

REAKTION DES SELEN(VI)-OXIDS MIT ARSEN(III)-CHLORID

J. TOUŽÍN, P. BAUER und M. JAROŠ

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

Eingegangen am 5. April 1974

Durch die konduktometrische Untersuchung des Systems Arsen(III)-chlorid-Selen(VI)-oxid im Medium flüssigen Schwefeldioxids wurde die Existenzmöglichkeit zweier Komplexe mit dem Komponentenmolverhältnis 1 : 1 und 1 : 2 aufgezeigt, wobei diese auch isoliert wurden. Wie aus dem Ramanspektrum hervorging, tritt Selen(VI)-oxid in ihnen als Donator auf und ist an ein Arsenatom mittels eines seiner Sauerstoffatome gebunden. Auf Grund der gewonnenen Unterlagen wurde das Schema der untersuchten Reaktion vorgeschlagen. Mit Hilfe der Raman-spektroskopie wurde auch der Charakter der bei der thermischen Zersetzung dieser sehr thermolabilen Verbindungen anfallenden Produkte untersucht.

Bei der Untersuchung der Reaktionen von Schwefeltrioxid mit Arsen(III)-, Antimon(III)- und Antimon(V)-chlorid¹⁻³ wurde das Entstehen von Additionsverbindungen mit dem Komponentenverhältnis 1 : 1, beim Antimon(III)-chlorid auch 2 : 1, festgestellt. Wie nachgewiesen wurde, tritt Schwefeltrioxid in diesen Verbindungen in Donatorfunktion auf. Die Donator-Akzeptorbindung entsteht durch ein freies Elektronenpaar eines der Sauerstoffatome des Schwefeltrioxids, während das freie Elektronenpaar an den Atomen des dreiwertigen Arsens, bzw. Antimons inert bleibt und die Position des zusätzlichen Liganden einnimmt.

Die Reaktionen des Selen(VI)-oxids mit den obenangeführten Arsen- und Antimonchloriden wurden bisher nicht untersucht. Wie auf Grund des Vergleichs beider Oxide geschlossen werden kann, könnten bei den Selen(VI)-oxiden analoge Donator-Akzeptorkomplexe entstehen. Mit Rücksicht auf das größere Oxydationsvermögen des sechswertigen Selen im Vergleich mit dem sechswertigen Schwefel ist es wahrscheinlich, daß sie thermisch äußerst labil werden. Um die Möglichkeit der Zersetzung der primär entstehenden Verbindungen auszuschließen, wurde für die Realisierung der Reaktion des Selen(VI)-oxids mit Arsen(III)-chlorid als Reaktionsmedium das die Arbeit bei genügend niedrigerer Temperatur ermöglichende flüssige Schwefeldioxid gewählt⁴.

EXPERIMENTELLER TEIL

Verwendete Chemikalien

Selen(VI)-oxid wurde durch Dehydratation wasserfreier Selen(VI)-säure mit Phosphor(V)-oxid hergestellt⁵ und mittels Vakuumsublimation gereinigt. Arsen(III)-chlorid wurde mit Phosphor(V)-oxid getrocknet und mittels mehrmaliger Vakuumdestillation gereinigt. Das einer Druckflasche entnommene Schwefeldioxid wurde durch Führen über konzentrierte Schwefelsäure und Phosphor(V)-oxid getrocknet.

Analytische Methoden

Selen wurde nach Reduktion der Probe mit Hydraziniumchlorid zusammen mit Schwefeldioxid gravimetrisch, das dreiwertige Arsen jodometrisch bestimmt. Das fünfwertige Arsen wurde zusammen mit dem Gesamtgehalt des Selen in der Probe, in der das Selen nur als Selen(IV) zugegen war, jodometrisch bestimmt. Auf Grund des gravimetrisch ermittelten Selengehalts in der Probe konnte der Gehalt an fünfwertigem Arsen bestimmt werden. Der Gesamtarsengehalt ist als Summe der für As(III) und As(V) bestimmten Werte angeführt. Chlor wurde durch Titration mit potentiometrischer Indikation des Äquivalenzpunktes argentometrisch bestimmt.

Die Analyse der thermisch labilen Präparate wurde so durchgeführt, daß die Proben in gekühlte Glaskolben eingeschmolzen wurden, die nach dem Wägen im geschlossenen Kolben mit Wasser zerschlagen wurden. Trotzdem erfolgte stets bei der Hydrolyse, die mit der Reduktion eines Teiles des in der Probe bis zur elementaren Form gegenwärtigen Selen verbunden war, entweichen kleiner Mengen elementaren Chlors, so daß die Bestimmung dieses Elements stets mit einem merklichen negativen Fehler behaftet war.

