

REAKTION VON SELEN(VI)-OXID MIT ANTIMON(III)-, ANTIMON(V)- UND WISMUT(III)-CHLORID

J. TOUŽÍN, P. BAUER und M. JAROŠ

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

Eingegangen am 21. November 1975

Bei der Reaktion von Selen(VI)-oxid mit Antimon(III)- und Antimon(V)-chlorid können Verbindungen mit dem Komponentenmolverhältnis 1 : 1 und 1 : 2 entstehen. Im System Antimon(III)-chlorid-Selen(VI)-oxid kann auf Grund der bisherigen Versuchsdaten die Möglichkeit der Komplexbildung mit dem Komponentenmolverhältnis 1 : 4 weder widerlegt noch bestätigt werden. Mit Hilfe der Raman-Spektroskopie wurde lediglich der Komplex $\text{SbCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ untersucht, von dem vorausgesetzt werden kann, daß er dem Komplex $\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ strukturell analog ist. Die Reaktion des Wismut(III)-chlorids mit Selen(VI)-oxid im Medium flüssigen Schwefeldioxids konnte zufolge der geringfügigen Löslichkeit des Wismut(III)-chlorids im verwendeten Lösungsmittel nicht realisiert werden.

Antimon(III)-chlorid reagiert mit Schwefeltrioxid zum Unterschied von Arsen(III)-chlorid¹ unter Bildung zweier Donorakzeptorkomplexe mit dem Komponentenmolverhältnis 1 : 1 und 1 : 2 (siehe²). Bei beiden tritt Schwefeltrioxid als Lewische Base in Erscheinung und ist an das Antimonatom mittels eines seiner Sauerstoffatome gebunden. Die Möglichkeit der Komplexbildung 1 : 2 ist durch die größere Tendenz der Atome des dreiwertigen Antimons gegeben, seine *4d*-Orbite bei der Bindung mehr geltend zu machen als dies beim dreiwertigen Arsen der Fall ist. Antimon(V)-chlorid gibt bei der direkten Reaktion mit Schwefeltrioxid nur einen einzigen Donorakzeptorkomplex mit der Zusammensetzung $\text{SbCl}_5 \cdot \text{OSO}_2$ (siehe³). Bei der Oxydation von $\text{SbCl}_3 \cdot 2 \text{OSO}_2$ mit Elementarchlor wurde auch eine Verbindung mit der summarischen Zusammensetzung $\text{SbCl}_5 \cdot 2 \text{OSO}_2$ hergestellt, deren Struktur bisher nicht ermittelt wurde. Es dürfte sich aller Voraussetzung nach um $\text{SbCl}_4\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}$ oder $\text{SbCl}_4\text{SO}_3\text{Cl} \cdot \text{OSO}_2$ handeln³.

Bei der Reaktion des Wismut(III)-chlorids und Schwefeltrioxids wurde das Entstehen zweier Verbindungen beschrieben, die ursprünglich als Chlorsulfate $\text{BiCl}_2(\text{SO}_3\text{Cl})$, bzw. $\text{BiCl}(\text{SO}_3\text{Cl})_2$ formuliert wurden⁴. Wie jedoch von Riesel⁵ aufgezeigt wurde, ist schon aus dem thermischen Verhalten dieser Substanzen offensichtlich⁴, daß es sich um die Donorakzeptorkomplexe $\text{BiCl}_3 \cdot \text{OSO}_2$, bzw. $\text{BiCl}_3 \cdot 2 \text{OSO}_2$ handeln muß.

Bei der Reaktion des Arsen(III)-chlorids mit Selen(VI)-oxid⁶ wurde das Entstehen zweier Komplexe mit dem Komponentenmolverhältnis 1 : 1 und 1 : 2 festgestellt. Wie mit Hilfe der Raman-Spektroskopie nachgewiesen wurde, tritt Selen(VI)-oxid bei ihrer Bildung als Lewische Base in Erscheinung und ist mittels einer seiner Sauerstoffatome an das Arsenatom gebunden. Die primär entstehenden Donorakzeptorkomplexe sind jedoch labil und stabilisieren sich durch Umlagerung eines Chloratoms vom Arsen zum Selen. Die Koordination um das Arsenatom zeigt in beiden Fällen den Charakter einer deformierten trigonalen Bipyramide und die Bildung des Komplexes $\text{AsCl}_2\text{OSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$ steht dabei nicht im Gegensatz zur Feststellung, daß die Arsenatome keine Neigung zeigen, ihre *4d*-Orbite bei der Bindung geltend zu machen.

