

UNTERSUCHUNG DER REAKTION VON ARSEN(III)-FLUORID MIT SELENTRIOXID

Jiří TOUŽŇN, Lubomír MEZŇK und Lubomír MITÁČEK

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

Eingegangen am 31. März 1978

Bei der Reaktion von Arsen(III)-fluorid mit Selentrioxid im Medium von flüssigem Schwefeldioxid und auch in Abwesenheit eines inerten Lösungsmittels entstehen Difluoride der Oligoselenensäuren, deren Menge und Polymerisationsstufe vom Molverhältnis der reagierenden Komponenten abhängig ist. Beim flüssigen Reaktionsprodukt handelt es sich um ein Gemisch oligomerer und polymerer Moleküle, in deren Ketten die Arsen- und Selenatome mittels Sauerstoffbrücken gegenseitig gebunden sind.

Die Reaktion des Arsen(III)-fluoridüberschusses mit Selentrioxid wurde von Jerschkewitz durchgeführt¹. Als deren gasförmiges Produkt isolierte er Selenonyldifluorid und aus dem flüssigen Reaktionsrückstand gewann er eine feste Substanz mit der Summenzusammensetzung AsFSeO_4 , die sechswertiges Selen und dreiwertiges Arsen enthielt. Mit dem Reaktionsmechanismus, dem Einfluß der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches auf den Charakter der entstehenden Produkte, sowie mit deren eingehenderen Charakteristik beschäftigte sich der Autor nicht. Die Untersuchung dieser Probleme ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

EXPERIMENTELLER TEIL

Verwendete Chemikalien. Selentrioxid wurde durch Dehydratation wasserfreier Selensäure mittels Phosphor(V)-oxid hergestellt² und durch Vakuumsublimation gereinigt. Arsen(III)-fluorid wurde durch Reaktion von Arsen(III)-oxid, Calciumfluorid und Schwefelsäure hergestellt³ und durch Destillation gereinigt. Das einer Druckflasche entnommene Schwefeldioxid wurde durch Leiten über konzentrierte Schwefelsäure und Phosphor(V)-oxid getrocknet.

Analytische Methoden. Mit Rücksicht auf das Entweichen einer veränderlichen Selenonyldifluorid- und Arsen(III)-fluoridmenge, wurde die Zusammensetzung der flüssigen Reaktionsprodukte mittels quantitativer Analyse nicht bestimmt. Zur qualitativen Charakteristik wurde von uns ¹⁹F-NMR und die Ramanspektroskopie herangezogen. Vorgang und verwendeten Apparate bei diesen Messungen sind in Arbeit⁴ beschrieben.

Herstellung des Reaktionsgemisches von Arsen(III)-fluorid und Selentrioxid

In einen Glasapparat mit eingeschmolzene Küvette wurde unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit Selentrioxid eingewogen, Schwefeldioxid einkondensieren und eine solche Menge

Arsen(III)-fluorid zugesetzt, daß die erforderliche Zusammensetzung des Reaktionsgemisches erreicht wurde. Nach Abkühlen auf ca. -70° wurde der Apparat evakuiert und abgeschmolzen. Durch langsames Erhitzen auf Raumtemperatur unter zeitweisem Schütteln entstand eine klare Lösung, die zur Messung des ^{19}F -NMR, bzw. der Ramanspektren in die Küvette gefüllt und angeschmolzen wurde. Die Schwefeldioxidmenge wurde so gewählt, daß sich die Konzentration der hergestellten Lösungen in Grenzen von 15 bis 25% bewegte. Die Reaktionsgemische mit dem Komponentenmolverhältnis 3 : 4 (AsF_3 : SeO_3) und darüber konnte auf gleiche Weise auch ohne Verwendung von Schwefeldioxid als Lösungsmittel hergestellt werden.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Sämtliche Gemische der Reaktion des Selen trioxids mit Arsen(III)-fluorid, die ohne Verwendung von Schwefeldioxid als Lösungsmittel hergestellt wurden, verbleiben in verschlossenen Gefäßen lange Zeit flüssig und ohne visuell und spektral wahrnehmbare Veränderung. Wird hingegen der Abgang gasförmiger Reaktionsprodukte ermöglicht, beispielsweise durch zeitweiliges kurzes Evakuieren des Reaktionsgefäßes, erfolgt nach einigen Tagen Ausscheiden einer festen weißen kristallischen Substanz mit der Summenzusammensetzung AsFSeO_4 , deren Entstehen bei der untersuchten Reaktion von Jerschkewitz¹ beobachtet wurde. Die Leitfähigkeit des Systems ändert sich während der Reaktion nur geringfügig und die konduktometrischen Messungen leisten daher zur Erläuterung des Reaktionsverlaufs keinen Beitrag.