Bei der konduktometrischen Titration wurden kleine Teilmengen des Arsen(III)-chlorids in regelmäßigen Zeitabständen bei der Temperatur von -20°C in der Selentrioxid-, bzw. Schwefeltrioxidlösung zugegeben. Die Leitfähigkeit wurde mit dem Konduktometer OK 120/1 (Radelkis, Budapest) gemessen, die Ramanspektren mittels des Apparates „Ramalog 3“ (Spex, Metuchen) gewonnen. Zur Anregung diente die Linie 488 nm des Argon-Lasers LD 2140 (RCA, Lancaster) mit einer Leistung von ca. 100 mW. Die Spektren wurden in der Harney-Millerschen Zelle im Strom verdampfenden Stickstoffs bei der Temperatur von -120°C aufgenommen.

Herstellung von $\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$

6,5 g Selen(VI)-oxid wurden teilweise in 50 ml flüssigem Schwefeldioxid gelöst. Unter dauerndem Rühren und Kühlen auf -80°C wurde die äquivalente Menge (4,3 ml) Arsen(III)-chlorid tropfenweise zugegeben. Einige Minuten nach langsamem Erwärmen des Reaktionsgemisches auf die Temperatur von -10°C löste sich das gesamte Selen(VI)-oxid und es entstand eine klare Lösung, aus der sich nach einigen Minuten ein feiner weißer Niederschlag auszuschcheiden begann. Nach drei Stunden wurde der Niederschlag unter Kühlen auf -50°C abfiltriert, mit einer kleinen Menge flüssigen Schwefeldioxids gewaschen und bei der Temperatur von -30°C im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Bei dieser Temperatur ist das Präparat einige Tage stabil. Die Ausbeute betrug 65,9%.

Für $\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ (308,2) berechnet: 24,31% As, 25,62% Se, 34,53% Cl; gefunden: 24,13% As, 25,74% Se, 31,55% Cl.

$\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ wurde im Äthanolbad unter atmosphärischem Druck von -40°C bis auf Raumtemperatur erwärmt. Die flüchtigen Zersetzungsprodukte wurden mit Hilfe der Raman-spektroskopie identifiziert, die Zusammensetzung des festen Rückstandes wurde analytisch be-

stimmt. Für $\text{AsCl}_2\text{SeO}_3$ (272,8) berechnet: 27,46% As, 28,95% Se, 25,49% Cl. Im thermischen Zersetzungsprodukt gefunden: 26,87% As, 28,96% Se, 25,57% Cl.

Herstellung des $\text{AsCl}_2\text{OSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$

Die Herstellung des $\text{AsCl}_2\text{OSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$ wurde auf vollkommen gleiche Weise wie die Herstellung von $\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ aus 7,0 g teilweise in 50 ml flüssigem Schwefeldioxid gelöstem Selen(VI)-oxid und 2,25 ml Arsen(III)-chlorid durchgeführt. Die Ausbeute betrug 56,4%.

Für $\text{AsCl}_2\text{OSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$ (438,2) berechnet: 17,21% As, 36,29% Se, 24,40% Cl; gefunden: 18,32% As, 37,52% Se, 19,80% Cl.

Die thermische $\text{AsCl}_2\text{OSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$ -Zersetzung wurde auf analoge Weise wie beim $\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ durchgeführt.

Im Produkt der thermischen $\text{AsCl}_2\text{OSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$ -Zersetzung gefunden: 28,80% As(V), As(III)-Spuren, 39,90% Se, 0,81% Cl.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Leitfähigkeitstiteration des Systems Arsen(III)-chlorid-Selen(VI)-oxid im Medium flüssigen Schwefeldioxids

Auf der in Abb. 1 veranschaulichten Titrationskurve des Systems Arsen(III)-chlorid-Selen(VI)-oxid zeigen sich drei Extreme. Der relativ sehr kleine Wert der Selen(VI)-oxidleitfähigkeit im flüssigen Schwefeldioxid wird durch die ersten Arsen(III)-chloridzugaben schnell erhöht und erreicht das erste Maximum, dessen Lage von der Selen(VI)-oxidausgangskonzentration abhängig ist und sich im Bereich des Molverhältnisses von 1 : 3 bis 1 : 5 bewegt. Durch weitere Arsen(III)-chloridzugabe beginnt die Leitfähigkeit des Systems zu sinken und erreicht das Minimum im dem Molverhältnis 1 : 2 entsprechenden Punkt. Der Verlauf dieses Kurventeils entspricht der Bildung der Verbindung $\text{AsCl}_2\text{OSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$, die im flüssigen Schwefeldioxid nur beschränkt löslich ist und sich daher nach Erreichen einer bestimmten Konzentration in fester Form auszuscheiden beginnt; dies tritt durch eine deutliche Lösungsopaleszenz in Erscheinung. Diese Interpretierung wird auch durch die Feststellung unterstützt, daß die Verlängerung der Zeitabstände, in denen das Arsen(III)-chlorid der Lösung zugegeben wird, ein markanteres Absinken der Leitfähigkeit, wie dies in der Abb. 1 durch eine gestrichelte Linie angedeutet wird, zur Folge hat. In der Umgebung des dem Molverhältnis 1 : 2 entsprechenden Punktes beginnt sich bereits eine Verbindung mit der Zusammensetzung $\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ zu bilden, die löslicher als $\text{AsCl}_2\text{OSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$ ist. Die Leitfähigkeit steigt daher wiederum an, und erreicht das markanteste, dem Komponentenmolverhältnis 1 : 1 entsprechende Maximum. Nach diesem Punkt sinkt die Leitfähigkeit zufolge des Ausscheidens des $\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ aus der Lösung in Form eines Niederschlages und erst bei einem über 2,5 : 1,0 liegenden Molverhältnis beginnt sie in Abhängigkeit von der steigenden Arsen(III)-chloridkonzentration geringfügig zu wachsen.