Analoge Ergebnisse können auch bei der Reaktion des Selen(VI)-oxids mit Antimon(V)-chlorid erwartet werden, während bei den Reaktionen mit Antimon(III)- und Wismut(III)-chlorid auch die Bildung eines Komplexes mit dem Komponentenmolverhältnis 1 : 4 erwartet werden kann. Gegenstand dieser Arbeit war die Untersuchung der angeführten Reaktionen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Verwendete Chemikalien. Selen(VI)-oxid wurde durch Dehydratation wasserfreier Selen(VI)-säure mit Phosphor(V)-oxid hergestellt⁷ und durch Vakuumsublimation gereinigt. Antimon(III)- und Wismut(III)-chlorid wurden über Phosphor(V)-oxid getrocknet und mittels Destillation gereinigt. Antimon(V)-chlorid wurde durch Chlorierung von Antimon(III)-chlorid hergestellt 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 mit Hydraziniumchlorid zusammen mit Schwefeldioxid gravimetrisch bestimmt. Zur Antimonbestimmung wurde die Probe mit 37%iger Chlorwasserstoffsäure und 30%igem Wasserstoffperoxid so eingestellt, daß sie nur Sb^{V} und Se^{IV} enthielt, deren Summe jodometrisch bestimmt wurde. Auf Grund des gravimetrisch bestimmten Selengehalts konnte der Antimongehalt bestimmt werden. Chlor wurde titrimetrisch-argentometrisch mit potentiometrischer Indikation des Äquivalenzpunktes bestimmt.

Bei der konduktometrischen Titration wurden kleine Antimon(III)-, bzw. Antimon(V)-chloridmengen in regelmäßigen Zeitabständen der Selen(VI)-oxidlösung in flüssigem Schwefeldioxid bei der Temperatur von -20°C zugesetzt. Die Leitfähigkeit wurde mit dem Konduktometer „OK 102/1“ (Radelkis, Budapest) gemessen. Das Ramanspektrum wurde mit Hilfe des Apparats „Ramolog 3“ (Spex, Metuchen) gewonnen. Zur Exzitation gelangte die Linie 488 nm des Argonlasers „LD 2140“ (RCA, Lancaster) mit einer Leistung von ca. 100 mW zur Anwendung. Das Spektrum wurde in der Harney-Miller-Zelle im verdampfenden Stickstoffstrom bei der Temperatur von ca. -120°C und gleichfalls bei Raumtemperatur aufgenommen. Das thermische Verhalten wurde mit Hilfe des Apparats „Derivatograph“ (Orion, Budapest) untersucht. Die Probe wurde zwischen zwei Schichten ausgeglühten Siliziumdioxids eingelegt, worauf die Messung in der Atmosphäre trockenen Stickstoffs durchgeführt wurde.

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

Der Suspension von 6,5 g Selen(VI)-oxid in 100 ml flüssigem Schwefeldioxid wurde unter dauerndem Rühren und Kühlen auf -80°C die Lösung einer äquimolaren Menge von 11,7 g Antimon(III)-chlorid im gleichen Lösungsmittel tropfenweise zugegeben. Im Verlauf der Antimon(III)-chloridzugabe bildete sich ein weißer Niederschlag, der spezifisch leichter war als das bisher nicht umgesetzte Selen(VI)-oxid, das sich im Reaktionsverlauf schnell löst. Nach Reaktionsende wurde das Reaktionsgemisch noch drei Stunden zerrieben, worauf 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 wurde. Bei dieser Temperatur ist das Präparat verhältnismäßig stabil. Die langsame Zersetzung erfolgt erst bei Raumtemperatur. Die Ausbeute betrug 80-9% der Theorie. Für $\text{SbCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ (355,1) berechnet: 34,29% Sb, 22,24% Se, 29,95% Cl; gefunden: 34,69% Sb, 22,57% Se, 29,05% Cl.