^{19}F -NMR-Spektren

Die ^{19}F -NMR-Spektren der Reaktionsgemische des Arsen(III)-fluorids mit Selen trioxid mit dem Komponentenmolverhältnis 1 : 6 bis 1 : 1 sind in Abb. 1 und Tabelle I angeführt. Sie wurden ca. 48 Stunden nach der Herstellung der Probe im Medium von flüssigem Schwefeldioxid gemessen.

Die Bande, die bei ca. 137 ppm im Bereich liegt, der für die an Selen gebundenen Fluoratome charakteristisch ist, entspricht dem Selenonyldifluorid. Die Berechtigung seiner Interpretierung wird durch das Intensitätsanwachsen dieser Bande bei der Anreicherung des Reaktionsgemisches durch Selenonyldifluorid bestätigt. Mit wachsendem Arsen(III)-fluoridgehalt im Gemisch wächst vorerst die Intensität der diskutierten Bande, erreicht beim Molverhältnis 1 : 2 das Maximum und sinkt dann wieder. Die zur Bildung der Difluoride der Oligoselensäuren verwendete Selenmenge sinkt in der gleichen Richtung von ca. 25% beim Komponentenmolverhältnis 1 : 6, zu ca. 10% beim Molverhältnis 1 : 1. Die Banden im Bereich von 153 bis 156 ppm entsprechen den Difluoriden der Oligoselensäuren mit zwei bis fünf Selenatomen in der Kette⁵. Mit steigender Kettenlänge sowie mit wachsendem Arsen(III)-fluorid in den Gemischen sinkt ihre Menge rapid. Die letzte Bande in diesem Bereich, die durch den diffusen Charakter und die verhältnismäßig merkliche Änderung der chemischen Verschiebung bei sich erhöhendem Arsen(III)-fluoridgehalt in der Probe gekennzeichnet ist, kann den Fluoratomen in den Endgruppen $-\text{O}_2\text{SeF}$ der oligomeren

Ketten zugesprochen werden, in denen die Arsen- und Selenatome gegenseitig mittels Sauerstoffbrücken gebunden sind.