In weniger konzentrierten Lösungen verläuft die Titrationskurve, wie in Abb. 1

durch eine strichpunktierte Linie angedeutet ist, hinter dem dem Molverhältnis 1 : 1 entsprechenden Punkt unterschiedlich. Die Leitfähigkeit hat auch hinter diesem Punkt eine mäßig ansteigende Tendenz und das Entstehen von $\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ ist durch kein Extrem, sondern lediglich durch einen Knick auf der Titrationskurve charakterisiert. Unter diesen Bedingungen existiert nämlich $\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ in der Lösung im metastabilen Zustand einige Zehnminuten und erst nach dieser Zeit kann sukzessives, mit dem entsprechenden Leitfähigkeitsabsinken verbundenes Ausscheiden des Niederschlages beobachtet werden.

Aus dem Verlauf der Titrationskurve ergibt sich die Möglichkeit des Entstehens zweier Verbindungen im System Arsen(III)-chlorid–Selen(VI)-oxid mit dem Komponentenmolarverhältnis 1 : 1 und 1 : 2, deren Herstellung auch im präparativen Maßstab mit Erfolg verwirklicht wurde. Darin besteht ein wesentlicher Unterschied vom System Schwefeldioxid und Arsen(III)-chlorid, in dem, wie aus der in Abb. 2 angeführten Leitfähigkeitstitrationskurve dieses Systems ersichtlich ist, lediglich eine Verbindung mit der Zusammensetzung $\text{AsCl}_3 \cdot \text{OSO}_2$ nachgewiesen werden kann.

Schwingungsspektren und Struktur des $\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ und $\text{AsCl}_2\text{OSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$

Wie aus den Ramanspektren des $\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ hervorgeht, tritt bei Bildung dieses Komplexes das Selen(VI)-oxid als Lewische Base auf und bindet sich mit eines

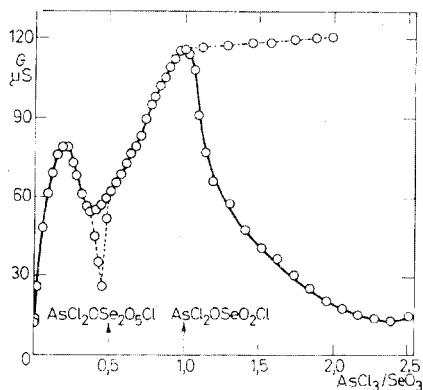


ABB. 1

Titrationkurve des Systems Arsen(III)-chlorid–Selen(VI)-oxid im Medium flüssigen Schwefeldioxids (1,40 g Selen(VI)-oxid in 140 ml Schwefeldioxid)

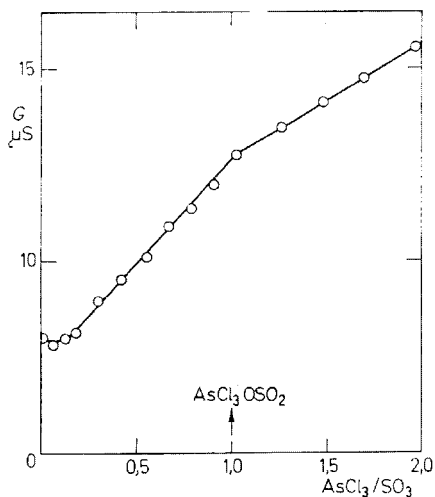


ABB. 2

Titrationkurve des Systems Arsen(III)-chlorid–Schwefeldioxid im Medium von flüssigem Schwefeldioxid (1,046 g Schwefeldioxid in 100 ml Schwefeldioxid)

seiner Sauerstoffatome an das Arsenatom. Die Wellenzahlwerte der Valenzschwingungen der SeO-Mehrfachbindungen deuten auf die Gegenwart der $=\text{SeO}_2$, nicht aber der $-\text{SeO}_3$ -Gruppe hin und im Bereich von $450-750\text{ cm}^{-1}$ können den Valenzschwingungen der AsOSe-Brückenbindungen entsprechende Banden identifiziert werden, die mit Rücksicht auf die fast gleiche Masse der Arsen- und Selenatome im gleichen Bereich wie die Valenzschwingungen der SeOSe-Bindungen in Erscheinung treten⁶. Auf Grund dieser Beobachtungen kann auch die Ionenstruktur $-\text{AsCl}_2^+ \text{SeO}_3\text{Cl}^-$ der untersuchten Verbindung im festen Zustand ausgeschlossen werden.

