

DONATOR-AKZEPTORKOMPLEXE DES SELEN(VI)-OXIDS MIT PYRIDIN

J. TOUŽÍN und P. BAUER

*Institut für anorganische Chemie,
Purkyně-Universität, 611 37 Brno*

Eingegangen am 5. April 1974

Bei der Untersuchung der Reaktion des Selen(VI)-oxids mit Pyridin im Medium flüssigen Schwefeldioxids wurde mit Hilfe der Raman-Spektroskopie nachgewiesen, daß neben $C_5H_5N \cdot SeO_3$ in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der konduktometrischen Titration auch ein Addukt mit der Zusammensetzung $C_5H_5N \cdot Se_2O_6$ entsteht. Auf Grund der Ergebnisse wurde das Reaktionsschema der untersuchten Reaktion vorgeschlagen. Die mittels Schwingungsspektroskopie untersuchte Partialhydrolyse des $C_5H_5N \cdot Se_2O_6$ führte bei kontrolliertem Luftfeuchtigkeitszutritt vorerst zur Polymerisation des $C_5H_5N \cdot Se_2O_6$. Als Hydrolysenendprodukt ergab sich ein äquimolares Gemisch von Selensäure und Pyridiniumhydrogenselenat. Wie durch Untersuchung des thermischen Verhaltens von $C_5H_5 \cdot SeO_3$ festgestellt wurde, existiert diese Substanz in zwei kristallinen Modifikationen. Ihre gegenseitige Umbildung ist reversibel und ist bei Raumtemperatur nur in einer ihrer Formen stabil. Polymorphie des $C_5H_5N \cdot Se_2O_6$ wurde nicht beobachtet.

Die Additionsverbindung $C_5H_5N \cdot SeO_3$ ist mit Hilfe mehrerer Methoden¹⁻⁵ erhältlich. Auf Grund der Untersuchung der Infrarotspektren dieser Substanz wurde die Ansicht ausgesprochen, daß das Selen(VI)-oxid in ihr wie auch im Donator-Akzeptorkomplex mit Trimethylamin seine tetramere cyclische Struktur beibehält^{4,6}. Wie sich jedoch zeigte, beruht diese Ansicht auf einem Irrtum und beide Substanzen sind mit monomeren $D \cdot SeO_3$ -Molekülen ($D =$ Pyridin, Trimethylamin) gebildet⁷. Der Bildungsmechanismus dieser Substanzen wurde bisher nicht erläutert. Wie festgestellt wurde, sind die tetrameren Selen(VI)-oxidmoleküle in nichtwäßrigen Lösungen nicht im nachweisbaren Maß dissoziiert⁸ und ihre Reaktion mit organischen Basen kann daher mittels des einfachen Schemas



nicht erfaßt werden. Zur Erläuterung dieses Problems wurde von uns der Versuch gemacht, durch die Untersuchung der Schwingungsspektren des Produktes der Reaktion des Selen(VI)-oxids mit Pyridin in den Molverhältnissen 4 : 1, 4 : 3, 2 : 1 und 1 : 1 (bezogen auf die monomere SeO_3 -Einheit) einen Beitrag zu leisten.

EXPERIMENTELLER TEIL

Verwendete Chemikalien

Selen(VI)-oxid wurde durch Dehydratation von wasserfreier Selensäure mit Phosphor(V)-oxid hergestellt⁹ und mittels Vakuumsublimation gereinigt. *h*₅- und *d*₅-Pyridin wurden in der Siedehitze mit Selen(IV)-oxid von reduzierenden Beimengungen befreit, mit Hilfe von festem Kaliumhydroxid getrocknet und destilliert. Das verwendete Lösungsmittel wurde gereinigt und mittels herkömmlicher Methoden getrocknet.

Analytische Methoden

Selen wurde mittels Titration¹⁰, Pyridin photometrisch mit Hilfe des Zeiss-Spektrophotometers „Specord UV VIS“ bei 256 nm bestimmt. Die Schmelzpunkte wurden unterem Mikroskop in zugeschmolzenen Kapillaren ohne Korrektion bestimmt. Die Infrarotspektren wurden mit Hilfe des Zeiss-Apparats „UR 20“ in Nujolsuspension in Silberchloridküvetten gemessen. Die Ramanspektren wurden mit Hilfe des Apparats „Ramalog 3“ (Spex, Metuchen) gewonnen. Zur Anregung diente die Linie 488 nm des Ar⁺-Lasers (RCA, Lancaster) mit einer Leistung von ca. 100 mW. Die Proben wurden in Kapillarküvetten aus nichtfluoreszierendem Glas gefüllt und eingeschmolzen. Auf diese Weise konnten auch Lösungsspektren in flüssigem Schwefeldioxid bei Raumtemperatur aufgenommen werden. Die Reaktionen des Selen(VI)-oxids mit Pyridin in den erwähnten Molverhältnissen wurden in Apparaten vorgenommen, die das Einschmelzen von mäßig übersättigten Lösungen der Reaktionsgemische in Küvetten für die Messungen von Ramanspektren bei Raumtemperatur gestatteten. Die Spektren der aus der Lösung unter Kühlung kristallisierenden festen Substanzen wurden direkt im Medium flüssigen Schwefeldioxids aufgenommen, da ein Rücklösen sehr langsam erfolgte. Die gewonnenen Spektren waren mit denen der Substanzen, die präparativ isoliert und in Abwesenheit flüssigen Schwefeldioxids aufgenommen wurden, identisch. Das thermische Verhalten wurde mit Hilfe des Apparats „Derivatograph“ (Orion, Budapest) untersucht. Die Proben wurden zwischen zwei Schichten geblühten Siliciumoxids untergebracht, wobei die Messung in Trockenstickstoffatmosphäre durchgeführt wurde.

Herstellung von C₅H₅N.SeO₃ und C₅D₅N.SeO₃

Die Herstellung dieser Substanzen wurde mittels der in der Arbeit³ beschriebenen Methode vorgenommen. Ihr Nachteil beruht auf der leichten Reduktion des sechswertigen bis zum elementaren Selen während des Eindickens der C₅H₅N.SeO₃-Lösung, und zwar dann, wenn zur Reaktion Pyridin im Überschuß verwendet wurde. Kommt ein geringer Selen(VI)-oxidüberschuß zur Anwendung, droht diese Gefahr nicht, das im Produkt anwesende Addukt C₅H₅N.Se₂O₆ äußert sich jedoch im niedrigeren Schmelzpunkt des Präparats, der beim reinen C₅H₅N.SeO₃ 175°C beträgt. Aus dem Rohprodukt kann C₅H₅N.Se₂O₆ durch Waschen mit Diäthyläther beseitigt werden, mit der die Substanz unter Bildung von C₅H₅N.SeO₃ und von im Diäthyläther primär gutlöslichen Produkten, die auch durch direkte Reaktion von Selen(VI)-oxid mit Diäthyläther im Medium flüssigen Schwefeldioxids entstehen¹¹, reagiert, wobei deren Charakter bisher nicht zufriedenstellend erklärt wurde. Zur Rekrystallisation von C₅H₅N.SeO₃ kann flüssiges Schwefeldioxid oder Acetonitril herangezogen werden.

Für C₅H₅N.SeO₃ (206,1) berechnet: 38,39% C₅H₅N, 38,32% Se(VI); gefunden: 38,24% C₅H₅N, 38,32% Se(VI).

