werden aber auch schon in der freien Säure zwei Gerüstvalenzschwingungen beobachtet⁴⁾. Die Schwingung bei 920/cm sollte der Se—O-Valenzschwingung zugeordnet werden, die hohe Lage deutet auf einen beträchtlichen Doppelbindungsanteil der Bindung hin, sehr un-

³⁾ T. Birchall, R. J. Gillespie und S. L. Vekris, *Canad. J. Chem.* **43**, 1672 (1965).

⁴⁾ H. Bürger, *Z. anorg. allg. Chem.* **360**, 97 (1968).

gewöhnlich für Bindungen am Selen. Die Klärung dieser Frage soll unter Hinzunahme des Raman-Spektrums und einer Kristallstrukturanalyse erfolgen. Vorläufige Röntgenpulveraufnahmen ergaben, daß alle reinen Alkalisalze kubisch indizierbar sind.

Das Quecksilbersalz, $\text{Hg}(\text{OSeF}_5)_2$, entsteht wie die Alkalisalze, die beiden Ausgangskomponenten reagieren jedoch viel weniger spontan als etwa die schwereren Alkalifluoride mit der Säure 1. Das Quecksilbersalz unterscheidet sich von den anderen Salzen auch durch seine Flüchtigkeit, es kann im Vakuum sublimiert und im Massenspektrum als Molekül nachgewiesen werden. Dieses läßt auf einen weitgehend homöopolaren Charakter der Quecksilber-Sauerstoff-Bindung schließen, wie er auch beim wasserfreien Quecksilbernitrat gefunden wird⁵⁾. Es überrascht auch nicht, daß das Salz wegen seines homöopolaren Charakters sehr gut in Methylenchlorid löslich ist. Das ^{19}F -NMR-Spektrum ist dem der freien Säure 1 sehr ähnlich, eine Kopplung der Fluoratome über das Quecksilberatom hinweg wird nicht beobachtet. Das Salz kann nur in dichten Teflonbehältern aufbewahrt werden, da es wegen seines Dampfdrucks Glas und Polyäthylen schnell angreift. Die Alkalisalze können immerhin in Polyäthylengefäßen aufbewahrt werden, in Glasgefäßen läßt sich nach kurzer Zeit Alkalihexafluorosilikat nachweisen.

Tab. ^{19}F -NMR-Spektren der Pentafluoro-orthoselenate
(56.4 MHz, CFCl_3 als äußerer Standard)

	$\delta_{\text{F}_{\text{ax}}}$ (ppm) ^{a)}	$\delta_{\text{F}_{\text{eq}}}$ (ppm)	$J_{\text{F}_{\text{ax}}-\text{F}_{\text{eq}}}$ (Hz)	$R = \frac{J_{\text{F}_{\text{ax}}-\text{F}_{\text{eq}}}}{\Delta\delta}$	$J_{\text{F}_{\text{ax}}-^{77}\text{Se}}$ (Hz)	$J_{\text{F}_{\text{eq}}-^{77}\text{Se}}$ (Hz)
$\text{NH}_4^+\text{SeOF}_5^-$ (Acetonitril)	-118.0	-77.5	224	0.099	1027	1197
$\text{Li}^+\text{SeOF}_5^-$ (Acetonitril)	-113.8	-76.2	230	0.108	? ^{b)}	? ^{b)}
$\text{Na}^+\text{SeOF}_5^-$ (Acetonitril)	-114.2	-74.2	224	0.104	1075	1195
$\text{K}^+\text{SeOF}_5^-$ (Acetonitril)	-121.1	-78.4	224	0.094	1041	1185
$\text{Rb}^+\text{SeOF}_5^-$ (Acetonitril)	-122.7	-79.5	224	0.093	1050	1185
$\text{Cs}^+\text{SeOF}_5^-$ (Acetonitril)	-124.6	-80.9	224	0.092	1060	1185
$\text{Hg}(\text{OSeF}_5)_2$ (Methylenchlorid)	-89.7	-75.5	230	0.287	1285	1295

^{a)} ax = axial, eq = äquatorial.

^{b)} Das Spektrum war zur Beobachtung der ^{77}Se -Satelliten zu schwach.