Versuch zur Herstellung von $\text{SbCl}_2\text{OSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$. Die Herstellung dieser Substanz versuchten wir auf analoge Weise wie die Herstellung des $\text{SbCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ aus 3,35 g Selen(VI)-oxid, das in 180 ml flüssigem Schwefeldioxid und 3,01 g Antimon(III)-chlorid gelöst wurde, zu realisieren. Es entstand ein weißes hygroskopisches Produkt, das sich bei Raumtemperatur unter Freiwerden von Elementarchlor langsam zersetzt. Für $\text{SbCl}_2\text{OSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$ (482·1) berechnet: 32,76% Se, 25,26% Sb, 22,07% Cl; gefunden: 30,85% Se, 27,79% Sb, 23,24% Cl. Wie die Analysenergebnisse aufzeigen, handelt es sich um ein Gemisch von $\text{SbCl}_2\text{OS}_2\text{O}_5\text{Cl}$ und $\text{SbCl}_2\text{OSe}_2\text{Cl}$.

Herstellung von $\text{SbCl}_4\text{OSeO}_2\text{Cl}$

6,5 g Selen(VI)-oxid wurden in 250 ml flüssigem Schwefeldioxid gelöst, worauf der entstandenen Lösung unter dauerndem Rühren und Kühlen auf -80°C die äquimolare Menge von 6,55 ml Antimon(V)-chlorid tropfenweise zugegeben wurde. Bereits im Verlauf der Antimon(V)-chloridzugabe scheidet sich ein feiner, weißer Niederschlag aus, der nach dreistündigem Zerreiben des Reaktionsgemisches abfiltriert, mit flüssigem Schwefeldioxid gewaschen und bei der Temperatur von 0°C im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit wurde. Das gewonnene hygroskopische Präparat ist mehrere zehn Stunden selbst bei Raumtemperatur stabil. Die Ausbeute betrug 74,1% der Theorie. Für $\text{SbCl}_4\text{OSeO}_2\text{Cl}$ (426·0) berechnet: 28,57% Sb, 18,53% Se, 41,61% Cl; gefunden: 28,12% Sb, 18,98% Se, 41,24% Cl.

Versuch zur Herstellung von $\text{SbCl}_4\text{OSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$. Die Herstellung dieser Substanz versuchten wir auf analoge Weise wie die Herstellung von $\text{SbCl}_4\text{OSeO}_2\text{Cl}$ aus 3,8 g Selen(VI)-oxid, das in 150 ml flüssigem Schwefeldioxid und 1,91 g Antimon(V)-chlorid gelöst wurde, zu realisieren. Es entstand ein weißes, hygroskopisches Produkt, das sich langsam bei Raumtemperatur unter Freiwerden von Elementarchlor zersetzte. Für $\text{SbCl}_4\text{OSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$ (552,0) berechnet: 28,56% Se, 22,02% Sb, 32,06% Cl; gefunden: 25,85% Se, 25,56% Sb, 34,49% Cl. Wie die Analysenergebnisse zeigen, handelt es sich um ein Gemisch von $\text{SbCl}_4\text{OSeO}_2\text{Cl}$ und $\text{SbCl}_4\text{OSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Leitfähigkeitstiteration der Systeme Antimon(III)-, bzw. Antimon(V)-chlorid-Selen(VI)-oxid