TABELLE I
Schwingungsspektren des $C_5H_5N \cdot SeO_3$ und der Produkte seiner Partialhydrolyse

	$C_5H_5N \cdot SeO_3$ Lösung in SO_2 RA	$C_5H_5N \cdot SeO_3$ (s) RA	Hydrolyse des $C_5H_5N \cdot SeO_3$		$C_5H_5N \cdot SeO_3$ (s) IR	Hydrolyse des $C_5H_5N \cdot SeO_3$		Zuordnung
			RA	IR		IR	IR	
			30"	120"	60"	180"		
—		35	—	—				δ Gitter τSeO_3 $\tau^* SeO_2$ $\tau^* SeO_3$
—		44	—	—				
—		61	—	—				
—		77	—	—				
—		136	136	—				$\rho' SeO_3, \rho' * SeO_3, \delta^* SeOSe$ $\omega Py, \omega * SeO_2$ $\rho Py, \rho SeO_3$ $\delta^* SeO_2, \rho^* SeO_2$ $\rho^* SeO_3, \delta^* OSeN$ $\nu SeN, \nu * SeN$ $\delta_s SeO_3$ $\nu 21$ $\delta_{as} SeO_3, \delta_s^* SeO_3$ $\delta_s' * SeO_3$ $\delta_{as}^* SeO_3$
—		170	170Sch	—				
—		195	—	—				
226	m p	{ 233	233	233				
		{ 249	251	250				
283	s dp	285	289	289				
—		—	307	309				
—		—	—	323				
—		—	359	361				
366	s X	{ 353Sch	375	376				
		{ 359	400	400	400b	m		
		{ 374	400	400	—	—		
		{ 398	407	409	—	—		
—		—	420	421	—	—		
—		—	—	431	—	—		
449	ss dp	450	450	451	453	m		
—		—	559	559	—	—		
—		—	612	613	—	—		
644	s dp	643	644	645	642	s		
662	s p	{ 663	663	{ 665	668	st		
—		667	667Sch	—	—	—		
—		—	?	?	—	—		
		—	—	—	680Sch	→	683	←
		—	—	—	454	455	455	$\nu 27$
		—	—	—	560	→	560	← $\nu_s^* SeOSe$
		—	—	—	612	→	614	PyH^+
		—	—	—	643Sch	—	645Sch	$\nu 26$
		—	—	—	668	—	{ 668	{ $\nu 3$
		—	—	—	—	—	{ 683	{ $\nu 12$
		—	—	—	—	—	—	$\nu_{as}^* SeOSe$

—	—	715 →	717	—	720	↑	720	$\nu^*\text{SeOH}$
—	—	{	{	—	760	↑	760	PyH^+
?	777	{	{	773	774	←	770Sch	ν_{20}, ν_{23}
—	—	835 →	835	—	839	↑	838	$\nu^*\text{SeO}_3$
—	—	848	847Sch	—	—	—	—	
858	ss	855	875b	864Sch	865Sch	—	880b	$\nu_{15}\text{SeO}_3$
875	ss	875	907Sch	878	879	→	905b	$\nu^*\text{SeO}_2, \nu_{as}\text{SeO}_3$
—	—	907Sch	905Sch	—	—	—	{	$\nu^*\text{SeO}_3, \nu_{as}\text{SeO}_2$
948Sch	ss	951	954	955b	953b	—	{	$\nu_{as}\text{SeO}_3, \nu_{24}$
967	s	966	965Sch	—	—	—	?	ν_{22}
?	—	992	995Sch	992Sch	?	—	?	
—	—	1014 →	1014	—	1015Sch	→	1015	PyH^+
1021	st	1020	1020	1020	1020	←	1020	ν_1
—	—	?	?	—	1037	—	1037Sch	PyH^+
1050	s	{	{	1050	1050	m	1050	ν_6
—	—	1051	1053	1059	1060	st	1060	ν_8
—	—	—	—	—	1076Sch	—	1076Sch	PyH^+
?	—	1100	1100	1100	1100	ss	1100	ν_{17}
—	—	1150Sch	ss	—	—	—	—	Σ
?	—	1160	s	1159	s	—	—	ν_{16}
—	—	—	—	1172	ss	—	—	Σ
1209	ss	1202	s	1209	ss	—	—	ν_5
1276	ss	1276	ss	1271	s	—	—	ν_{11}
—	—	—	—	1308	ss	—	—	Σ
?	—	1354	ss	1350	s	—	—	ν_{15}
—	—	{	{	1475	ss	—	—	ν_{18}
1490	ss	1480	ss	1480Sch	st	—	—	ν_9
1584	ss	1581	s	1578	ss	—	—	ν_{14}
1621	ss	1615	s	1613	m	—	—	ν_4

* Schwingung der Produkte der $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SeO}_3$ -Partialhydrolyse; $\text{PyH}^+ - \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$; Durch Pfeile wird die Intensitätsänderung der Banden mit fortschreitender Hydrolyse veranschaulicht. Intensität der Banden: ss sehr schwach, s schwach, m mittelstark, st stark, sst sehr stark, Sch Schulter, p polarisiertes Band, dp depolarisiertes Band, Σ harmonisches, bzw. Kombinationsband, ν Band, dessen Depolarisationsfaktor nicht mit hinreichender Präzision bestimmt werden konnte.

TABELLE II

Schwingungsspektren des $C_5D_5N \cdot SeO_3$ und der Produkte seiner Partialhydrolyse

$C_5D_5N \cdot SeO_3$ (s) RA	Hydrolyse des $C_5D_5N \cdot SeO_3$		$C_5D_5N \cdot SeO_3$ (s) IR	Hydrolyse des $C_5D_5N \cdot SeO_3$		Zuordnung	
	RA			IR			
	60"	180"		60"	180"		
129	m	—	—			} δ Gitter, τSeO_3 } $\tau^* SeO_2, \tau^* SeO_3$	
163	s	—	—				
225	st	225	226			$\rho' SeO_3, \rho^* SeO_3, \delta^* SeOSe$	
242	m	242	245			$\omega Py, \omega^* SeO_2$	
278	s	278	279			$\rho Py, \rho SeO_3$	
—		310	→ 310			$\rho^* SeO_2, \rho^* SeO_3$	
323Sch	ss	323	→ 323			$\nu 21, \delta^* SeO_2$	
351	s	351Sch	← 353Sch			$\nu SeN, \nu^* SeN$	
357	m	357	361			$\delta_s SeO_3$	
372	s	372	← 374			$\delta'_s SeO_3$	
		{383Sch	↘ }			$\delta'_{as} SeO_3$	
401	ss	{400	→ {400	400	m	400 400	$\delta'_s SeO_3$
414	ss	413	421	422	m	423 425	$\nu 27$
—		—	→ 430	—		? ?	$\delta'_{as} SeO_3$
498	ss	?	?	505Sch	ss	507 ← —	$\nu 26$
537	ss	?	?	536	st	536 537	$\nu 23$
—		557	→ 561b	←		568 → 568 ←	$\nu_s^* SeOSe$
—		588	→ 591	—		590 → 590	PyH^+
615	s	615	615	615	ss	615 615	$\nu 12$
634	s	634	→ 636	636	m	636 ← 632	$\nu 3$
—		657	→ 658	—		669 676Sch	$\nu_{as}^* SeOSe$
681	ss	683	689	681Sch	ss	680Sch 680Sch	$\nu 20$
—		713	→ 717	—		720 → 720	$\nu^* SeOH$
783	ss	780	780	780	ss	779 779	$\nu 22$
808	ss	?	?	811	ss	811 812	$\nu 25$
824	ss	829	→ 836	827	m	830 → 835Sch	$\nu 24, \nu_s^* SeO_3$
846	ss	849	851	846	m	846 846	$\nu 17$
875	sst	873	875	878	m	878 868	$\nu 16, \nu_s SeO_3$
—		{881Sch	{883	—	{	900Sch {910Sch	$\nu_s^* SeO_2, \nu_{as}^* SeO_3$
903Sch	ss	{	{	?	{	{	$\nu 6, \nu 8$
953	s	954	955	{957	sst	{955 {950b	$\nu_s' SeO_3, \nu_{as}^* SeO_3$
973	s	965	967Sch	{	{	{	$\nu_{as} SeO_3$
977	sst	978	978	979Sch	sst	980Sch 980	$\nu 1$
—		{1 013	{1 015	—		1 018 1 020	PyH^+
1 033	ss	{	{	1 033	s	1 033 1 032	$\nu 5, \nu 11$
—		—	—	1 098	ss	1 100 ← —	} Σ
1 152	ss	—	—	—		—	
—		—	—	1 218	ss	—	} Σ
1 275	ss	—	—	1 272	s	—	
—		—	—	1 316	s	—	Σ

TABELLE II
(Fortsetzung)

$C_5D_5N \cdot SeO_3$ (s) RA		Hydrolyse des $C_5D_5N \cdot SeO_3$ 60" RA 180"	$C_5D_5N \cdot SeO_3$ (s) IR		Hydrolyse des $C_5D_5N \cdot SeO_3$ 60" IR 180"	Zuordnung
1 342	ss		1 341	st		$\nu 9, \nu 18$
—			1 393Sch	ss		} Σ
—			1 412	ss		
1 548	ss		1 542	m		$\nu 14$
1 577	ss		1 572	m		$\nu 4$
—			1 590	ss		} Σ
1 623	ss		1 618	ss		
—			1 658	ss		

Bezeichnung der Bandenintensität siehe Tabelle I.