Herrn Dr. R. Geist danke ich für das Massenspektrum, den Farbenfabriken Bayer für die kostenlose Lieferung der Fluorsulfonsäure und Herrn Prof. Dr. W. Sundermeyer für seine Förderung dieser Arbeit.

⁵⁾ C. C. Addison, B. J. Hathaway und N. Logan, Proc. chem. Soc. [London] 1958, 51.

Beschreibung der Versuche

Die ^{19}F -NMR-Spektren wurden mit dem Gerät C-60 HL der Fa. Japan Electron Optics Lab. Co. Ltd. gemessen.

Quecksilber(II)-fluorid und die *Alkalifluoride* außer Rubidiumfluorid standen zur Verfügung. *Rubidiumfluorid* wurde durch Lösen von *Rubidiumchlorid* in wasserfreier *Fluorwasser-Fluorwasser* und Einengen der Lösung bei etwa 100° im Ölpumpenvakuum erhalten. Das Produkt enthielt noch Fluorwasserstoff. *Wasserfreie Selenensäure* wurde nach I. c.⁶⁾ erhalten.

Selenylfluorid (vgl. auch I. c.⁷⁾): Die Lösung von 145 g (1 Mol) *wasserfreier Selenensäure* wird mit etwa 1000 g (10 Mol) frisch dest. *Fluorsulfonsäure* unter einem Rückflußkühler bei langsam steigender Temperatur bis zum Siedepunkt der Fluorsulfonsäure erhitzt. Ab ca. 50° entwickelt sich ein Gas, das in einer mit Methanol/Trockeneis gekühlten Falle auskondensiert wird. Man erhält 140 g Kondensat, das aus fast reinem Selenylfluorid besteht und als solches gleich weiterverwertet werden kann. Tieftemperaturdestillation ergibt ca. 135 g (0.91 Mol) reines *Selenylfluorid*, Sdp. -9.5° , Ausb. 91%.

Pentafluor-orthoselenensäure (1)¹⁾: 78 g (1 Mol) *Kaliumhydrogenfluorid* werden unter Rühren in stark gekühlte *Fluorsulfonsäure* eingegeben (Vorsicht, starke Wärmeentwicklung!). 140 g (0.95 Mol) rohes *Selenylfluorid* werden ebenfalls in gekühlter *Fluorsulfonsäure* gelöst. Die Gesamtmenge der Fluorsulfonsäure soll wieder etwa 1000 g betragen. Beide Lösungen werden zusammengegeben. Der Reaktionskolben wird über einen Teflonschlauch direkt mit einer auf -78° gekühlten Falle verbunden, das Eindringen von Feuchtigkeit wird mit einer nachgeschalteten Kühlfalle verhindert. Das Reaktionsgemisch wird langsam erwärmt, wobei ab 60° Gasentwicklung einsetzt. Nimmt der ganze Teflonschlauch die Temperatur der siedenden Fluorsulfonsäure an (wegen der Aggressivität des Reaktionsgemisches ist die Temperatur nur von außen meßbar), so ist die Reaktion beendet. Das Destillat (200 g) erstarrt meist langsam, wenn nicht zu viel Fluorsulfonsäure mit übergegangen ist. Dann wird in einer Teflon-Destillationsapparatur (60 cm Kolonnenlänge, 12 mm Durchmesser, gefüllt mit 4 mm großen Teflonkugeln) langsam destilliert. Als erste Fraktion erhält man weitgehend reines Selenylfluorid (Sdp. -11° bis -8°). Sobald die Siedetemperatur über 0° steigt, beobachtet man in der auf -78° gekühlten Vorlage eine Zweiphasentrennung. Von dem Zeitpunkt an fängt man alles in einer Vorlage auf, der Siedepunkt steigt dabei nicht über 25° . Im Sumpf verbleibt nur die Fluorsulfonsäure. Das Hauptdestillat erstarrt langsam bei -78° , wobei sich reine Pentafluor-orthoselenensäure abscheidet. Im Vak. wird so lange abgezogen, bis der gesamte Rückstand kristallin geworden ist. Diese Menge wird wiederum in der Teflon-Destillationsapparatur destilliert, wobei nach einem Vorlauf (Sdp. -10° bis $+20^\circ$, ca. 20 g) die reine *Pentafluor-orthoselenensäure* (1) überdestilliert. Sdp. 44° , Schmp. 37° , Ausb. 40 g (21%).