Die in Abb. 1 angeführte Titrationskurve des Systems Antimon(III)-chlorid-Selen(VI)-oxid zeigt einen vollkommen unterschiedlichen Charakter wie die Titrationskurven des Systems Arsen(III)-chlorid-Selen(VI)-oxid⁶, bzw. Antimon(III)-chlorid-Schwefeltrioxid, die in Abb. 2 angeführt ist und einen einfachen Verlauf mit zwei dem Entstehen von Komplexen mit der Zusammensetzung $\text{SbCl}_3 \cdot \text{OSO}_2$, bzw. $\text{SbCl}_3 \cdot 2 \text{OSO}_2$ entsprechenden Knicken aufweist. Bereits die ersten Antimon(III)-chloridzugaben in die Selen(VI)-oxidlösung sind vom Entstehen eines feinen, weißen Niederschlags begleitet. Die Leitfähigkeit des Systems sinkt bereits von Anfang an mäßig und erreicht das Minimum im dem Molverhältnis 1 : 4 entsprechenden Punkt. Nach diesem Punkt steigt die Leitfähigkeit rapid an und sinkt gleichfalls rapid bis zum ursprünglichen Wert, der beim Molverhältnis 1 : 2 erreicht wird. Visuell lassen sich hierbei im System keine Veränderungen beobachten. Bei weiteren Antimon(III)-chloridzugaben erhöht sich die Leitfähigkeit des untersuchten Systems langsam.

Das Entstehen einer Verbindung mit dem Komponentenmolverhältnis 1 : 1 ist auf der Titrationskurve durch einen nicht besonders ausgeprägten Knick charakterisiert.

Wie die Form der Titrationskurve andeutet, ist der Verlauf der Reaktion des Selen(VI)-oxids mit Antimon(III)-chlorid verschieden von der Reaktion des Selen(VI)-oxids mit dem Arsen(III)- und Antimon(V)-chlorid. Als Grund ist offensichtlich die Tendenz der Atome des dreiwertigen Antimons anzusehen, die Koordinationszahl 6 zur Geltung zu bringen, u.zw. unter der Voraussetzung, daß in eine der Spitzen des Koordinationspolyeders ein freies Elektronenpaar gerichtet ist. Es kann daher angenommen werden, daß das erste Minimum auf der Titrationskurve dem Entstehen eines Komplexes mit dem Komponentenmolverhältnis 1 : 4 entspricht, der in den übrigen untersuchten Systemen kein Analogon aufweist. Im weiteren Reaktionsverlauf erfolgen offensichtlich wesentliche Strukturveränderungen der im Reaktionsgemisch anwesenden Teilchen, die im Bereich der Molverhältnisse 1 : 4 bis 1 : 2 von einem rapiden Ansteigen und ebenso rapiden Absinken der Leitfähigkeit des Systems begleitet sind. Eine nähere Untersuchung des Wesens der in dieser Reaktionsphase verlaufenden Veränderung war nicht von Erfolg begleitet. Bei den entstehenden Produkten handelt es sich um sehr feine, amorphe Niederschläge, von denen keine Raman-Spektren entsprechender Qualität gewonnen werden konnten und auch die Lösungen im Punkt der entsprechenden Maximalleitfähigkeit des Systems konnte

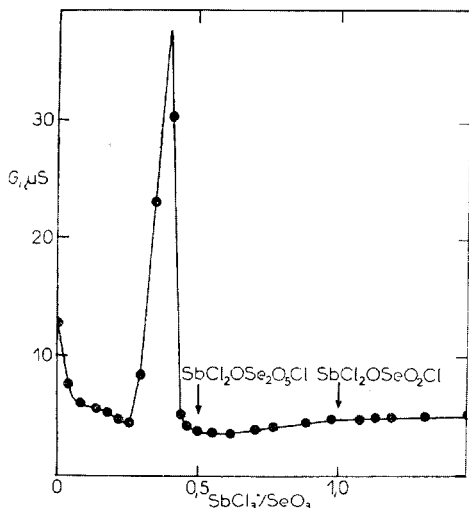


ABB. 1

Titrationkurve des Systems Antimon(III)-chlorid-Selen(VI)-oxid (1,29 g Selen(VI)-oxid in 130 ml flüssigem Schwefeldioxid)