Herstellung von $C_5H_5N \cdot Se_2O_6$ und $C_5D_5N \cdot Se_2O_6$

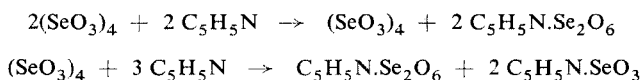
Der Lösung von 2,6 g (20,48 mmol) Selen(VI)-oxid in 150 ml flüssigem Schwefeldioxid wird bei der Temperatur von $-10^\circ C$ eine Lösung von 0,83 g (10,49 mmol) Pyridin in 50 ml desselben Lösungsmittels tropfenweise zugesetzt. Nach Eindicken des Reaktionsgemisches auf ein Volumen von ca. 40 ml und Abkühlen auf $-80^\circ C$ schieden sich weiße Kristalle einer extrem hygroskopischen Substanz aus, die unter dauerndem Kühlen filtriert, mit einer kleinen Menge flüssigen Schwefeldioxids gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet wurde. Sie wurde in einer 70,3%igen Ausbeute gewonnen, ihr Schmelzpunkt belief sich auf $90-92^\circ C$.

Der geringe Pyridinüberschuß bei der Herstellung dieser Substanz bietet die Gewähr, daß das gewonnene Präparat kein nichtumgesetztes Selen(VI)-oxid enthält. $C_5H_5N \cdot SeO_3$ ist in flüssigem Schwefeldioxid um das Vielfache besser löslich als $C_5H_5N \cdot Se_2O_6$ und bleibt auch nach stärkerem Eindicken und Kühlen des Reaktionsgemisches in Lösung.

Für $C_5H_5N \cdot Se_2O_6$ (333,0) berechnet: 23,75% C_5H_5N , 47,42% Se(VI); gefunden: 23,46% C_5H_5N , 47,53% Se(VI).

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Wie aus den bei der Untersuchung der Reaktion des Selen(VI)-oxids mit Pyridin im Medium von flüssigem Schwefeldioxid gewonnenen Ergebnissen hervorgeht, entsteht neben der bereits bekannten Additionsverbindung $C_5H_5N \cdot SeO_3$ in diesem System in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Leitfähigkeitstiteration³ auch der Donator-Akzeptorkomplex $C_5H_5N \cdot Se_2O_6$. Die Reaktionen in den Molverhältnissen 4 : 1 und 4 : 3 führten nicht zum Entstehen von Verbindungen mit anderem Komponentenmolverhältnis als 1 : 1 und 1 : 2. Sie können durch die Gleichungen



ausgedrückt werden.

Schwingungsspektren und Struktur des $C_5H_5N \cdot SeO_3$ und $C_5D_5N \cdot SeO_3$

Die Schwingungsspektren des $C_5H_5N \cdot SeO_3$ und des $C_5D_5N \cdot SeO_3$ können, wie aus den Tabellen I und II ersichtlich ist, unter der Voraussetzung interpretiert werden, daß sie von in die Punktgruppe der C_s -Symmetrie gehörenden monomeren Molekülen gebildet werden. In den unter vollkommenem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit aufgenommenen Spektren zeigen sich keine Banden, die den Valenzschwingungen der SeOSe-Brückenbindungen zugesprochen werden könnten, wodurch die Möglichkeit der Beibehaltung des tetrameren Se_4O_4 -Rings in den Donator-Akzeptorkomplexen des Selen(VI)-oxids mit organischen Basen vollkommen ausgeschlossen wird.

Von den 39 Fundamentalschwingungen des $C_5H_5N \cdot SeO_3$ -Moleküls gehören 27 zu den Schwingungen des Pyridinrings und die übrigen 12 zu der N- SeO_3 -Gruppe. In Abhängigkeit von der Orientierung des Pyridinrings mit Bezug auf die Molekülsymmetrieebene können zwei vollreduzierte Darstellungen geschrieben werden:

$$\Gamma_{C_5H_5N \cdot SeO_3} = 26A'^{P,\alpha} + 13A''^{P,\alpha} \quad (C_5H_5N \text{ liegt in } \sigma_h),$$

$$\Gamma'_{C_5H_5N \cdot SeO_3} = 22A'^{P,\alpha} + 17A''^{P,\alpha} \quad (C_5H_5N \text{ ist senkrecht zu } \sigma_h).$$

Die Entscheidung zwischen diesen Alternativen kann auf Grund der Polarisationsmessungen der Ramanlinien ermöglicht werden. Insofern die Molekülsymmetrieebene einen Pyridinring enthielte, würde ein Übergang in den A' -Typ erfolgen und im Ramanspektrum würden die Banden der Schwingungen des A_1 - und B_1 -Typs ($\nu_1 - \nu_{19}$) polarisiert, während im zweiten Fall in den A' -Typ die Schwingungen des A_1 - und B_2 -Typs ($\nu_1 - \nu_{10}$, $\nu_{23} - \nu_{27}$) übergingen. Von den zwölf Schwingungen der N- SeO_3 -Gruppe sind vier Valenz- [$2\nu_s SeO_3 (A')$, $\nu_{as} SeO_3 (A'')$ und $\nu SeN (A')$] und acht Deformationsschwingungen [$2\delta_s SeO_3 (A')$, $\delta_{as} SeO_3 (A'')$, $\varrho SeO_3 \cdot (A'')$, $\varrho' SeO_3 (A')$, $\tau SeO_3 (A'')$ und zwei Deformationen der CNSe-Winkel, die mit $\varrho Py (A'')$ und $\omega Py (A')$ bezeichnet sind].

Die Infrarotspektren des $C_5H_5N \cdot SeO_3$ im über 400 cm^{-1} liegenden Bereich wurden bereits in den Arbeiten^{6,7} interpretiert. Wir beschränken uns daher lediglich auf die Diskussion der aus den Ramaspektren gewonnenen Erkenntnisse.

Im Bereich der Valenzschwingungen der SeO-Vielfachbindungen zeigen sich im Ramanspektrum alle drei erwarteten Banden. Auf Grund ihrer Wellenzahlenwerte können für die Kraftkonstanten und die Ordnung dieser Bindungen folgende Werte festgestellt werden: $f_{SeO} = 6,80 \text{ mdyn/\AA}$, $f'_{SeO} = -0,02 \text{ mdyn/\AA}$ und $N_{SeO} = 1,78$. Unter der Voraussetzung, daß die Summe der Ordnungen der durch das Selenatom gebildeten Bindungen gleich sechs ist, kann aus der bekannten Ordnung der SeO-Bindungen für die Ordnung und die Kraftkonstante der SeN-Bindung die Werte $f_{SeN} = 2,2_2 \text{ mdyn/\AA}$ und $N_{SeN} = 0,6$, die allerdings nur als eine grobe Annäherung an den realen Molekülzustand zu werten sind, bestimmt werden. Die Abschätzung der Wellenzahl des der SeN-Valenzschwingung entsprechenden Bandes ist selbst bei

der Kenntnis dieser Werte schwierig, da die „aktive“ Masse des Stickstoffatoms bei der Schwingung nicht mit Sicherheit ermittelt werden kann. Dient zur Berechnung die tatsächliche Stickstoffatommasse, erhält man für die Wellenzahl der SeN-Valenzschwingung den Wert von ca. 563 cm^{-1} und zieht man an deren Stelle die Masse des gesamten Pyridinmoleküls in Betracht, erhält man den Wert von ca. 372 cm^{-1} . Der tatsächliche Wert der Wellenzahl der SeN-Valenzschwingung liegt wahrscheinlich im unteren Teil dieses Intervalls, also im Bereich, in dem sich auch die Deformationsschwingungen der SeO_3 -Gruppe äußern. Beide symmetrischen Deformationsschwingungen $\delta_s\text{SeO}_3$ gehören ebenso wie νSeN dem Symmetriety A' an, weshalb deren Schwingungskopplung erwartet werden kann. Mit Rücksicht auf die Polarität der SeN-Bindung ist es wahrscheinlich, daß das ihrer Valenzschwingung entsprechende Band im Ramanspektrum eine geringe Intensität aufweist und daher nicht besonders charakteristisch ist. Zu seiner Identifizierung wurde von uns der Versuch gemacht, den Vergleich der Ramanspektren von $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SeO}_3$ und $\text{C}_5\text{D}_5\text{N} \cdot \text{SeO}_3$ heranzuziehen. In den Spektren beider Derivate sollten im Bereich von $300\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ im ganzen fünf Banden in Erscheinung treten, von denen drei Scherendeformationsschwingungen der SeO_3 -Gruppe, eines der $\nu 21$ -Schwingung des Pyridinrings und eines der νSeN -Valenzschwingung angehören sollten. Im Ramanspektrum des d_5 -Derivates können tatsächlich alle fünf Banden beobachtet werden, während im Ramanspektrum des h_5 -Derivates nur drei klar gekennzeichnet sind, während das vierte nur geringfügig an die Bande mit dem Maximum bei 359 cm^{-1} als Schulter bei 353 cm^{-1} angedeutet ist. Wie sich aus dem Charakter dieses Bandes schließen läßt, weicht das Maximum des teilweise überdeckten Bandes vom Maximum des stärkeren Bandes nur geringfügig ab. Das fünfte erwartete Band ist vollkommen verdeckt und bezüglich seiner Lage kann ohne eingehende Analyse der Konturen der in diesem Bereich liegenden Banden nicht entschieden werden.