TABELLE I

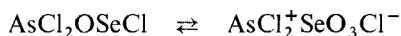
Ramanspektren des $\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ und $\text{AsCl}_2\text{OSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$

$\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ (s)		$\text{AsCl}_2\text{OSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$ (s)		Zuordnung
55Sch	st			} δ Gitter, δ Kette ^a
72	st	?		
95	m			} τAsCl_2
125	m			
156	s	157	m	} τSeOCl^a
169	s			
188	s	185Sch	m	} τSeO_2
195	s	218	m	
230	m			} γSeCl
243	m	238	m	
269	s	275	m	} $\delta\text{AsCl}_2, \delta\text{SeCl}$
331	st	316Sch	m	
350	s	332	m	} $\gamma\text{SeOSe}^a, \gamma\text{AsOSe}^a$
380	m	385	m	
393	m	416Sch	m	} $\omega\text{AsCl}_2, \varrho\text{AsCl}_2$
427	sst	429	st	
491	ss	499	s	} δAsOSe
		540	s	
		562Sch	s	} δSeOSe^a
		713b	s	
711	s	776	ss	} $\omega\text{SeO}_2, \omega'\text{SeO}_2^a$
736Sch	ss	872Sch	ss	
917	sst	922	sst	} $\varrho\text{SeO}_2, \varrho'\text{SeO}_2^a$
987	s	995	s	
		1 000	s	} $\delta\text{SeO}_2, \delta'\text{SeO}_2^a$
				} $\nu_{\text{as}}\text{AsCl}_2$
				} $\nu_{\text{s}}\text{AsCl}_2$
				} $\nu_{\text{s}}\text{AsOSe}$
				} $\nu_{\text{s}}\text{SeOSe}^a$
				} Σ
				} $\nu_{\text{as}}\text{SeOSe}^a$
				} $\nu_{\text{as}}\text{AsOSe}$
				} Σ
				} $\nu_{\text{s}}\text{SeO}_2, \nu_{\text{s}}'\text{SeO}_2^a$
				} $\nu_{\text{as}}\text{SeO}_2$
				} $\nu_{\text{as}}'\text{SeO}_2^a$

Bezeichnung der Bandenintensität: ss sehr schwach, s schwach, m mittelstark, st stark, sst sehr stark, b breit, Sch Schulter, Σ harmonisches, bzw. Kombinationsband, ^a gehört nur zu $\text{AsCl}_2\text{O} \cdot \text{Se}_2\text{O}_5\text{Cl}$.

Es verbleibt also die Entscheidung, ob es sich beim Endprodukt der Reaktion des Arsen(III)-chlorids mit Selen(VI)-oxid im Molverhältnis 1 : 1 um den Donator-Akzeptorkomplex $\text{AsCl}_3 \cdot \text{OSeO}_2$ handelt oder ob sich diese Substanz lediglich als Intermediärprodukt bildet, das sich durch den Übergang eines Chloratoms aus Arsen an Selen unter Entstehen von Dichloroarsen(III)-chlorselenat, $\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$, stabilisiert. Die Entscheidung, welche dieser Möglichkeiten tatsächlich Geltung hat, wird durch die annähernd gleiche Atommasse des Arsens und Selen kompliziert, bezüglich derer erwartet werden kann, daß den Valenzschwingungen der AsCl- und SeCl-Bindungen zugehörenden Banden im gleichen Bereich ($350-450 \text{ cm}^{-1}$) liegen. Die Untersuchung des Bandes der Deformationsschwingungen liefert zur Lösung dieser Frage keinen besonderen Beitrag, da eine ziemliche große Anzahl von im Bereich von $100-400 \text{ cm}^{-1}$ befindlichen Banden und der absolute Mangel an Informationen hinsichtlich der möglichen Lage der der Mehrzahl dieser Schwingungen entsprechenden Banden eine verlässliche Interpretation unmöglich macht.