Im für die an Arsen gebundenen Fluoratome charakteristischen Bereich zeigen sich zwei unterschiedliche, den O_2AsF - und $OAsF_2$ -Gruppen entsprechenden Banden nur in Spektren der Gemische mit dem Komponentenmolverhältnis 1 : 6 und 1 : 4. Mit wachsendem Arsen(III)-fluorid in den Proben erhöht sich die Menge der $OAsF_2$ -Gruppen und gleichzeitig sinkt die Zahl der O_2AsF -Gruppen. Beide besprochenen Banden laufen vom Molverhältnis (1 : 3) in eine Bande zusammen, in der sich in den Gemischen mit dem höchsten Arsen(III)-fluoridgehalt auch ihr nichtumgesetzter Teil beteiligt. Der Wert der chemischen Verschiebung für die Fluoratome in den in den O_2AsF -Gruppen (ca. 38,3 ppm) unterscheidet sich merklich von den für diese Gruppen in den Spektren der Arsen(III)-fluoridverbindungen mit Schwefeltrioxid^{4,6} beobachteten Werten (ca. 24 ppm) und ist sogar höher als für das in Schwefeldioxid gelöste Arsen(III)-fluorid allein (36,1 ppm). Diese Tatsache könnte zur Ansicht führen, daß sich in den Reaktionsprodukten des Arsen(III)-fluorids mit Selentrioxid die O_2AsF -Gruppen überhaupt nicht finden und die beobachteten zwei Banden zu den $OAsF_2$ - und den $O \rightarrow AsF_3$ -Gruppen, bzw. zum nichtumgesetzten Arsen(III)-fluorid gehören. In diesem Fall müßten jedoch beispielsweise im Gemisch mit dem Komponentenmolverhältnis 1 : 4 ca. 85% Arsenatome existieren, an denen kein Fluoratom gebunden wäre. Das Reaktionsprodukt müßte den Charakter eines dreidimensionalen Polymers aufweisen, dem seine physikalisch-chemischen Eigen-

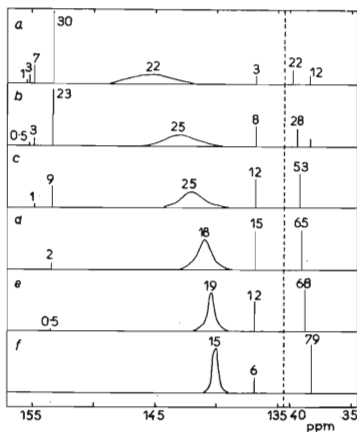


ABB. 1

¹⁹F-NMR Spektren der Reaktionsprodukte des Arsen(III)-fluorids mit Selentrioxid, gemessen im Medium von flüssigem Schwefeldioxid

Die Zahlen bei den einzelnen Banden geben ihre Relativintensität in % an; a) 1 : 6, b) 1 : 4, c) 1 : 3, d) 1 : 2, e) 3 : 4 f) 1 : 1. Außenstandard CF_3COOH ; c = 20%.

TABELLE I

^{19}F -NMR-Spektren der Reaktionsprodukte des Arsen(III)-fluorids mit Selentrioxid (δ , ppm I)
 Intensität der Banden (I) ist durch den Anteil ihrer Fläche in % an der Summe aller Banden des Spektrums ausgedrückt. In der
 Klammern sind die Werte angeführt, die von den Spektren, gemessen vier Wochen nach der Proberherstellung, abgezogen wurden und in der
 letzten Spalte ist das Atomverhältnis As : F im flüssigen Reaktionsprodukt angeführt.

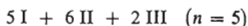
Molverhältnis AsF ₃ : SeO ₃	Se ₅ O ₁₄ F ₂	Se ₄ O ₁₁ F ₂	Se ₃ O ₈ F ₂	Se ₂ O ₅ F ₂	Se ₂ O ₅ F ₂	SeO ₂ F ₂	—O ₂ SeF	—OAsF ₂	—O ₂ AsF	Σ AsF	As : F										
1 : 6	155,4	0,7	155,2	3,2	154,8	7,5	153,3	29,9	136,8	3,2	145,1	22,4	39,8	21,4	38,4	11,7	—	—	1,0		
1 : 4	—	—	155,2	0,5	154,8	2,6	153,3	23,0	136,8	7,6	143,1	25,5	39,4	28,1	38,4	12,7	—	—	1,22		
			(0,8)			(3,4)		(16,1)		(24,7)		(16,9)		(23,7)		(14,4)			(1,14)		
1 : 3	—	—	—	—	154,8	0,8	153,3	8,6	136,8	11,7	142,0	25,8	—	—	—	—	—	—	39,2	53,1	1,59
						(1,4)		(5,6)		(26,6)		(18,3)							(48,1)	(1,44)	
1 : 2	—	—	—	—	—	—	153,4	2,3	136,9	14,5	141,1	18,0	—	—	—	—	—	—	39,0	65,2	1,96
							(0,0)		(25,6)		(16,1)								(58,3)	(1,75)	
3 : 4	—	—	—	—	—	—	153,5	0,5	136,9	11,9	140,4	19,3	—	—	—	—	—	—	38,7	68,3	2,05
1 : 1	—	—	—	—	—	—	—	—	136,9	5,8	140,0	15,4	—	—	—	—	—	—	38,2	78,8	2,36
									(8,4)		(17,6)								(74,0)	(2,22)	