Die Bandenlage und -intensität der Scherendeformationsschwingungen der SeO_3 -Gruppe stimmen mit den Erwartungen überein. Das schwache Band im $\text{C}_5\text{D}_5\text{N} \cdot \text{SeO}_3$ -Spektrum bei 323 cm^{-1} entspricht offensichtlich der Schwingung $\nu 21$ des Pyridinrings, das sich im $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ -Spektrum bei 329 cm^{-1} zeigt. Das verbleibende Band bei 351 cm^{-1} muß demnach der Valenzschwingung der SeN-Bindung entsprechen. Für das h_5 -Derivat sollte bei der Erwägung, daß die Aktivmasse des Stickstoffatoms bei der Schwingung praktisch der Molekülmasse gleich ist, gelten, daß das SeN-Schwingungsband im Intervall von $351\text{--}373\text{ cm}^{-1}$ liegt. Auf Grund dieser Erwägung kann das oben besprochene, teilweise überdeckte Band berechtigt der SeN-Valenzschwingung im $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SeO}_3$ zugesprochen werden. Unter der Voraussetzung, daß sich sein Scheitelpunkt bei 358 cm^{-1} befindet, ist das isotopische Verhältnis gleich 1,02; dies steht also in guter Übereinstimmung mit den Erwartungen. Das $\nu 21$ -Schwingungsband des Pyridinrings, das im $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ -Spektrum bei 379 cm^{-1} liegt, ist zufolge seiner geringen Intensität vom bei 374 cm^{-1} liegenden Band offensichtlich vollkommen verdeckt.

Im Intervall von $200-300\text{ cm}^{-1}$ befinden sich in beiden Spektren drei Banden, die ρ und $\rho'\text{SeO}_3$, und zwei Deformationsschwingungen der Winkel ϑ , $\text{CNSe-}\rho$ und $\omega\text{-Py}$ zugesprochen werden können. Auch wenn hinsichtlich der Bandenlage der zwei zuletzt genannten Schwingungen irgendeine Information fehlt, kann auf Grund der Polarisationsmessungen die in den Tabellen I und II angeführte Zuordnung als stichhaltig angenommen werden. Die beim Lösen des $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SeO}_3$ im flüssigen Schwefeldioxid im Spektrum des festen Komplexes um 240 cm^{-1} befindlichen zwei intensiven Banden fließen in ein starkpolarisiertes, beiden Schwingungen vom Typ $\text{A}'\text{-}\rho'\text{SeO}_3$ und ωPy angehörendes Band zusammen. Das Band bei ca. 280 cm^{-1} ist im Lösungsspektrum depolarisiert; es erhält offensichtlich von beiden Schwingungen des Typs $\text{A}''\text{-}\rho\text{SeO}_3$ und ρPy einen Beitrag. Diese Interpretation wird durch die Tatsache unterstützt, daß beim Übergang vom $h_5\text{-}$ in das $d_5\text{-}$ Derivat ein mäßiges Absinken der Wellenzahlen aller drei Banden beobachtet werden kann; dieser Umstand kann als Reflex der Teilnahme des Pyridinrings an den in diese Banden beitragenden Schwingungen aufgefaßt werden. Zwischen die Paare der genannten, in den gleichen Symmetriotyp gehörenden Schwingungen erfolgt Schwingungskopplung, die sich beim Übergang vom $h_5\text{-}$ in das $d_5\text{-}$ Derivat in den Spektren der festen Komplexe durch geringe Verschiebung beider, dem $\rho'\text{SeO}_3$ und ωPy angehörenden Banden in der Richtung nach den niedrigeren Wellenzahlen hin äußern. Torsionsschwingung der $\text{SeO}_3\text{-}$ Gruppe zeigt sich im unter 200 cm^{-1} liegenden Bereich und ihre Lage konnte bisher mit Rücksicht auf die erhebliche Halbwertsbreite der Rayleigh-Linie aus dem Spektrum der $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SeO}_3\text{-}$ Lösung nicht ermittelt werden.

Die Interpretation der den Pyridin-Fundamentalschwingungen entsprechenden Banden wurde auf Grund des Vergleichs mit der in der Literatur angeführten Zuordnung der Spektren des $h_5\text{-}$ und $d_5\text{-}$ Pyridins¹²⁻¹⁴ durchgeführt. Beim $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SeO}_3$ steht sie bis auf zwei Ausnahmen mit der bereits früher gegebenen Interpretation des Infrarotspektrums dieser Substanzen in Übereinstimmung⁷. Auf Grund der Polarisationsmessungen mußte die Bandeninterpretation im Bereich um 650 cm^{-1} geändert werden. Das bei 644 cm^{-1} liegende Band ist im Spektrum der $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SeO}_3\text{-}$ Lösung depolarisiert und gehört daher der ν_{26} -Schwingung des Pyridinringes an, während das Band bei 662 cm^{-1} , das sich im Ramanspektrum des festen $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SeO}_3$ in zwei Komponenten spaltet, polarisiert ist und damit den $\nu_3\text{-}$ und ν_{12} -Schwingungen entspricht. Den $\nu_5\text{-}$ und ν_{11} -Schwingungen des Pyridinrings wird in der Arbeit⁷ ein einziges Band bei 1209 cm^{-1} zugeschrieben, während das zweite, in diesem Bereich bei 1279 cm^{-1} liegende als Kombinationsband bezeichnet wird. Da sich dieses Band sowohl im Infrarot- als auch im Ramanspektrum des $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SeO}_3$ findet, wurde es von uns auf Grund des Vergleichs mit den Spektren einiger Pyridinkomplexe¹⁵ der $\nu_5\text{-}$ und das Band bei 1209 cm^{-1} der ν_{11} -Schwingung zugeordnet. Die Polarisationsmessungen brachten auch eine eindeutige Entscheidung hinsichtlich der Orientierung des Pyridinmoleküls im $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SeO}_3$ und $\text{C}_5\text{D}_5\text{N} \cdot \text{SeO}$. Wie aus den Tabellen I und II ersichtlich ist, gehen in den vollsymmetrischen $\text{A}'\text{-}$ Typ die

Pyridinschwingungen über, die im freien Molekül zu A₁- und B₁-Typen der C_{2v}-Punktgruppe (also ν₁–ν₁₉-Schwingungen) gehören. Die Molekülsymmetrieebene koinzidiert also mit der Ebene des Pyridinrings.

Untersuchung der C₅H₅N · SeO₃- und C₅D₅N · SeO₃-Hydrolyse

Durch die Untersuchung der Hydrolyse beider Derivate bei kontrolliertem Luftfeuchtigkeitszutritt wurde der Schluß von Kurze und Paetzold⁷ bestätigt, daß bereits geringfügige Feuchtigkeitsspuren Anlaß zur Polymerisation der C₅H₅N · SeO₃-Einheiten nach der Gleichung



geben. In den Schwingungsspektren der teilweise hydrolysierten Produkte zeigen sich den SeOSe-Brückenvalenzschwingungen entsprechende Banden, deren Intensität im Hydrolysenverlauf bestimmte Maximalwerte erreicht und dann zufolge der Hydrolyse dieser Bindungen durch weitere Wassermoleküle wieder sinkt. Das Band der symmetrischen Valenzschwingung der SeOSe-Bindungen findet sich bei 560 cm⁻¹ und das Band der antisymmetrischen Valenzschwingung bei 680 cm⁻¹. Beide Banden zeigen diffusen Charakter, der darauf hindeutet, daß es sich bei den Polymerisationsprodukten um oligomere Moleküle, wahrscheinlich mit veränderlicher Kettenlänge, handelt. Bereits nach relativ kurzer Luftfeuchtigkeitsexposition können in den Spektren bei 720 und 1260 cm⁻¹ Valenz- und Deformationsschwingungen der SeOH-Gruppe, deren Intensität mit steigender Hydrolyse monoton wächst, identifiziert werden. Als Endprodukt wird Pyridiniumhydrogenselenat (C₅H₅NH)HSeO₄ gewonnen.