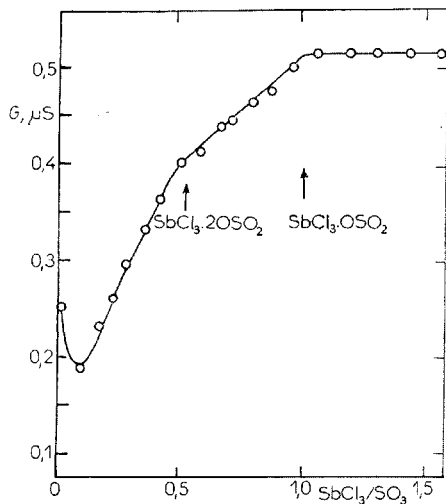


ABB. 2

Titrationkurve des Systems Antimon(III)-chlorid-Schwefeltrioxid (3,02 g Schwefeltrioxid in 150 ml flüssigem Schwefeldioxid)

mittels dieser Methodik nicht charakterisiert werden, da sich die Löslichkeit der entstehenden Substanzen für diesen Zweck als unzureichend erweist.

Die in Abb. 3 angeführte Titrationskurve des Systems Antimon(V)-chlorid–Selen(VI)-oxid ist bis zum Molverhältnis 1 : 2 den Titrationskurven der Systeme Arsen(III)-chlorid–Selen(VI)-oxid⁶, bzw. Trimethylamin–Selen(VI)-oxid⁸ vollkommen analog. Bereits die ersten Zugaben des Antimon(V)-chlorids bewirken das Entstehen eines feinen, weißen Niederschlags. Trotzdem steigt jedoch die Leitfähigkeit des Systems und erreicht beim Molverhältnis von ca. 1 : 3 das Maximum. Von diesem Punkt an sinkt sie und erreicht das Minimum beim Molverhältnis 1 : 2. Der primär entstehende Komplex $\text{SbCl}_4\text{OSe}_2\text{O}_5\text{Cl}$ ist offensichtlich bei niedrigeren Konzentrationen befähigt, im metastabilen Zustand in der Lösung zu existieren und erst von einem bestimmten, von der Selen(VI)-oxidausgangskonzentration abhängigen Punkt beginnt er sich schneller auszuschcheiden, als der zugegebenen Antimon(V)-chloridmenge entspricht, wobei dies durch Absinken der Leitfähigkeit des untersuchten Systems in Erscheinung tritt.

Nach dem dem Molverhältnis 1 : 2 entsprechenden Punkt wächst die Leitfähigkeit, erreicht einen bestimmten Maximalwert und sinkt dann wieder. Der Augenblick des Erreichens des Molverhältnisses 1 : 1 ist durch ein Maximum nicht charakterisiert, wie dies beim $\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ der Fall ist⁶, sondern es zeigt sich lediglich ein Knick am absteigenden Teil der Titrationskurve. Hinter diesem Punkt sinkt die Leitfähigkeit des Systems weiter mäßig ab, und zwar zufolge des langsamen Ausscheidens des noch im metastabilen Zustand in der Lösung existierenden $\text{SbCl}_4\text{OSeO}_2\text{Cl}$. Dieses löst sich im flüssigen Schwefeldioxid offensichtlich weniger als das $\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ und das zweite Maximum der Titrationskurve des Systems Antimon(V)-chlorid–

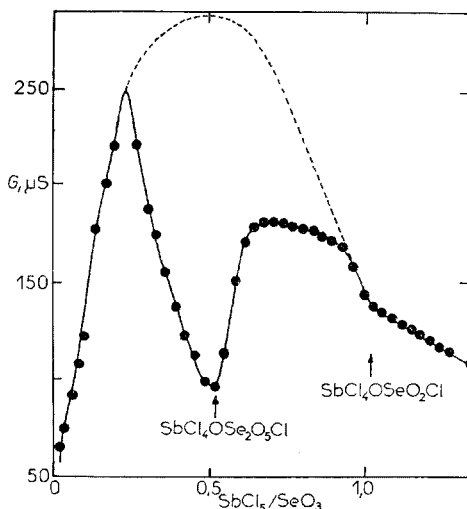


ABB. 3

Titrationkurve des Systems Selen(VI)-oxid–Antimon(V)-chlorid (1,60 g Selen(VI)-oxid in 150 ml flüssigem Schwefeldioxid)