schaften nicht entsprechen. Schon an sich läßt die Existenz der reaktiven Gruppen O_3As und $O \rightarrow AsF_3$ gleichzeitig nebeneinander diese Möglichkeit nicht zu. Der Grund der beobachteten Differenz in der chemischen Verschiebung bei den O_2AsF -Gruppen muß offensichtlich in den unterschiedlichen Bindungsverhältnissen in den Arsen(III)-fluoridverbindungen mit dem Selen-, bzw. Schwefeltrioxid gesucht werden.

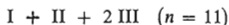
Die Messung der ^{19}F -NMR-Spektren vier Wochen nach der Probenherstellung zeigte, daß die Verlängerung der Reaktionsdauer eine Erhöhung des Fluorgehaltes in den Difluoriden der Oligoselensäuren auf Kosten des an Arsen- und Selenatome in den Polymerketten gebundenen Fluors zur Folge hat (Tab. I). Der gleiche Effekt zeigt sich auch bei Erhöhung der Reaktionstemperatur.

Durch quantitative Auswertung der gewonnenen Spektren konnte die Vertretung der $OAsF_2$ -, O_2AsF - und O_2SeF -Gruppen in polymeren Produkten der Reaktion mit dem Komponentenmolverhältnis 1 : 6 bis 1 : 3 ermittelt werden. In Gemischen mit höherem Arsen(III)-fluoridgehalt kommen auf ein Arsenatom durchschnittlich 2,0 bis 2,4 Fluoratome; dies bedeutet, daß ein Teil des Arsen(III)-fluorids entweder nichtumgesetzt bleibt oder in Form der $O \rightarrow AsF_3$ -Gruppen gebunden ist. Sämtliche in diesen Gruppen an Arsen gebundene Fluoratome resonieren bei sehr nahen Frequenzen und die ihnen entsprechenden Banden fließen daher zusammen. Der quantitative zugrundeliegende Vorschlag für den Reaktionsmechanismus kann daher lediglich für Reaktionsgemische mit einem unter 1 : 3 liegenden Komponentenmolverhältnis unterbreitet werden.

Für die Reaktion mit dem Komponentenmolverhältnis 1 : 6 kann das in Abb. 2 angeführte Schema vorgeschlagen werden. Das resultierende oligomere Produkt stellt die kleinstmögliche Struktureinheit vor, in der die einzelnen Funktionsgruppen im experimentell festgestellten Verhältnis vertreten sind. Der Realzustand des Reaktionsgemisches ist sicher komplizierter. Es zeigen sich in ihm offensichtlich verschiedenlange, in Abb. 3 veranschaulichte Ketten I, II und III. Ihre Vertretung im Reaktionsgemisch ist durch das experimentell festgestellte Verhältnis der Fluor enthaltenden Funktionsgruppen determiniert. Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches mit dem Komponentenmolverhältnis 1 : 4 kann 48 Stunden nach der Herstellung der Probe durch die Beziehung



ausgedrückt werden, wo n die Durchschnittszahl der Arsenatome in der Polymerkette vom Typ III (Abb. 3) angibt. Der Stand dieses Gemisches nach vier Wochen wird durch die Beziehung