In den Spektren zeigen sich auch vom Entstehen von C₅H₅NH⁺-Kationen zeugende wahrnehmbare Veränderungen. Diesem Ion können beispielsweise die Banden bei 612, 760, 1015, 1037 und 1076 cm⁻¹ in den Spektren des teilweise hydrolysierten C₅H₅N · SeO₃ zugesprochen werden. Sie können auch auf Grund der wachsenden Intensität im Hydrolysenverlauf identifiziert werden. Die Banden bei 612 und 760 cm⁻¹ erweisen sich als gleichempfindliche Indices der Partialhydrolyse des Präparats wie die Banden der Valenzschwingungen der SeOSe-Bindungen.

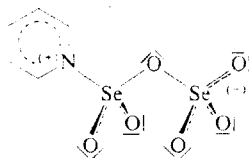


ABB. 1

Struktur des C₅H₅N · Se₂O₆

TABELLE III
Schwingungsspektren des $C_5H_5N \cdot Se_2O_6$ und der Produkte seiner Partialhydrolyse

RA	$C_5H_5N \cdot Se_2O_6$ Lösung in SO_2	Hydrolyse des $C_5H_5N \cdot Se_2O_6$				IR	Zuordnung
		RA	2"	15"	2"		
		42Sch s	—	—	—	—	δ Gitter $rSeO_3$ r^*SeO_3 r^*SeO_2 $rSeO_2N$ $rSeN$ ρ^*SeO_3 $\rho SeO_3, \delta SeOSe, \delta^*SeOSe$ $\rho' SeO_2N, \omega Py, \omega^*SeO_2$ $\rho SeO_3, \rho SeO_2N, \rho Py$ $\delta_5 OSeN, \rho^*SeO_3, \delta^*OSeN$ $\delta SeO_2, \delta^*SeO_2, \rho^*SeO_2$ $\delta_{as} OSeN$ $\delta_5 SeO_3, \nu SeN, \nu^*SeN$ $\nu_{21}, \delta_3^*SeO_3$ $\delta_{as}^*SeO_3$ $\delta_5^*SeO_3$ $\delta_{as}^*SeO_3$ ν_{27} $\nu_{as} SeOSe$ ν_5^*SeOSe
225	m p	80 m	—	219 →	—	—	
243	m p	102 m	229	232	—	—	
284	ss dp	131 st	259	262Sch	—	—	
314	ss p	166 ss	285Sch	295	—	—	
329	s p	193 m	309Sch s	315Sch →	—	—	
		198Sch m	319 m	323 →	—	—	
		—	345 m	338Sch	—	—	
		—	360 m	355 ←	—	—	
366b	s X	373 s	373 s	376	—	—	
—		388Sch ss	382	—	—	—	
—		—	398	400	403 s	403	
—		—	—	427	420Sch s	420b	
445	ss dp	449 ss	450 ←	—	453 m	450 ←	
?		495 s	498 ←	503Sch	506 m	510Sch ←	
—		—	512 →	510 ←	555b s	555 ←	
—		—	529	529	—	—	
—		—	553 →	552 ←	—	—	
—		—	610 →	614	615Sch s	613	
641	ss dp	640 m	639	640	645Sch st	650Sch	
660	s p	—	—	—	—	—	
		—	—	—	—	—	

669	s	p	671	m	669	→	{670 ←	670b	sst	670Sch	v3, v12
—	—	—	—	—	—	—	—	—	→	680b ←	v _{as} [*] SeOSe
743b	s	p	722	m	713	—	750b	740b	←	730Sch	v _s SeOSe
—	—	—	780	ss	781	—	—	—	→	752	v [*] SeOH
875	st	p	—	—	873	870Sch	883	880	st	880b	v _s [*] SeO ₃ , v _s SeO ₃ ^a
885	sst	p	885	sst	885	—	—	?	—	?	v _s SeO ₃ , v25
—	—	—	—	—	902	{910Sch	—	?	—	?	v _s [*] SeO ₂
—	—	—	—	—	911	940	950Sch	940Sch	sst	940b	v _{as} [*] SeO ₃
939	m	p	938	sst	939	970Sch	—	960b	sst	{975b	v _s SeO ₂
950	m	p	960	s	952	980	—	980Sch	sst	980Sch	v _s SeO ₃ , v24
{963Schb	ss	X	971Sch	ss	970Sch	—	—	{	—	—	v _{as} SeO ₃ , v _{as} [*] SeO ₂
—	—	—	985	s	975	1 000	—	980Sch	sst	—	v _{as} SeO ₂ , v22
—	—	—	—	—	1 000	—	—	—	—	—	PyH ⁺
1 021	—	—	1 022	sst	1 018	1 020	1 020	1 020	sst	1 000	v1
{1 049	ss	p	1 050	s	1 048	?	?	1 049	st	{	v6
?	?	?	1 060Sch	ss	1 059Sch	→	1 066	1 060	st	{1 060	v8, PyH ⁺
—	—	—	1 110	ss	—	—	—	1 100	ss	?	v17
—	—	—	—	—	—	—	—	1 160	ss	{	Σ
?	?	?	1 175	ss	—	—	—	1 172	s	{1 170	v16
1 208	ss	p	1 209	s	—	—	—	1 208	s	1 210	v5
—	—	—	—	—	—	—	—	1 250b	ss	→	δ [*] SeOH
?	?	?	1 284	ss	—	—	—	1 273	s	?	v11
?	?	?	1 349	ss	—	—	—	1 350	s	1 345	v15
—	—	—	—	—	—	—	—	1 425	ss	1 425Sch	Σ
?	?	?	1 469	ss	—	—	—	?	—	?	v18
1 489	ss	p	1 487	ss	—	—	—	1 490	m	1 490	v9
—	—	—	—	—	—	—	—	1 542	m	1 545	PyH ⁺
1 580	ss	p	1 578	ss	—	—	—	1 578Sch	ss	1 580Sch	v14
1 618	ss	p	1 621	ss	—	—	—	1 612	st	1 620	v4
—	—	—	—	—	—	—	—	1 641	s	1 642	{
—	—	—	—	—	—	—	—	1 687	ss	1 680	Σ

^a Gehört zu C₅H₅N · SeO₃; Bezeichnung der Bandenintensität siehe Tabelle I.

TABELLE IV

Schwingungsspektren des $C_5D_5N \cdot Se_2O_6$ und der Produkte seiner Partialhydrolyse

$C_5D_5N \cdot Se_2O_6$ (s)	Hydrolyse des $C_5D_5N \cdot Se_2O_6$						Zuordnung
	RA	2"	RA	15"	2"	IR	
73 st							} δ Gitter $\tau SeO_3, \tau^* SeO_3$ $\tau SeO_2 N$ τSeO_2 τSeN $\varrho' SeO_3, \varrho^* SeO_3, \delta SeOSe, \delta^* SeOSe$ $\varrho' SeO_2 N, \omega Py, \omega^* SeO_2$ } ϱPy } $\varrho SeO_3, \varrho SeO_2 N$ $\delta_s OSeN, \delta_s^* OSeN, \varrho^* SeO_3$ δSeO_2 $\delta^* SeO_2, \nu 21$ } $\delta_{as} OSeN$ } $\delta_{as}^* OSeN$ $\delta_s SeO_3, \nu SeN, \nu^* SeN$ $\delta_s' SeO_3$ } $\delta_{as} SeO_3$ } $\delta_s^* SeO_3$ $\nu 27$ $\delta_{as} SeO_3$ $\nu_{as} SeOSe, \nu 26$ $\nu 23$ $\nu_s^* SeOSe$ PyH^+ $\nu 12$ $\nu 3$ } $\nu 20$ } $\nu_{as}^* SeOSe$ $\nu_s SeOSe$ $\nu 22, \nu^* SeOH$ $\nu 25$ $\nu 24, \nu_s^* SeO_3$ $\nu 17$ $\nu 8, \nu 16, \nu_s SeO_3$ $\nu 6, \nu_{as}^* SeO_3, \nu_s^* SeO_2$ $\nu_s SeO_2$ } $PyH^+, \nu_{as}^* SeO_2$ } $\nu 1, \nu_s^* SeO_3, \nu_{as} SeO_3$
97 m							
128 m							
172 s							
198 m	199		200Sch				
228 m	230		227				
250 st	255		255				
} 278 ss	273		278				
	284						
—	310Sch	→	312Sch				
312 s	317		318				
324 ss	328	→	329				
} 343 ss	341Sch						
	347		347				
359 s	361	←	360Sch				
369 ss	374		373Sch				
383 ss	381Sch		382Sch				
—	398		397Sch	400	m	400	
420 ss	421	←	428	422	s	← 422	
—	—	→	463	?		?	
496 ss	498		495	503	m	← 505Sch	
?	?		?	535	st	535	
—	563	→	562	← 560Sch	ss	→ 560	
—	592		592	587	ss	→ 587	
614 s	615		615	616Sch	s	615Sch	
641 s	645	←	645	638	st	← 640Sch	
667 ss	678		680	660	m	} $\nu 20$	
—	700Sch	→	703	675Sch	m		→ { 680
708 s	713	←	710	730	sst	← 730	
784 ss	787	→	785	?		→ 760Sch	
813 ss	?		?	812	ss	← ?	
833 ss	835		830	830	m	835	
848 ss	850		849	848	m	850Sch	
885 sst	885		886	880	st	880	
915 ss	910Sch	→	912	?		?	
938 sst	937	←	940	940	sst	945	
—	950	→	951	961	sst	} $PyH^+, \nu_{as}^* SeO_2$	
978 st	977		979	973	sst		{ 973

