

HERSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN DER VERBINDUNG

 $(\text{AsFSeO}_4)_n$

Jiří TOUŽÍN und Lubomír MITÁČEK

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

Eingegangen am 22. August 1978

Aus den, in Abwesenheit eines Lösungsmittels von ca. äquimolaren, Arsentrifluorid und Selen trioxid enthaltenden Reaktionsgemischen scheidet sich nach einigen Tagen Abstehens bei Raumtemperatur eine feste, weiße, kristallinische Substanz mit der Zusammensetzung AsFSeO_4 ab. Ihr Entstehen ist an die Bedingung des Entweichens des in der Reaktion sich bildenden Selenonyldifluorids geknüpft. Durch Verlängerung der Reaktionsdauer auf einige Wochen kann aus dem Reaktionsgemisch eine weitere Substanz von gleicher Zusammensetzung, aber mit unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften gewonnen werden. Aus den Ramanspektren beider Verbindungen kann geschlossen werden, daß sie aus linearen Polymermolekülen gebildet sind, in deren Ketten sich mit Hilfe von Sauerstoffbrücken gegenseitig gebundene Arsen- und Selenatome abwechseln. Als Produkte der thermischen Zersetzung beider $(\text{AsFSeO}_4)_n$ -Formen wurden mittels der Ramanspektroskopie Arsentrifluorid, Seleninyldifluorid, sowie Selendioxid und Arsenpentoxid identifiziert.

Das Entstehen der Substanz mit der Summenzusammensetzung AsFSeO_4 wurde bei der Reaktion des Selentrioxids mit Arsentrifluorid im Überschuß von Jerschkewitz¹ beobachtet, der sich jedoch mit der Untersuchung der Struktur nicht näher befaßte. Er konstatierte lediglich, daß sie Se(VI) und As(III) enthält und daß sie sich beim Erhitzen über 140°C ohne vorhergehendes Schmelzen redoxmäßig zersetzt. Die Bildung einer Verbindung von angeführter Zusammensetzung wurde von uns bei der Untersuchung der Reaktion des Arsentrifluorids mit Selentrioxid mit definiertem Molverhältnis der Komponenten² beobachtet. Wir versuchten deshalb, die Bedingungen ihres Entstehens, des thermischen Verhaltens und der Struktur näher zu untersuchen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Verwendete Chemikalien. Herstellung und Reinigung des Arsentrifluorids und Selentrioxids sind in der Arbeit² beschrieben.

Analytische Methoden

Der Gesamtselengehalt wurde nach der Reduktion der Probe mittels Schwefeldioxids zusammen mit Hydraziniumchlorid gravimetrisch, das vierwertige Selen und dreiwertige Arsen jodometrisch

bestimmt. Die Summe der letzteren zwei Werte wurde zum Gesamtarsengehalt in der Probe als äquivalent angenommen, da sich bei der Hydrolyse der Präparate in Wasser eine kleine äquivalente Menge von fünfwertigem Arsen und vierwertigem Selen bildet. Fluor wurde aus der Probe nach der Hydrolyse im schwach alkalischen Medium in Form von Hexafluorkieselsäure in eine Cer(III)-sulfat enthaltende Vorlage abdestilliert. Die freigewordene Schwefelsäure wurde alkalimetrisch bestimmt.

Der Vorgang bei der Aufnahme der Raman- und ^{19}F -NMR-Spektren ist in Arbeit³ beschrieben. Das thermische Verhalten der Proben wurde im Strom von Trockenluft mit dem Apparat „Derivatograph OD 101“ (Orion, Budapest) beobachtet. Die röntgenographischen Messungen wurden mittels Debye-Scherrer'scher Pulvermethode in der Walzenkammer mit einem Durchmesser von 57,3 mm durchgeführt. Die Proben wurden in 0,5 mm-Glaskapillaren gefüllt und die Exposition mittels des Apparates „Mikrometa II“ (Chirana, Prag) mit der $\text{CoK}\alpha$ -Strahlung bei 37 kV und 20 mA dauerte 8 Stunden.

Herstellung von α -(AsFSeO₄)_n

8 g Selentrioxid wurden unter mäßiger Kühlung und vollständigem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit mit 3,12 ml Arsen trifluorid überschichtet. Nach kurzem Schütteln entstand eine klare, farblose, ziemlich viskose Flüssigkeit, aus der langsam das gasförmige Selenonyldifluorid in Freiheit gesetzt wurde. Das Reaktionsgefäß wurde daher über ein Rohr mit Phosphor(V)-oxid mit der Umgebung verbunden, um den Abgang der gasförmigen Reaktionsprodukte zu ermöglichen und gleichzeitig die Hydrolyse der flüssigen Phase durch Luftfeuchtigkeit zu verhindern. Nach zwei bis vier Tagen des Abstellenlassens bei Raumtemperatur und zeitweisem und mäßigem Evakuieren des Reaktionsgefäß begann sich aus der flüssigen Phase α -(AsFSeO₄)_n auszuschleiden und nach acht bis zehn Tagen wurde fast der ganze Inhalt des Reaktionsgefäßes fest. Das sohergestellte Präparat wurden von den Resten der flüssigen Phase durch mehrfaches Waschen mit flüssigem Schwefeldioxid und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug, bezogen auf das verwendete Selentrioxid, ca. 65%.