–Selen(VI)-oxid ist daher niedrig und nicht ausgeprägt. Falls sich die Löslichkeit der im untersuchten System entstehenden Komplexe für den homogenen Verlauf der Reaktion als zureichend erwiese, hätte die Titrationskurve die in Abb. 3 durch eine gestrichelte Linie veranschaulichte Form und wäre der Titrationskurve des Systems Pyridin–Selen(VI)-oxid vollkommen analog⁹.

TABELLE I

Raman-Spektrum des $\text{SbCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$

Intensitätsbezeichnung: ss sehr schwach, s schwach, m mittel, st stark, sst sehr stark.

$\text{SbCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ (s)	SbCl_3 (l)	(SbO_2Cl) (s)	Zuordnung
RA	RA	IR	
55			} δ Gitter } τ SbCl_2 } τ SeO_2
68			
80			
96			
104			ω SbCl_2
115			ρ SbCl_2
129			δ_e SbCl_3
	134		δ SbCl_2 , γ SeCl
155			δ_s SbCl_3
	165		δ SeCl
187			ω SeO_2 , δ SbOSe
244			ρ SeO_2
266			ν SbCl
		317	ν_s SbCl_2 , δ SeO_2
344			ν_e SbCl_3
	320		ν_s SbCl_3
	360		ν_{as} SbCl_2
369			ν SeCl
406			ν Sb—O(Se)
454			562 ν_s SbOSb
			725 ν_{as} SbOSb
818			ν Se—O(Sb)
			825 ν SbO
861			ν_s SeO_2
944			ν_{as} SeO_2

Raman-Spektrum und Struktur des $\text{SbCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$

Das Ramanspektrum von $\text{SbCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ ist in Tabelle I angeführt, in die auch die Schwingungsspektren des flüssigen Antimon(III)-chlorids¹⁰ und das als Vergleichsmaterial verwendete $(\text{SbO}_2\text{Cl})_n$ (siehe¹¹) einbezogen sind. Aus den angeführten Werten kann geschlossen werden, daß $\text{SbCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ strukturell dem Komplex $\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ vollkommen analog ist.

Im Bereich der Valenzschwingungen der SeO-Mehrfachbindungen zeigen sich zwei Banden, von denen die intensivere bei 861 cm^{-1} der symmetrischen und die weniger intensive bei 944 cm^{-1} der antisymmetrischen Valenzschwingung dieser Bindungen angehört. Etwas unerwartet sind die sehr niedrigen Werte der Wellenzahlen dieser Banden, auf deren Grundlagen für die quadratischen Potentialkonstanten und die Bindungsordnung der SeO-Bindungen die Werte $f_{\text{SeO}} = 6,39\text{ mdyn}/\text{Å}$, $f'_{\text{SeO}} = -0,2_3\text{ mdyn}/\text{Å}$ und $N_{\text{SeO}} = 1,6_7$, die sich mehr den für die SeO_3 - als den für die SeO_2 -Gruppe erwarteten Werten nähern, berechnet werden können. Den Valenzbrückenschwingungen der SbOSb-Bindungen in $(\text{SbO}_2\text{Cl})_n$ entsprechen die Banden mit den Wellenzahlen 562 und 725 cm^{-1} (siehe¹¹) und für die SeOSe-Brückenschwingungen wurde der bisher höchste überprüfte Wert von ca. 740 cm^{-1} in den Spektren des Selen(VI)-oxids beobachtet¹². Der erste der Wellenzahlenwerte der für die SbOSe-Valenzschwingungen im $\text{SbCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ (818 cm^{-1}) beobachteten Banden scheint zu hoch, der zweite hingegen scheint zu niedrig zu sein. Eine Erklärung kann in der Voraussetzung gesucht werden, daß die Bande 818 cm^{-1} der SeO-Bindung der SbOSe-Brücke angehört, auf der ein verhältnismäßig merklicher Bindungs- π -Anteil zu Lasten der SeO-Mehrfachbindungen in der SeO_2 -Gruppe disloziert ist, während die SbO-Bindung in der Brücke merklich polar ist, wobei die ihr entsprechende Bande daher bei der verhältnismäßig niedrigen Wellenzahl liegt. Anders gesagt ist die SbCl_2 -Gruppe an die OSeO_2Cl -Gruppe durch eine stark polare Bindung gebunden und der Komplex $\text{SbCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ nähert sich mit seiner Struktur wesentlich mehr der Ionenverbindung $\text{SbCl}_2^+\text{SeO}_3\text{Cl}^-$ als dem $\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$.