TABELLE IV
(Fortsetzung)

C ₅ D ₅ N. · Se ₂ O ₆ (s)	Hydrolyse des C ₅ D ₅ N · Se ₂ O ₆						Zuordnung
	RA	2"	RA	15"	2"	IR	
—	—	→ 1 000	1 025	1 020	sst	1 000	$\left. \begin{array}{l} \nu_{as} \text{SeO}_2 \\ \text{PyH}^+ \\ \nu 5, \nu 11 \end{array} \right\} \Sigma$
—	1 015	→ 1 020					
1 025 m	1 028	1 035					
1 047 ss	—	—	—	—	—	—	$\left. \begin{array}{l} \delta^* \text{SeOH} \\ \nu 15 \\ \Sigma \end{array} \right\}$
1 066 ss	1 068	1 068	—	—	—	—	
—	—	—	1 227	ss	→ 1 230	—	$\left. \begin{array}{l} \nu 9 \\ \nu 18 \\ \nu 14 \end{array} \right\}$
1 268 ss	—	—	1 272	ss	1 272	—	
—	—	—	1 313	s	1 315	—	$\left. \begin{array}{l} \nu 9 \\ \nu 18 \end{array} \right\}$
1 334 ss	—	—	1 346	sst	1 351	—	
1 353 ss	—	—				—	—
1 542 ss	—	—	1 544	s	1 555Sch	—	$\left. \begin{array}{l} \nu 4 \\ \nu 4 \end{array} \right\}$
1 563 ss	—	—	1 572	m	← 1 580Sch	—	
—	—	—	1 593	s	→ 1 594	—	PyH ⁺

Bezeichnung der Bandenintensität siehe Tabelle I.

Schwingungsspektren und Struktur des C₅H₅N · Se₂O₆ und C₅D₅N · Se₂O₆

Ähnlich wie das C₅H₅N · SeO₃ gehört auch das Neunzehnatommolekül C₅H₅N · Se₂O₆ in die C_s-Punktgruppe. Das Modell seiner Struktur ist in Abb. 1 angeführt. In Abhängigkeit von der Orientierung des Pyridinringes können für die untersuchten Moleküle folgende zwei vollreduzierten Darstellungen geschrieben werden:

$$\Gamma_{\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Se}_2\text{O}_6} = 33A'^{P,\alpha} + 18A''^{P,\alpha} \quad (\text{C}_5\text{H}_5\text{N liegt in } \sigma_h)$$

$$\Gamma_{\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Se}_2\text{O}_6} = 29A'^{P,\alpha} + 22A''^{P,\alpha} \quad (\text{C}_5\text{H}_5\text{N ist senkrecht zu } \sigma_h).$$

Von den 24 Schwingungen der N-Se₂O₆ - Gruppe sind acht Valenzschwingungen [2ν_sSeO₃(A'), ν_{as}SeO₃(A''), 2νSeOSe(A'), ν_sSeO₂(A'), ν_{as}SeO₂(A'') und νSeN(A'')] und 16 Deformationsschwingungen [2δ_sSeO₃(A'), δ_{as}SeO₃(A''), ρSeO₃(A''), ρ'SeO₃(A'), τSeO₃(A''), δSeO₂(A'), δSeOSe(A'), δ_sNSeO(A'), δ_{as}NSeO(A''), ρSeO₂N(A''), ρ'SeO₂N(A'), τSeO₂N(A''), τSeN(A''), ρPy(A'') und ωPy(A'')]. Die weiter diskutierte Interpretierung der in den Tabellen III und IV angeführten C₅H₅N · Se₂O₆- und C₅D₅N-Se₂O₆-Schwingungsspektren beruht vor allem auf den aus den Ramanspektren gewonnenen Ergebnissen. Die Infrarotspektren waren trotz aller Bemühungen, die

Luftfeuchtigkeit bei der Probeherstellung für die Messung auszuschließen, durch die Gegenwart von Partialhydrolysenprodukten stets verzeichnet.

Im Ramanspektrum des festen $C_5H_5N \cdot Se_2O_6$ können im Bereich der SeO-Valenzbindungen alle fünf vorausgesetzten Banden beobachtet werden. Drei von ihnen, die den Valenzschwingungen der SeO_3 -Gruppen entsprechen, können leicht auf Grund der Voraussetzung identifiziert werden, da sie sich weder durch die Lage noch durch die Intensität von den analogen Banden im $C_5H_5N \cdot SeO_3$ -Spektrum besonders unterscheiden. Die Verschiebung beträgt tatsächlich nur fünf bis zehn cm^{-1} in der Richtung zu den höheren Wellenzahlen hin und das Intensitätsverhältnis bleibt praktisch gewahrt. Die den Valenzschwingungen in der SeO_2 -Gruppe entsprechenden Banden liegen bei etwas höheren Wellenzahlenwerten, ein Umstand, der mit der Verteilung beider vom Selenatom gebildeten π -Bindungen in nur zwei σ -Bindungen in Übereinstimmung steht. Im Ramanspektrum des $C_5D_5N \cdot Se_2O_6$ können lediglich symmetrische Valenzschwingungen beider Gruppen beobachtet werden. Die antisymmetrischen Valenzschwingungen sind zufolge der Verschiebung des intensiven Schwingungsbandes eines Pyridinringes von $1022\ cm^{-1}$ im $C_5H_5N \cdot Se_2O_6$ -Spektrum nach $978\ cm^{-1}$ im $C_5D_5N \cdot SeO_6$ -Spektrum überdeckt. Für die Kraftkonstanten und die Ordnung der SeO-Bindungen im $C_5H_5N \cdot Se_2O_6$ können folgende Werte bestimmt werden:

$$f_{SeO_3} = 6,92\ \text{mdyn/\AA}, \quad f'_{SeO_3} = 0,00\ \text{mdyn/\AA}, \quad N_{SeO_3} = 1,81,$$

$$f_{SeO_2} = 7,39\ \text{mdyn/\AA}, \quad f'_{SeO_2} = 0,19\ \text{mdyn/\AA}, \quad N_{SeO_2} = 1,93.$$

Die Ordnung der SeO-Bindung in der SeO_3 -Gruppe ist etwas höher als der $C_5H_5N \cdot SeO_3$ entsprechende Wert und die gleiche Größe in der SeO_2 -Gruppe ist niedrigerer als die theoretisch vorausgesetzte (2,00). Daraus kann geschlossen werden, daß durch Vermittlung der SeOSe-Brückenbindung teilweiser Ausgleich der π -Elektronendichte an allen SeO-Bindungen erfolgt.