ausgedrückt und ähnlich gilt für das Gemisch mit dem Komponentenmolverhältnis

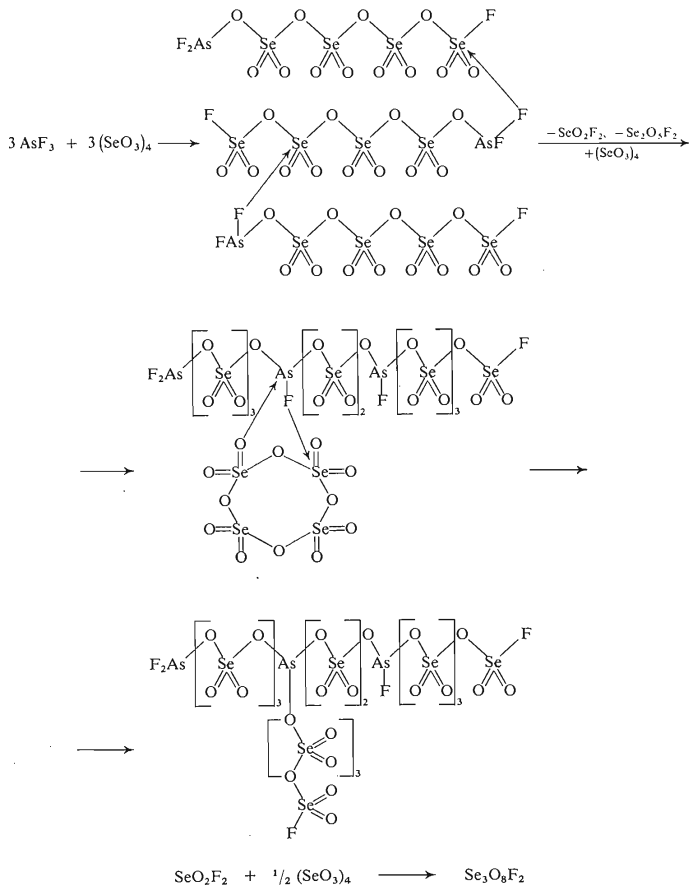
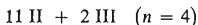


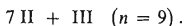
ABB. 2

Reaktionsschema des Arsen(III)-fluorids mit Selenitoxid mit dem Komponentenmolverhältnis 1 : 6

1 : 3 nach 48 Stunden



und nach vier Wochen



Wie aus den angeführten Beziehungen hervorgeht, erhöht sich mit wachsendem Arsen(III)-fluoridgehalt im anfänglichen Reaktionsstadium die relative Vertretung der Kette vom Typ II im Reaktionsgemisch und es verschwinden die verästelten Strukturen. Bei der gegebenen Zusammensetzung des Gemisches erhöht sich mit der Zeit die Vertretung und die Polymerisationsstufe (n) der Kette vom Typ III. In Übereinstimmung damit steigt wahrnehmbar die Viskosität der Probe.

Die Koeffizienten x und y in den in Abb. 3 veranschaulichten Ketten können mit Rücksicht auf die cyclische tetramere Struktur der Selenitoxidmoleküle Werte von 0 bis 3 annehmen und mit steigendem Arsen(III)-fluoridgehalt im Gemisch sollte sich ihr mittlerer Wert senken. Bereits beim Molverhältnis 1 : 4 sollten mit Rücksicht auf die merkliche Menge der in Freiheit gesetzten Oligoselenensäuredifluoride die Endgruppen mit den x - und y -Werten gleich eins oder zwei vorherrschen. Diese