Die Wellenzahlenwerte der Banden der Valenzschwingungen der SbCl-Bindungen sind, ähnlich wie beim $\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ und flüssigem Arsen(III)-chlorid (siehe⁶), höher als im flüssigen Antimon(III)-chlorid, und zwar in Übereinstimmung mit der vorausgesetzten Struktur dieser Substanz. Die Lage der Bande der SeCl-Valenzschwingung entzieht sich vollkommen dem Valenzschwingungsbereich der SbCl-Bindungen und bestätigt die vorgeschlagene Struktur überzeugender als die verhältnismäßig geringe Erhöhung der Wellenzahlenbanden der SbCl-Valenzschwingungen.

Die Interpretierung der im Raman-Spektrum des $\text{SbCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ im Bereich der unter 300 cm^{-1} liegenden Banden kann mit Rücksicht auf das beschränkte Versuchs- und Vergleichsmaterial lediglich als vorläufiger Vorschlag gewertet werden.

Thermisches Verhalten des $\text{SbCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ und $\text{SbCl}_4\text{OSeO}_2\text{Cl}$

$\text{SbCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ ist thermisch stabiler als $\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$. Bei Raumtemperatur erfolgt lediglich eine langsame, visuell kaum erkennbare Zersetzung, die sich nur durch den Geruch des freiwerdenden Elementarchlors äußert. Die Zersetzungsprodukte weisen amorphes Verhalten auf und im Raman-Spektrum der durch mehrstündiges Stehenlassen bei Raumtemperatur gewonnenen Probe treten sie fast nicht in Erscheinung. Lediglich im Bereich von $500-800\text{ cm}^{-1}$ (bei ca. 550 und 700 cm^{-1}) zeigen sich zwei breite, nichtausgeprägte Banden, aus deren Lage geschlossen werden kann, daß sie den Valenzschwingungen der SeOSe -Brückenbindungen angehören. Es kann daher vorausgesetzt werden, daß die thermische Zersetzung des $\text{SbCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ zwar wesentlich langsamer, im Prinzip jedoch auf die gleiche Weise wie beim $\text{AsCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$ (siehe⁶) verläuft. Die Ramanspektren der durch Zersetzung bei die Raumtemperatur übersteigenden Temperaturen gewonnenen Produkte erwiesen sich als nicht qualitativ und boten keine ergänzenden Informationen.

$\text{SbCl}_4\text{OSeO}_2\text{Cl}$ ist von sämtlichen Chloridkomplexen der Elemente der V. Hauptuntergruppe des Periodensystems das stabilste. Bei der Untersuchung seines thermischen Verhaltens wurde festgestellt, daß die Zersetzung, beginnend mit der Temperatur von ca. 40°C und endend bei ca. 550°C , wo sich auf der TG-Kurve ein Haltepunkt zeigt, kontinuierlich verläuft. Die Gewichtsabnahme von 58% entspricht keiner stöchiometrischen Verbindung. Es handelt sich offensichtlich um die Zersetzung von analogem Charakter wie beim $\text{SbCl}_2\text{OSeO}_2\text{Cl}$. Mit seinen Produkten beschäftigten wir uns nicht eingehender, weil es uns nicht gelang, gleichermaßen wie beim $\text{SbCl}_4\text{OSeO}_2\text{Cl}$, von ihnen verwertbare Raman-Spektren zu gewinnen.