Die Valenzschwingungen der SeOSe-Brückenbindungen im Ramanspektrum zeigen sich bei 495 und $722\ cm^{-1}$. Wiewohl in der in betrachtgezogenen \bar{C}_s -Punktgruppe diese beiden Schwingungen zum vollsymmetrischen A' -Typ gehören (beide Bindungen liegen in der Molekülsymmetrieebene), erweist sich das Verhältnis ihrer Intensität als etwas unerwartet. Das Band der hinsichtlich der Operationen der C_{2v} -Punktgruppe das die Lokalsymmetrie der Brücke repräsentiert, sollte im Ramanspektrum intensiver sein und bei niedrigeren Wellenzahlenwerten als das weniger intensive Band der antisymmetrischen Schwingung liegen. Deutlich intensiver ist jedoch das Band mit der Wellenzahl $722\ cm^{-1}$, das wir daher der symmetrischen Schwingung und das schwächere Band bei $495\ cm^{-1}$ der antisymmetrischen Brückenvalenzschwingung zuschreiben.

Beim Lösen von $C_5H_5N \cdot Se_2O_6$ im flüssigen Schwefeldioxid erfolgte seine teilweise Dissoziation zu $C_5H_5N \cdot SeO_3$ und Selen(VI)-oxid. Im Lösungsspektrum können im Bereich der symmetrischen Valenzschwingungen der SeO-Mehrfachbindungen in der SeO_3 -Gruppe zwei Banden bei 875 und 885 cm^{-1} beobachtet werden. Das erste gehört zu $\nu_s SeO_3$ in $C_5H_5N \cdot SeO_3$, das zweite zur gleichen Schwingung in $C_5H_5N \cdot Se_2O_6$. Im Bereich von $640-670\text{ cm}^{-1}$ finden sich anstelle der erwarteten zwei mittelintensiven Banden drei, von denen das Band bei 660 cm^{-1} zu den ν_3 - und ν_{12} -Schwingungen des Pyridinrings in $C_5H_5N \cdot SeO_3$ gehört, während das analoge Band für $C_5H_5N \cdot Se_2O_6$ sich bei 669 cm^{-1} befindet.

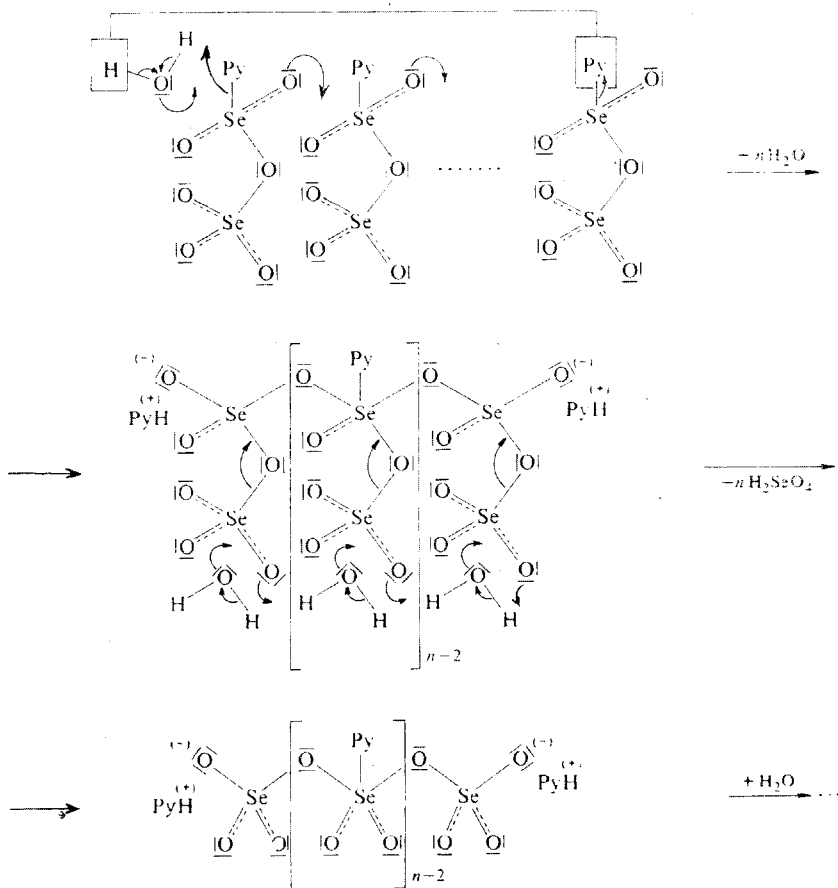


ABB. 2

Schema der $C_5H_5N \cdot Se_2O_6$ -Hydrolyse

Der Vergleich der Schwingungsspektren von $C_5H_5N \cdot SeO_3$ und $C_5H_5N \cdot Se_2O_6$ führt zum Schluß, daß der Ladungsübertrag und damit auch die Stärke der Donator-Akzeptorinteraktion in $C_5H_5N \cdot Se_2O_6$ geringfügig größer ist als in $C_5H_5N \cdot SeO_3$. Wie daraus geschlossen werden kann, ist die Lage des zur Valenzschwingung der SeN-Bindung gehörenden Bandes in beiden Spektren ungefähr gleich. Seine Identifizierung ist jedoch im $C_5H_5N \cdot Se_2O_6$ -Spektrum noch schwieriger als beim $C_5H_5N \cdot SeO_3$, da sich im Bereich von $300-400\text{ cm}^{-1}$ neben $2\delta_s SeO_3$, $\delta_{as} SeO_3$, ν_{21} und ν_{SeN} noch die Schwingungen $\delta_s OSeN$, $\delta_{as} OSeN$ und δSeO_2 äußern. Die in den Tabellen III und IV angeführte Zuordnung der Banden in diesem Bereich muß als lediglich informativ angesehen werden, da auch die $C_5D_5N \cdot Se_2O_6$ -Spektren keine hinreichenden Informationen brachten. Wie die aus den bei der $C_5H_5N \cdot Se_2O_6$ -Lösung durchgeführten Polarisationsmessungen im flüssigen Schwefeldioxid hervorging, ist die Orientierung des Pyridinringes erwartungsgemäß die gleiche wie beim $C_5H_5N \cdot SeO_3$.

Untersuchung der $C_5H_5N \cdot Se_2O_6$ - und $C_5D_5N \cdot Se_2O_6$ -Hydrolyse

Wie die Untersuchung der Schwingungsspektren der partiell hydrolysierten Proben von $C_5H_5N \cdot Se_2O_6$ und $C_5D_5N \cdot Se_2O_6$ zeigte, führt die sehr kurze Exposition mit Luftfeuchtigkeit zur Polymerisation, deren Verlauf etwas komplizierter, in den Hauptzügen jedoch der $C_5H_5N \cdot SeO_3$ -Polymerisation ähnlich ist. Für den Verlauf der hydrolytischen Reaktion kann das in Abb. 2 angeführte Schema vorgeschlagen wer-

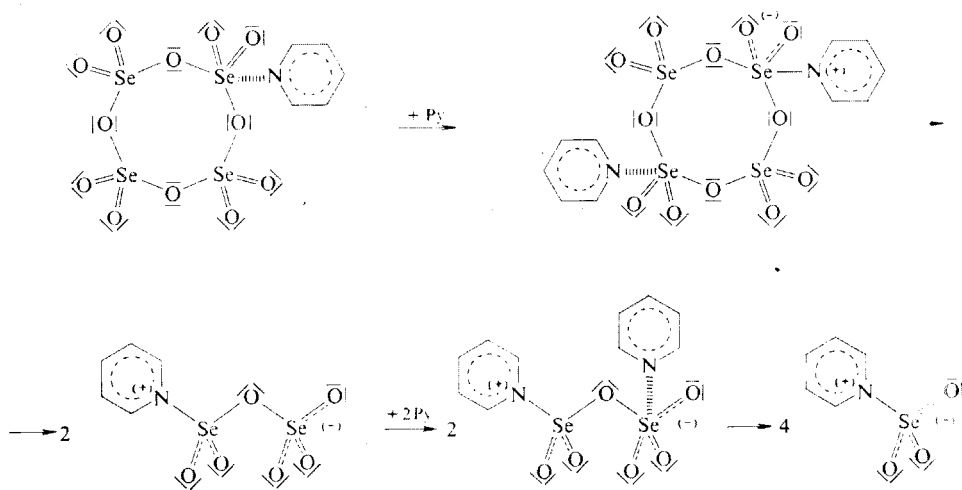


ABB. 3

Schema der Reaktion des Selen(VI)-oxids mit Pyridin

den. Zuzolge der Lokalisierung der negativen Ladung an den SeO_3 -Endgruppen ist es wahrscheinlich, daß nukleophile Attaken des Wassermoleküls vorrangig am Selenatom in den SeO_2 -Gruppen erfolgen. Als zweite Hydrolysenphase zeigt sich das Entstehen der Selsäure und des Pyridiniumhydrogenselenats im Molverhältnis 1 : 1. Es werden augenscheinlich vorerst die SeO_3 -Seitengruppen unter Abspalten der Selsäure angefallen und dann erst erfolgt, vollkommen analog dem polymeren Produkt der $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SeO}_3$ -Hydrolyse, in der weiteren Phase Destruktion der polymeren Kette.