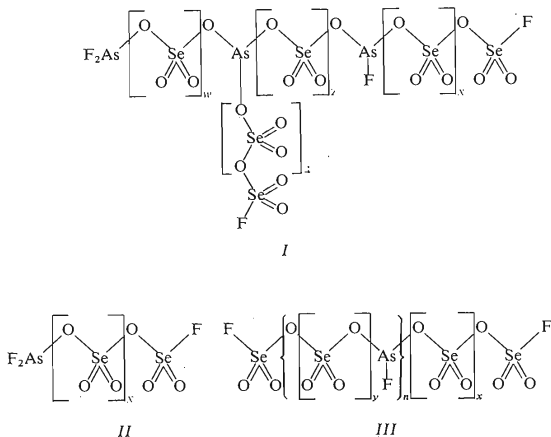


ABB. 3

Struktur der polymeren Reaktionsprodukte des Arsen(III)-fluorids mit Selenitoxid

Voraussetzung und gleichzeitig auch die Berechtigung der Interpretation der diffusen Bande in ^{19}F -NMR-Spektren im Bereich 140 bis 150 ppm wurde durch Messung der Temperaturabhängigkeit ihres Charakters bestätigt. Mit Senken der Temperatur zerfällt die ursprünglich breite Bande bis auf drei Komponenten und es kann auch die Möglichkeit der Existenz einer schwächsten vierten Komponenten nicht ausgeschlossen werden, die bis in den Bereich der Fluoratomresonanz in den Oligoselensäuredifluoriden fiel und es war daher nicht möglich, sie zu beobachten. Auch diese Banden sind zufolge Beeinflussung der Resonanzfrequenz der Fluoratome in der gegebenen Endgruppe durch die unterschiedliche Kettenlänge nicht besonders scharf. Die Bande bei 140 ppm entspricht der direkten Bindung der O_2SeF -Gruppen am Arsenatom. Das Einsetzen von einer, zwei bzw. drei OSeO_2 -Gruppen zwischen das Arsenatom und die O_2SeF -Gruppe hat das Verschieben der Resonanzfrequenz zu den höheren ppm-Werten hin zur Folge, also im gleichen Sinn, wie dies beim Anwachsen der Oligoselensäuredifluoridketten der Fall ist. Im Spektrum des Gemisches mit dem Komponentenmolverhältnis 1 : 2 teilt sich die besprochene Bande in Übereinstimmung mit den obenangeführten Voraussetzungen nur in zwei Komponenten ($x, y = 0$ und 1) und im Spektrum des Gemisches mit dem Molverhältnis 1 : 1 spaltet sie sich überhaupt nicht.

Ramanspektren

Die im Medium von flüssigem Schwefeldioxid gemessenen Ramanspektren der Gemische von Arsen(III)-fluorid mit Selentrioxid im Komponentenmolverhältnis 1 : 8 bis 2 : 1 (bezogen auf die monomere SeO_3 -Einheit) sind in Abb. 4 veranschaulicht. Mit Rücksicht auf den komplizierten Charakter der untersuchten Proben können sie nur rahmenmäßig im Gebiet der Valenzschwingungen interpretiert werden.

Den Valenzschwingungen der Vielfach- SeO -bindungen in Reaktionspolymerprodukten entsprechen die Banden im Bereich 1020–1030 und 945–955 cm^{-1} . Ihre Bindungsordnung ist also ungefähr die gleiche wie im Selentrioxid⁷ und mit wachsendem Arsen(III)-fluoridgehalt in der Probe sinkt sie geringfügig. Bei ca. 960 und 1040 cm^{-1} können schwächere Banden beobachtet werden, die der symmetrischen und antisymmetrischen Schwingung der SeO_2 -Gruppe in Selenonyldifluorid angehören, deren Intensität sich mit wachsendem Arsen(III)-fluoridgehalt schnell senkt. Die übrigen Banden der Fundamentalschwingungen dieser Verbindungen sind von intensiven Linien der Fundamentalschwingungen der polymeren Reaktionsprodukte überdeckt.

Das Auftreten der Banden der AsF - und SeF -Valenzschwingungen kann im Bereich 600 bis 750 cm^{-1} erwartet werden. Im Spektrum des Gemisches mit dem Komponentenmolverhältnis 1 : 8 zeigt sich in diesem Bereich nur eine einzige Bande, deren Intensität und Wellenzahl sich mit wachsendem Arsen(III)-fluoridgehalt erhöht.