HOSeF_5 (190.97) Ber. Se: F = 1.00 : 5.00

Gef. Se: F = 1.00 : 5.03

Ammonium-pentafluor-orthoselenat: In eine Lösung von 2 g reinem 1 in 20 ccm Trichlorfluormethan wird bei -30° unter Rühren trockenes *Ammoniak* eingeleitet. Man beobachtet eine Wärmeentwicklung und das Ausfallen eines gallertartigen Niederschlages. Wird kein Ammoniak mehr absorbiert, wird der Niederschlag abzentrifugiert und i. Ölpumpenvak. trockengesaugt. Man erhält die theoret. Menge des *Ammoniumsalzes* (2.15 g), das bereits

⁶⁾ Handbuch der präp. anorg. Chemie, Herausgeber: G. Brauer, 2. Aufl., Bd. 1, S. 390, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1960.

⁷⁾ A. Engelbrecht und B. Stoll, Z. anorg. Chem. **292**, 20 (1957).

sehr rein ist. Länger gestandenes und deshalb teilweise hydrolysiertes Salz kann durch Umfällungen, wie beim Kaliumsalz beschrieben, aufbereitet werden.

IR (Nujol): νNH_4^+ 3342, δNH_4^+ 1411, νSeO 898, νSeF 648, νSeF 435/cm.

H_4NOSeF_5 (208.0) Ber. H 1.46 N 6.78 Se 37.97 F 45.66
Gef. H 2.00 N 7.21 Se 37.50 F 45.70

Kalium-pentafluoro-orthoselenat: In ein 50-ccm-Teflonkölbchen werden 20 g der reinen *Säure I* oder eine entsprechend größere Menge einer unreineren Fraktion eingegeben und auf -78° abgekühlt. Dann gibt man schnell 2.9 g (0.05 Mol) *Kaliumfluorid* zu und schließt den Kolben an die beschriebene, jetzt aber auf 20 cm Länge verkürzte Teflonkolonne an. Nach kurzem Stehenlassen setzt eine heftige exotherme Reaktion ein, wobei sich das Kaliumfluorid vollständig in der schmelzenden Säure löst. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile abdestilliert, der gebildete Kristallkuchen wird i. Vak. trockengesaugt. An seinem Gewicht erkennt man die Vollständigkeit der Reaktion, ber. 11.45 g, gef. 10.5 g, entspr. 89% Umsatz. Die Lösung des rohen Salzes in wenig trockenem Acetonitril wird vom Unlöslichen filtriert und das Kaliumsalz durch Zugabe von viel Tetrachlorkohlenstoff gefällt. Filtrieren und Trocknen ergibt 9.0 g (78%) *Kalium-pentafluoro-orthoselenat* als farbloses, feinkristallines Pulver.

IR (Nujol): νSeO 921, νSeF 645, δSeF 432/cm.

KOSeF_5 (229.00) Ber. K 17.06 Se 34.50 F 41.50 Gef. K 16.11 Se 32.20 F 38.50

Die Hydrolyseempfindlichkeit des Kaliumsalzes und aller folgenden Salze lassen alle Analysenwerte etwas zu klein ausfallen, die relativen Werte geben dagegen ein besseres Bild:

Ber. K : Se : F = 1.00 : 1.00 : 5.00

Gef. K : Se : F = 1.00 : 0.99 : 4.91

Rubidium-pentafluoro-orthoselenat wird analog gewonnen wie das Kaliumsalz.

IR (Nujol): νSeO 922, νSeF 645, δSeF 435/cm.

RbOSeF_5 (275.42) Ber. Rb 31.02 Se 28.75 F 34.60 Gef. Rb 29.67 Se 26.80 F 32.80

Ber. Rb : Se : F = 1.00 : 1.00 : 5.00

Gef. Rb : Se : F = 1.00 : 0.97 : 5.03

Caesium-pentafluoro-orthoselenat, hergestellt wie das Kaliumsalz.

IR (Nujol): νSeO 922, νSeF 645, δSeF 434/cm.