Als einziger Anhaltspunkt in dieser Richtung kann daher in der Änderung der Lage der den AsCl-Valenzschwingungen entsprechenden Banden im untersuchten Komplex gegenüber den entsprechenden Banden im freien Arsen(III)-chlorid gesehen werden. Im flüssigen Arsen(III)-chlorid liegt das $\nu_s \text{AsCl}$ bei 405 cm^{-1} und $\nu_e \text{AsCl}$ bei 370 cm^{-1} (siehe⁷). Würde die untersuchte Substanz den Charakter der Additionsverbindung, $\text{AsCl}_3 \cdot \text{OSeO}_2$, aufweisen, sollte in ihr eine stärkere Chloridbrücke als im Arsen(III)-chlorid existieren und den Valenzschwingungen der AsCl-Bindung sollten die Banden mit niedrigeren Wellenzahlwerten entsprechen als im flüssigen Arsen(III)-chlorid. Die merkliche negative, am Arsenatom durch Entstehen der Donator-Akzeptorbindung befindliche Ladung wirkt auf die Lage der in betrachtgezogenen Banden im gleichen Sinn. Aus dem Ramanspektrum der in Tabelle I angeführten Verbindung ist jedoch ersichtlich, daß für die Valenzschwingungen der AsCl-Bindungen Banden mit den Wellenzahlen $427, 393$ und 380 cm^{-1} , also durchwegs mit höheren Werten als die im Spektrum des flüssigen Arsen(III)-chlorids entsprechenden, in Betracht kommen. Wie auf Grund dieser Erkenntnisse geschlossen werden kann, wird die Struktur des untersuchten Komplexes am besten durch das in Abb. 3 veranschaulichte Modell ausgedrückt. Zu seiner Bezeichnung wird daher von uns die Formel $\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ herangezogen. In Übereinstimmung mit diesem Schluß steht auch die relativ erhebliche Lösungsleitfähigkeit dieser Substanz im flüssigen Schwefeldioxid, die durch die Möglichkeit teilweiser Dissoziation nach der Gleichung



gegeben ist. Durch den Übergang des Chloratoms auf Selen wird die negative Ladung am Arsenatom eliminiert und auch die Möglichkeit der Chloridbrückenbildung bis zu einem gewissen Grad eingeschränkt; dies hat eine beachtliche Erhöhung der Wellenzahlenwerte der den Valenzschwingungen der AsCl-Bindungen entsprechenden

Banden zur Folge. Eine der oben erwähnten Banden im $\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ -Spektrum würde unter diesen Umständen den Valenzschwingungen der SeCl -Bindung entsprechen; diese Voraussetzung steht mit den Angaben über die Lage des dieser Schwingung im Se_5FCl -Spektrum angehörenden Bandes in Übereinstimmung⁸. Die angeführte Experimentalerkenntnis kann allerdings nicht als vollkommen eindeutiger Beweis der Strukturordnung des $\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ angesehen werden. Die entgültige Schlußfolgerung hinsichtlich der Konstitution dieser Substanz kann erst auf Grund einer eingehenderen Untersuchung ihrer chemischen Reaktionen durchgeführt werden.

Aus den Wellenzahlenwerten der Valenzschwingungen der SeO_2 -Gruppe ergeben sich für die Kraftkonstanten und die Ordnung der SeO -Bindungen nachfolgende Werte: $f_{\text{SeO}} = 7,29 \text{ mdyn}/\text{Å}$, $f'_{\text{SeO}} = 0,06 \text{ mdyn}/\text{Å}$ und $N_{\text{SeO}} = 1,86$. Diese Werte sind etwas niedriger als die theoretisch vorausgesetzten ($N_{\text{SeO}} = 2,00$), womit angedeutet wird, daß eine teilweise Delokalisierung der Bindungs- π -Anteile aus den SeO -Mehrfachbindungen auf die übrigen, durch das Selenatom gebildeten Bindungen erfolgt.

Den Valenzschwingungen der AsOSe -Brückenbindungen entsprechen die Banden bei 491 und 711 cm^{-1} . Im unter 380 cm^{-1} liegenden Bereich befindet sich eine ziemliche Anzahl von Banden der Deformationsschwingungen, deren Interpretation schwierig ist, wobei die in Tabelle I angeführte Zuordnung als nur vorläufiger Vorschlag gewertet werden muß. Aus dem Charakter des $\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ -Ramanpektrums (Auftreten von Banden der Gitterschwingungen im unter 100 cm^{-1} liegenden Bereich, enge Banden von Fundamentalschwingungen) kann geschlossen werden, daß es sich um eine Substanz von kristallischem, nicht aber von amorphen Charakter handelt.

Im $\text{AsCl}_2\text{OSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$ -Ramanspektrum zeigen sich im Bereich der Valenzschwingungen der AsOSe -, bzw. SeOSe -Brückenbindungen fünf Banden, von denen eines wahrscheinlich einer Kombinationsschwingung angehört. Im Molekül des untersuchten Komplexes zeigen sich offensichtlich zwei Sauerstoffbrücken. Es kann jedoch nicht nur auf Grund der Lage der entsprechenden Banden festgestellt werden, ob es

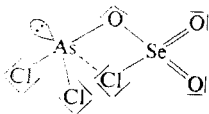


ABB. 3

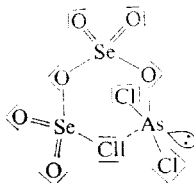
Struktur des Komplexes $\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ 