Der Mechanismus der Reaktion des Selen(VI)-oxids mit Pyridin

Auf Grund der oben angeführten Erkenntnisse kann für den bei der Reaktion des Selen(VI)-oxids mit Pyridin im Medium flüssigen Schwefeldioxids herrschenden Mechanismus das in Abb. 3 angeführte Schema vorgeschlagen werden. Als erster Reaktionsschritt ist die nukleophile Attacke des Pyridinmoleküls auf eines der Selen(VI)-atome anzusehen. Ein Zwischenprodukt von entsprechender Zusammensetzung kann im Reaktionsgemisch nicht nachgewiesen werden. Mit Rücksicht auf die Existenz der stabilen $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Se}_2\text{O}_6$ -Additionsverbindung scheint es unwahrscheinlich, daß bereits in diesem Stadium Öffnung des Se_4O_4 -Cyclus des tetrameren Selen(VI)-oxids erfolgt, da der Donator-Akzeptorkomplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Se}_4\text{O}_{12}$ mit der Se_4O_{12} -Gruppe in Form einer linearen Kette wahrscheinlich isoliert werden könnte. Das Öffnen des Cyclus erfolgt also erst durch Einwirken des zweiten Pyridinmoleküls, das den Ring am gegenüberliegenden Selenatom mit Rücksicht auf das bereits anwesende Donatormolekül anfällt. Als Ergebnis ist das Entstehen zweier

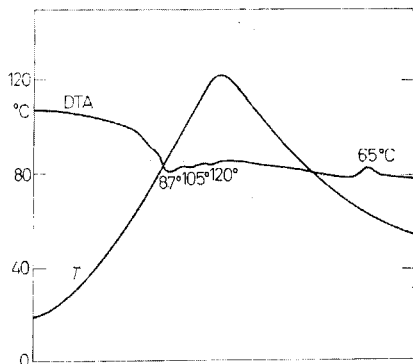


ABB. 4

Derivatogramm des $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SeO}_3$
 Einwaage 0,1632 g, $T = 125^\circ\text{C}$, DTA-
 Empfindlichkeit 1/7.

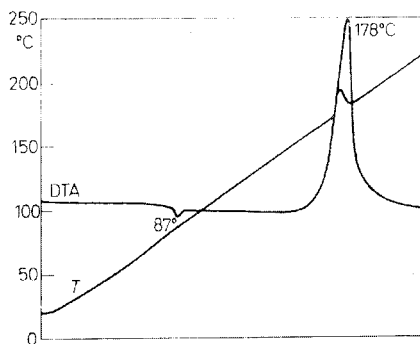


ABB. 5

Derivatogramm des $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SeO}_3$
 Einwaage 0,1632 g, $T = 300^\circ\text{C}$, DTA-
 Empfindlichkeit 1/20.

$C_5H_5N \cdot Se_2O_6$ -Moleküle anzusehen, die durch eine weitere Reaktion mit Pyridin als Endprodukt $C_5H_5N \cdot SeO_3$ geben.

Thermisches Verhalten des $C_5H_5N \cdot SeO_3$ und $C_5H_5N \cdot Se_2O_6$

Mit einer $C_5H_5N \cdot SeO_3$ -Probe wurden beide Messungen durchgeführt, deren Aufzeichnung in Abb. 4 und 5 angegeben ist. Die Probe wurde zuerst nur unter den Zersetzungspunkt bis auf $125^\circ C$ erhitzt, worauf auch die Abkühlungskurve beobachtet wurde. Wie aus dem Verlauf der DTA-Kurve geschlossen werden kann, existiert $C_5H_5N \cdot SeO_3$ in zwei kristallischen Modifikationen, wobei ihren gegenseitigen Übergängen auf der Erhitzungskurve ein endothermer Effekt bei $80^\circ C$ und auf der Abkühlungskurve ein exothermer bei $65^\circ C$ entspricht. Die Umbildung ist demnach reversibel, bei Raumtemperatur ist nur eine einzige Modifikation stabil. Die undeutlichen endothermen Effekte auf der Erhitzungskurve bei 115 und $120^\circ C$ (Abb. 4) äußern sich bei der verminderten, beim Erhitzen der Probe über den Zersetzungspunkt verwendeten DTA-Empfindlichkeit überhaupt nicht, wiewohl der der Umbildung beider Modifikationen entsprechende endotherme Effekt auch hier sehr markant ist. Die stark exotherme $C_5H_5N \cdot SeO_3$ -Zersetzung beginnt bei $155^\circ C$ mit dem Maximum bei $178^\circ C$. Bis zur Temperatur von $150^\circ C$ erfolgt keine Gewichtsabnahme, weshalb die TG- und DTG-Kurven in Abb. 4 und 5 nicht eingezeichnet sind.

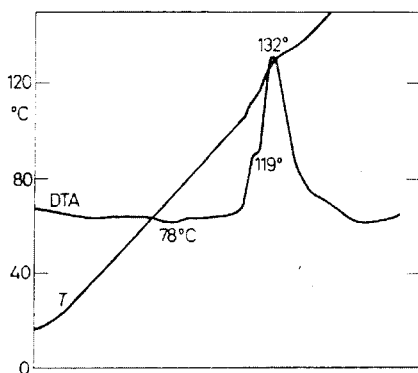


ABB. 6
Derivatogramm des $C_5H_5N \cdot Se_2O_6$
Einwaage $0,2153$ g, $T = 150^\circ C$, DTA-
Empfindlichkeit $1/7$.

Das extreme Hygroskopievermögen des $C_5H_5N \cdot Se_2O_6$ war der Grund, warum bei der Untersuchung des thermischen Verhaltens dieser Substanz stets beim Beginn der TG-Kurve eine geringfügige Gewichtszunahme ($<0,5\%$), die der Luftfeuchtigkeitsaufnahme entspricht, beobachtet wurde. Aus diesem Grund hat der undeutlich endotherme Effekt auf der in Abb. 6 veranschaulichten Kurve, entsprechend dem Schmelzpunkt des $C_5H_5N \cdot Se_2O_6$ das Maximum nur bei $78^\circ C$. Die stark exotherme Zersetzung der Probe verläuft in zwei, nicht vollkommen abgetrennten Stufen mit den

Maxima bei 119 und 132°C. Es erfolgt bis 120°C keine Gewichtsabnahme und es existiert auch keine Andeutung, daß $C_5H_5N \cdot Se_2O_6$ in mehreren kristallischen Modifikationen existiert.

LITERATUR

1. Dostál K., Krejčí J.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 269, 29 (1954).
2. Schmidt M., Wilhelmová I.: *Chem. Ber.* 97, 872 (1964).
3. Blanka B., Toužín J.: *diese Zeitschrift* 32, 3284 (1967).
4. Paul R. C., Sharma R. D., Malhotra K. C.: *Indian J. Chem.* 10, 428 (1972).
5. Kurze R., Paetzold R.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 387, 361 (1972).
6. Toužín J., Kratochvíla J.: *diese Zeitschrift* 34, 1080 (1969).
7. Kurze R., Paetzold R.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 387, 367 (1972).
8. Toužín J., Černík M., Růžicka A., Dostál K.: Unveröffentlichte Ergebnisse.
9. Toul F., Dostál K.: *diese Zeitschrift* 16, 531 (1951).
10. Blanka B., Hudec P., Mošna P., Toužín J.: *diese Zeitschrift* 28, 3434 (1963).
11. Krejčí J., Zbořilová L., Horsák I.: *diese Zeitschrift* 32, 3468 (1967).
12. Long D. A., Murfin F. S., Thomas E. L.: *Trans. Faraday Soc.* 59, 12 (1963).
13. Wilmhurst J. K., Bernstein H. L.: *Can. J. Chem.* 35, 1185 (1957).
14. Castelluci E., Sbrana G., Verderame F. D.: *J. Chem. Phys.* 51, 3762 (1969).
15. Gill N. S., Nuttal R. H., Scaife D. E., Sharp D. W. A.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 18, 79 (1961).

Übersetzt von K. Grundfest.