Reaktion von Wismut(III)-chlorid mit Selen(VI)-oxid

Wismut(III)-chlorid stellt in der Reihe der Chloride der dreiwertigen Elemente der V. Hauptuntergruppe des Periodensystems die stärkste Lewis-Säure vor. Bei seiner Reaktion mit Selen(VI)-oxid kann daher die Bildung analoger Verbindungen wie beim Antimon(III)-chlorid erwartet werden. Mit Rücksicht darauf, daß für Wismut(III)-chlorid kein geeignetes Lösungsmittel bekannt ist, das nicht gleichzeitig mit Selen(VI)-oxid reagieren würde, mußte die Reaktion in der heterogenen Phase durchgeführt werden und der Verlauf konnte mit Hilfe der konduktometrischen Titration vorläufig nicht überprüft werden. Die direkte Reaktion durch Erhitzen des Gemisches beider Komponenten konnte mit Rücksicht auf die leichte Reduzierbarkeit des Selen(VI)-oxids nicht zur Hoffnung auf Erfolg berechtigen. Es wurde daher von uns als Reaktionsmedium flüssiges Schwefeldioxid gewählt, in dem jedoch bei der Temperatur von -20°C praktisch keine Reaktion erfolgt, wobei nach Verdampfen des Lösungsmittels ein festes Gemisch der Ausgangssubstanzen gewonnen wird. Es wurde daher von uns der Versuch gemacht, die Reaktion in einem zugeschmolzenen Röhrchen bei Raumtemperatur durchzuführen. Nach sechstägigem

Schütteln wurde das feste Produkt aus dem Reaktionsgemisch isoliert, wobei mittels Raman-Spektroskopie festgestellt wurde, daß unabhängig vom gewählten Molverhältnis der reagierenden Komponenten ein Gemisch von nicht umgesetzten Wismut(III)-chlorid mit einer kleinen Menge $(\text{Se}_2\text{O}_5)_n$ gewonnen wird, das sich unter diesen Bedingungen auch in Abwesenheit von Wismut(III)-chlorid durch Reaktion von Selen(VI)-oxid mit dem Lösungsmittel bildet¹³. Im Filtrat wurde Selen(VI)-oxid mit einer kleinen Schwefeltrioxidmenge nachgewiesen. Praktisch die gleichen Ergebnisse wurden selbst bei fünffacher Verlängerung der Reaktionsdauer gewonnen; es erhöhte sich lediglich die Menge an $(\text{Se}_2\text{O}_5)_n$. Offensichtlich können die Komplexe des Wismut(III)-chlorids mit Selen(VI)-oxid unter den Versuchsbedingungen nicht hergestellt werden, trotzdem besteht die berechnete Voraussetzung, daß es sich um verhältnismäßig stabile Verbindungen handeln würde.

LITERATUR

1. Riesel L., Lehman H. A.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 371, 289 (1969).
2. Lehmann H. A., Riesel L.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 371, 281 (1969).
3. Lehman R. A., Riesel L.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 371, 274 (1969).
4. Lichacheva A. I.: *Zh. Neorg. Khim.* 7, 2298 (1937).
5. Riesel L.: *Z. Chem.* 9, 129 (1969).
6. Toužín J., Bauer P., Jaroš M.: *diese Zeitschrift* 40, 1322 (1975).
7. Toul F., Dostál K.: *diese Zeitschrift* 16, 531 (1951).
8. Toužín J., Bauer P.: Bisher nicht publiziert.
9. Blanka B., Toužín J.: *diese Zeitschrift* 32, 3284 (1967).
10. Wilmhurst J. K.: *J. Mol. Spectrosc.* 5, 334 (1960).
11. Dehnicke K.: *Chem. Ber.* 97, 3358 (1964).
12. Pactzold R., Amoulong H.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 337, 225 (1965).
13. Toužín J., Černík M., Ružička A., Dostál K.: Bisher nicht publiziert.

Übersetzt von K. Grundfest.