ABB. 4

Struktur des Komplexes $\text{AsCl}_2\text{OSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$

sich um zwei AsOSe-Struktureinheiten oder um eine AsOSe-Einheit und eine SeOSe-Einheit handelt. Die Banden der AsCl-Valenzschwingungen liegen, ähnlich wie im $\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ -Spektrum, bei höheren Wellenzahlwerten als die entsprechenden Banden im flüssigen Arsen(III)-chlorid. Es kann daher auch in diesem Fall vorausgesetzt werden, daß sich der intermediär bildende $\text{AsCl}_3 \cdot \text{OSe}_2\text{O}_5$ -Donator-Akzeptorkomplex durch Übergang des Chloratoms von Arsen zu Selen stabilisiert. Es kommen daher zwei mögliche Strukturen des untersuchten Komplexes in Betracht - $\text{AsCl}(\text{OSeO}_2\text{Cl})_2$, bzw. $\text{AsCl}_2\text{OSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$. Gegen die Geltendmachung des ersten spricht vor allem die Erkenntnis, daß die Arsen-III-atome nicht die Fähigkeit aufweisen, ihre vakante $4d$ -Orbiten in einem solchen Maß zur Geltung zu bringen wie beispielsweise die Antimon-III-atome. Antimon(III)-chlorid bildet mit Schwefeltrioxid zwei Donator-Akzeptorkomplexe mit der Zusammensetzung $\text{SbCl}_3 \cdot \text{OSO}_2$ und $\text{SbCl}_3 \cdot 2 \text{OSO}_2$, während Arsen(III)-chlorid unabhängig vom gewählten Komponentenmolverhältnis nur einen einzigen schwachen, flüssigen $\text{AsCl}_3 \cdot \text{OSO}_2$ -Donator-Akzeptorkomplex bildet, von dem vorausgesetzt wird, daß er mit Dichloroarsen(III)-chlorsulfat im Gleichgewicht existiert³. Ebenso wird durch den Umstand, daß keine spektral nachweisbaren monomeren SeO_3 -Moleküle in der Selen(VI)-oxidlösung im flüssigen Schwefeldioxid existieren⁹ und daß deshalb offensichtlich cyclische tetramere $(\text{SeO}_3)_4$ -Moleküle in die Reaktion mit Arsen(III)-chlorid eintreten, die Voraussetzung unterstützt, daß die Struktur des $\text{AsCl}_2\text{OSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$ -Komplexes am besten durch das in Abb. 4 veranschaulichte Modell erfaßt wird. Die verhältnismäßig erhebliche Leitfähigkeit der $\text{AsCl}_2\text{OSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$ -Lösung im flüssigen Schwefeldioxid

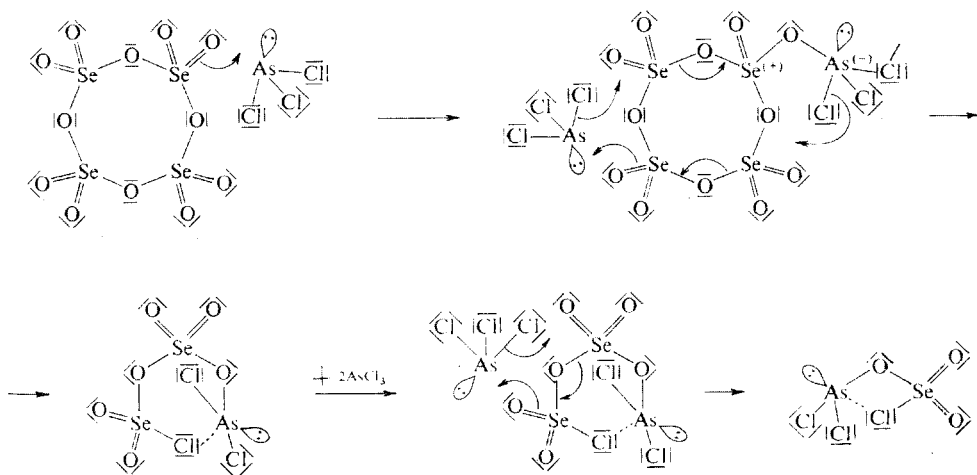
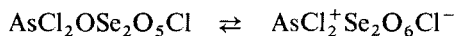


ABB. 5

Schema der Reaktion des Selen(VI)-oxids mit Arsen(III)-chlorid im Medium von flüssigem Schwefeldioxid

kann, ähnlich wie beim $\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$, mit der Dissoziation nach Gleichung



erklärt werden. Auf Grund dieser Erwägungen kann für das Entstehen beider Arsen-(III)-chlorid-selen(VI)-oxidkomplexe das in Abb. 5 angeführte Reaktionsschema, das formell im merklichen Maß ähnlich dem Schema der Reaktion des Selen(VI)-oxids mit Pyridin¹⁰ ist, vorgeschlagen werden.