CsOSeF_5 (322.86) Ber. Cs 41.08 Se 24.45 F 29.40 Gef. Cs 39.03 Se 23.60 F 27.70

Ber. Cs : Se : F = 1.00 : 1.00 : 5.00

Gef. Cs : Se : F = 1.00 : 0.995 : 4.91

Natrium-pentafluoro-orthoselenat: 4.2 g (0.1 Mol) *Natriumfluorid* werden, wie beim Kaliumsalz beschrieben, mit 30 g (0.15 Mol) sehr reiner *Säure I* behandelt. Das Gewicht des Natriumsalzes beträgt nach der Umsetzung 12 g, wobei ein Teil des Salzes noch Natriumhydrogenfluorid ist, so daß der Umsatz trotz langer Einwirkungsdauer nicht mehr als ca. 30% beträgt. Mit Acetonitril lassen sich etwa 4 g extrahieren, aus der Lösung flockt aber sofort ein Zersetzungsprodukt aus, die Zersetzung ist nach kurzer Zeit vollständig. Es gelang nur die Aufnahme des ^{19}F -NMR-Spektrums (s. Tab.).

Lithium-pentafluoro-orthoselenat: Herstellung aus *Lithiumfluorid* wie beschrieben, das Gewicht nimmt nur wenig zu. Extraktion mit Acetonitril ergibt ein sehr schwaches, aber charakteristisches ^{19}F -NMR-Spektrum.

Quecksilber-bis-(pentafluoro-orthoselenat): 50 g (0.21 Mol) wasserfreies *Quecksilberfluorid* werden zusammen mit 150 g (0.79 Mol) reiner *Pentafluoro-orthoselenensäure* in einen Teflon-

kolben gegeben, der mit Teflonstopfen verschlossen ist. Schütteln oder Umrühren begünstigt die Reaktion, eine Wärmetönung wird nicht beobachtet. Erhitzen unter Rückfluß beschleunigt die Reaktion nicht merklich. Die besten Umsetzungen wurden erzielt, wenn die Einwirkungs-dauer auf Tage oder Wochen ausgedehnt wurde. Abdestillieren der flüchtigen Teile liefert 100 g eines weißen Festkörpers. Sublimation bei $180^{\circ}/10^{-1}$ Torr ergibt 40–60 g (Ausb. 33–50%) *Quecksilber-bis-(pentafluoro-orthoselenat)* als schneeweiße millimeterlange Kristalle, die sich an der Luft sofort gelb, später braun färben (Hydrolyse) und schließlich zerfließen. Bei der Sublimation wird die Glasapparatur stark angegriffen. Im abgeschmolzenen Glasröhrchen schmilzt die Substanz bei $150-170^{\circ}$ unter vollständiger Zersetzung, was an dem Ausfallen eines unerschmelzbaren Festkörpers und starker Reaktion mit der Glaswand zu bemerken ist.

IR (Nujol): 820, 780, 740, 680, 430/cm. Alle Banden sind stark verbreitert.

HgO₂Se₂F₁₀ (580.57) Ber. Hg 34.55 Se 27.15 F 32.7 Gef. Hg 30.55 Se 24.00 F 29.3

Ber. Hg : Se : F = 1.00 : 2.00 : 10.00

Gef. Hg : Se : F = 1.00 : 2.00 : 9.89

Massenspektrum (70 eV): Hg(OSeF₃)₂⁺ 575–586 ME (0.6%), Hg(OSeF₃)(OSeF₄)⁺ und Hg(OSeF₅)(SeF₅)⁺ 556–567 (0.4%), Hg(OSeF₅)⁺ 385–395 (14%), HgOSeF₃⁺ 345–352 (4.2%), HgF₂⁺ 236–242 (7.9), HgF⁺ 217–223 (13.4%), Hg 198–204 (60%), SeOF₄⁺ 168 bis 174 (14.8%), SeOF₃⁺ 149–155 (100%), SeF₃⁺ 133–139 (78%), SeOF₂⁺ 130–136 (45.5%), SeF₂⁺ 114–120 (8.4%), SeOF⁺ 111–117 (49%), SeF⁺ 95–101 (18.1%), SeO⁺ 92–98 (17.5%), Se⁺ 76–82 (20.5%).

[103/72]