Beim Erreichen des Molverhältnisses 3 : 4 erfolgt Spaltung dieser Bande in zwei Komponenten und im Spektrum des Gemisches mit dem Molverhältnis 1 : 1 in drei teilweise sich überdeckende Banden. Die theoretisch vorausgesetzte Bandenzahl in diesem Bereich ist allerdings wesentlich höher. Beim beobachteten Stand handelt es sich also um das Ergebnis einer ausgedehnten zufälligen Degeneration der Banden der SeF-Valenzschwingungen in den polymeren Reaktionsprodukten auch des Selenonyldifluorids und der AsF-Schwingungen in den O_2AsF -, $OAsF_2$ -, und $O \rightarrow AsF_3$ -Gruppen.

Den Valenzschwingungen der A:OSe- und SeOSe-Brückenbindungen in der Probe mit dem Komponentenmolverhältnis 1 : 8 entsprechen die Banden mit der Wellenzahl ca. 810, 550 und 520 cm^{-1} . Mit wachsendem Arsen(III)-fluoridgehalt in den Proben sinkt die Wellenzahl der ersten von ihnen und gleichzeitig wächst ihre Intensität. Das Intensitätsverhältnis der verbleibenden zwei Banden ändert sich vom Wert ca 4 : 3 im Spektrum des Gemisches mit dem Komponentenverhältnis 1 : 8 bis auf ca. 1 : 3 beim Erreichen des Molverhältnisses 1 : 1. Diese Änderungen ergeben sich sukzessive mit der sich ändernden Vertretung der AsOSe- und SeOSe-Brücken in den Proben. Auf ihrer Grundlage können den Valenzschwingungen der Bindungen in den AsOSe-Brücken, deren Menge mit steigendem Arsen(III)-fluoridgehalt im Gemisch steigt, die Bande bei ca. 810 und 520 cm^{-1} und den Valenzschwingungen der SeOSe-Brücken die Bande bei ca. 550 cm^{-1} zugeschrieben werden.

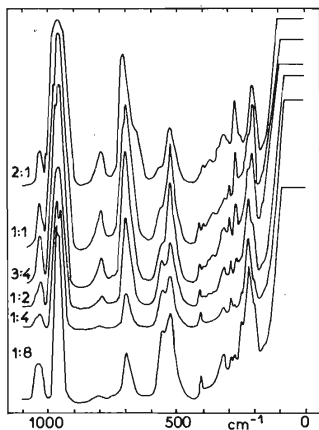


ABB. 4

Ramanspektren der Reaktionsprodukte des Arsen(III)-fluorids mit Selentrioxid, gemessen im Medium von flüssigem Schwefeldioxid (Komponentenmolverhältnis 1 : 8 bis 2 : 1, $c \approx 20\%$).

Eine weitere, diesen Schwingungen entsprechende Bande liegt offensichtlich im Bereich $650-700\text{ cm}^{-1}$ und ist von den Banden der Valenzschwingungen der AsF- und SeF-Bindungen überdeckt.

LITERATUR

1. Jerschkewitz H. G.: *Angew. Chem.* **69**, 562 (1957).
2. Toul F., Dostál K.: *diese Zeitschrift* **16**, 531 (1951).
3. Russel H. jr, Rundle R. E., Yost D. M.: *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 2825 (1941).
4. Toužín J., Mitáček L.: *diese Zeitschrift* **44**, 1521 (1979).
5. Černík M., Dostál K.: Unveröffentlichte Ergebnisse.
6. Gillespie R. J., Oubridge J. V.: *Proc. Chem. Soc. London* **1**, 308 (1960).
7. Paetzold R., Amoulong H. A.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **337**, 225 (1965).

Übersetzt von K. Grundfest.