Den symmetrischen Valenzschwingungen der SeO-Mehrfachbindungen in beiden SeO-Gruppen entspricht im $\text{AsCl}_2\text{OSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$ -Ramanspektrum ein einziges Band bei 922 cm^{-1} und die Scheitelpunkte der den antisymmetrischen Valenzschwingungen

TABELLE II

Ramanspektren der bei der thermischen Zersetzung des $\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ und $\text{AsCl}_2\text{OSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$ anfallenden Produkte

$\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ (s)		$\text{AsCl}_2\text{OSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$ (s)		Zuordnung
154	st	142Sch	st	} δ Skelett
		160	st	
185Sch	ss	183Sch	st	
		215	st	
241	m	248	st	
269	m	277	st	
345	st	353	st	} $\nu\text{AsCl (SeCl)}^a$
383	sst	361Sch	st	
		389	sst	} $\nu_s\text{SeOSe}^b$
		400Sch	st	
		519Sch	m	
472	s	544	m	} $\nu_s\text{AsOSe}$
545Sch	ss	559Sch	m	
575	s	675b	ss	} $\nu'_{as}\text{AsOSe}$
737	ss	746b	ss	
823	ss	875Sch	ss	} $\nu_{as}\text{AsOSe}, \nu_{as}\text{SeOSe}^b$
		927	sst	
953	m	965Sch	m	} Σ
		990	m	
		1 045	ss	} $\nu_s\text{SeO}_2^b$
		1 064	ss	
		1 091	ss	
				} νSeO
				} $\nu_{as}\text{SeO}_2^b$
				} Σ

^a Gehört nur zu $\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$, ^b gehört nur zu $\text{AsCl}_2\text{OSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$; Bezeichnung der Bandenintensität siehe Tabelle I.

dieser Bindungen entsprechenden Banden sind nur 5 cm^{-1} voneinander entfernt. Dadurch wird angedeutet, daß die Bindungsverhältnisse in beiden Gruppen sehr ähnlich sind. Für die Kraftkonstanten und die Ordnung dieser Bindungen können folgende Werte bestimmt werden: $f_{\text{SeO}} = 7,22 \text{ mdyn/\AA}$, $f'_{\text{SeO}} = -0,16 \text{ mdyn/\AA}$ und $N_{\text{SeO}} = 1,89$. Der Bereich der Deformationsschwingungen ist im $\text{AsCl}_2\text{OSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$ -Ramanspektrum mit Rücksicht auf die breiten, im merklichen Maß sich überlappenden Banden, deren Charakter offensichtlich durch den amorphen Zustand der untersuchten Verbindung gegeben ist, unübersichtlich. Die vorläufige Interpretation der Banden in diesem Bereich steht in Übereinstimmung mit der Zuordnung des $\text{AsCl}_2 \cdot \text{OSeO}_2\text{Cl}$ -Ramanspektrums.

Thermisches Verhalten des $\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ und $\text{AsCl}_2\text{OSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$ sowie die Schwingungsspektren ihrer Zersetzungsprodukte

Erwärmt man $\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ langsam auf Raumtemperatur, erfolgt bereits bei der Temperatur um 5°C Entwicklung von elementarem Chlor. Geht das Erwärmen schneller vor sich, tritt bei der Temperatur von ca. 17°C schnelle Zersetzung ein, die sich durch Zerfließen der gesamten Probe in eine gelbliche, nach einer Weile zu einer festen Masse erstarrenden Flüssigkeit äußert. Als Nebenprodukt entsteht hierbei Selenylchlorid, SeOCl_2 . Die analytisch ermittelte Zusammensetzung des festen Produktes der thermischen Zersetzung entspricht der Vertretung des Arsens, Selens, Chlors und Sauerstoffs im Verhältnis $1 : 1 : 2 : 3$ und damit dem Entweichen von nur $0,5$ mol elementarem Chlors aus einem Mol $\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$.

Die thermische $\text{AsCl}_2\text{OSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$ -Zersetzung zeigt einen etwas unterschiedlichen Verlauf. Wird die Temperatur zu schnell erhöht, weist er einen fast explosiven Charakter auf. Als einziges flüchtiges Zersetzungsprodukt gelang es, elementares Chlor zu identifizieren, auch wenn aus der analytischen Wertung des festen Produktes ersichtlich ist, daß auch eine bisher nicht näher bestimmte Selenverbindung frei werden muß. Bei Temperaturerhöhung bis 160°C erfolgen praktisch keine Veränderungen, da bereits bei der primären Zersetzungsreaktion Chlor fast quantitativ aus dem Produkt entweicht. Beim festen Zersetzungsprodukt handelt es sich daher offensichtlich um eine von As(V), Se(IV), Se(VI) und O gebildete polymere Substanz.

Das Ramanspektrum des Produktes der thermischen $\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ -Zersetzung ist in Tabelle II angeführt. Das einzige, im Bereich der Valenzschwingungen der SeO-Mehrfachbindungen beobachtete Band deutet darauf hin, daß der primäre Schritt der Zersetzungsreaktion als Polymerisierung der $\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ -Einheiten, verbunden mit dem Freiwerden eines Drittels des in der Verbindung gegenwärtigen Chlors, zu werten ist, bei der sich als Brückenatom ein weiteres Sauerstoffatom der SeO_2 -Gruppe geltend macht. Der Wert der Kraftkonstanten und der Ordnung der verbleibenden SeO-Mehrfachbindung betragen: $f_{\text{SeO}} = 7,12 \text{ mdyn/\AA}$ und $N_{\text{SeO}} = 1,86$. Im Bereich der Valenzbrückenschwingungen zeigen sich insgesamt fünf

Banden, von denen die eine der Kombinationsschwingung entspricht. Das Band der symmetrischen Valenzschwingung der AsCl-Bindungen liegt bei 383 cm^{-1} , also fast um 50 cm^{-1} niedriger als das Band der entsprechenden Schwingung im AsCl_2 . OSeO₂Cl-Spektrum und seine Lage deutet auf die Existenz starker Chloridbrücken im polymeren Zersetzungsprodukt hin. Mit Rücksicht darauf, daß bei der Zersetzung bei Raumtemperatur aus einem Mol $\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ nur 0,5 mol elementares Chlor in Freiheit gesetzt werden, erhält man in dieser Phase der Zersetzungsreaktion ein Produkt von der Zusammensetzung $(\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2)_n$. Die aus dem Ramanspektrum dieser Substanz gewonnenen Informationen genügen nicht zur eindeutigen Bestimmung der Stellung des Chloratoms in ihrem Molekül.

Beim Erwärmen des $(\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2)_n$ auf eine höhere Temperatur erfolgt bereits kein Freiwerden des Chlors, sondern es bildet sich Selenylchlorid zusammen mit einer kleinen Arsen(III)-chloridmenge. Beide Substanzen wurden isoliert und spektral identifiziert. Beim festen Rückstand handelt es sich um ein kompliziertes Gemisch oligomerer und polymerer Substanzen. Die markanteste Änderung im Spektrum des durch Erhitzen auf 100°C gewonnenen Produktes gegenüber dem Spektrum des durch Zersetzung bei Raumtemperatur gewonnenen Produktes besteht im Verschwinden des zu einer der Brückenvalenzschwingungen gehörenden Bandes bei 477 cm^{-1} . Die Ursache dieser Erscheinung ist offensichtlich in den durch Abspalten von SeOCl_2 und AsCl_3 aus den polymeren Ketten gegebenen Änderungen im Charakter der AsOSe-Brückenbindungen zu suchen. In den übrigen Bereichen bleibt der Charakter des Ramanspektrums des Zersetzungsproduktes auch nach Erhitzen auf 100°C im wesentlichen gewahrt, womit auf die Erhaltung der Hauptzüge der Polymerskelettstruktur hingewiesen wird.

Das in Tabelle II angeführte Ramanspektrum des festen Produktes der thermischen $\text{AsCl}_2\text{OSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$ -Zersetzung kann nur rahmenmäßig interpretiert werden, da die bisher gewonnenen Versuchsergebnisse zur Bildung eines auch nur annähernden Bildes seiner möglichen Struktur nicht ausreichen. Die Valenzschwingungen der Brückenbindungen zeigen sich in seinem Spektrum in gleicher Anzahl wie im Spektrum des ursprünglichen, nichtzersetzten Produktes, es ändert sich aber das Verhältnis ihrer Intensität. Gegenüber dem $\text{AsCl}_2\text{OSeO}_5\text{Cl}$ -Spektrum erhöht sich die Intensität der Banden bei 544 und 746 cm^{-1} , die daher den Valenzschwingungen der AsOSe-Bindungen zugeschrieben werden können, deren Zahl im Produkt der thermischen Zersetzung offensichtlich höher ist, während im ursprünglichen unzersetzten Produkt die Vertretung der AsOSe- und SeOSe-Brücken sich als gleichmäßig erweist. Den SeOSe-Brückenschwingungen entsprechen daher die verbleibenden zwei Banden bei 519 und 675 cm^{-1} .

LITERATUR

1. Lehmann H. A., Riesel L.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **371**, 274 (1969).
2. Lehmann H. A., Riesel L.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **371**, 281 (1969).
3. Riesel L., Lehmann H. A.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **371**, 289 (1969).
4. Toužin J., Jaroš M.: *Z. Chem.* **11**, 469 (1971).
5. Toul F., Dostál K.: diese Zeitschrift **16**, 531 (1951).
6. Paetzold R., Amoulong H.: *Z. Chem.* **6**, 29 (1966).
7. Siebert H.: *Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, S. 57. Springer-Verlag, Berlin 1966.
8. Christe K. O., Schack C. J., Curtis E. C.: *Inorg. Chem.* **11**, 583 (1972).
9. Toužin J., Černík M., Růžička A., Dostál K.: Unveröffentlichte Ergebnisse.
10. Toužin J., Bauer P.: diese Zeitschrift, im Druck.

Übersetzt von K. Grundfest.