α -(AsFSeO₄)_n ist eine weiße kristallische, stark hygroskopische Substanz, die sich ohne vorhergehendes Schmelzen bei der Temperatur von 135°C unter merklicher Vergrößerung des Volumens zersetzt. Ihr Pulverdiagramm ist in Abb. 1 angeführt. Für α -(AsFSeO₄)_n (236,9) berechnet: 33,35% Se, 31,65% As; 8,02% F, gefunden; 34,75% Se, 30,49% As und 7,73% F.

Herstellung des β -(AsFSeO₄)_n

Aus dem Reaktionsgemisch des Arsen trifluorids mit Selentrioxid im Komponentenmolverhältnis 1,1 bis 1,2 : 1,0 mittels des obenangeführten Verfahrens und acht bis zwölf Wochen Stehenlassens bei Raumtemperatur gewinnt man ein Gemisch von α -(AsFSeO₄)_n mit einer kleinen Menge von β -(AsFSeO₄)_n. Zur Separierung beider (AsFSeO₄)_n-Formen wurde deren unterschiedliche Löslichkeit in Arsen trifluorid herangezogen. Nach mehrmaligem Waschen der Primärprodukte mit diesem Lösungsmittel wurde das β -(AsFSeO₄)_n als fester Rückstand gewonnen, der mit flüssigem Schwefeldioxid gewaschen und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 2 bis 5% der Theorie, bezogen auf das verwendete Selentrioxid.

β -(AsFSeO₄)_n unterscheidet sich seinem Äußern nach nicht von α -(AsFSeO₄)_n. Es zersetzt sich ohne vorhergehendes Schmelzen, praktisch ohne Volumänderung, bei der Temperatur von ca. 135°C. Der Vergleich der Pulverdiagramme beider Formen des (AsFSeO₄)_n ist in Abb. 1 angeführt. Für β -(AsFSeO₄)_n (236,9) gefunden: 33,59% Se, 31,33% As, 7,96% F.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Thermisches Verhalten des $(\text{AsFSeO}_4)_n$

Das Thermogramm des $(\text{AsFSeO}_4)_n$ ist in Abb. 2 veranschaulicht. Die erste, mit exothermem Effekt bei ca. 135°C verbundene Massenabnahme bewegt sich in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen der Probe in Grenzen von 1 bis 5%. Als gasförmiges Zersetzungsprodukt wurde mittels Ramanspektroskopie Arsenotrifluorid zusammen mit einer kleinen Menge Seleninyldifluorid identifiziert. Es handelt sich offensichtlich um die Kondensation von in der Probe anwesenden kürzeren Ketten, die mit praktisch quantitativer Arsenoxydation zu As(V) und Selenreduktion zu Se(IV) verbunden ist. In der zweiten, durch einen endothermen Effekt bei 255°C charakterisierten Zersetzungsphase entweicht aus der Probe Seleninyldifluorid und es bildet sich Arsenpentoxid und Selendioxid. Der Sublimation des letzteren Produktes entspricht bei 305°C ein endothermer Effekt. Als fester Rückstand bleibt im Tiegel lediglich Arsenpentoxid, mit dem die gesamte Massenabnahme der Probe in guter Übereinstimmung steht. Alle angeführten Zersetzungsprodukte wurden mit Hilfe der Ramanspektroskopie identifiziert.

Mit Ausnahme der Volumveränderung verhält sich auf gleiche Weise auch β - $(\text{AsFSeO}_4)_n$ und ähnlich ist auch das Verhalten des Arsenotrifluorid und Selentrioxid enthaltenden Reaktionsgemisches mit dem Komponentenmolverhältnis 1 : 1 (siehe²).

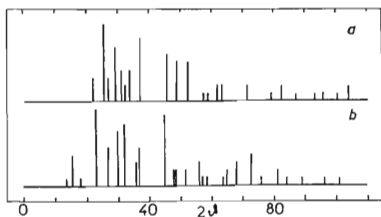


ABB. 1
▲
Pulverdiagramme des α - $(\text{AsFSeO}_4)_n$ a und β - $(\text{AsFSeO}_4)_n$ b

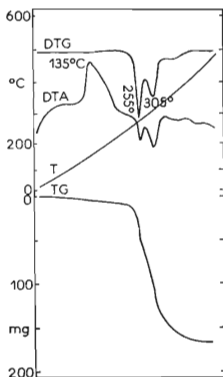


ABB. 2
▶
Thermogramm des α - $(\text{AsFSeO}_4)_n$
Einwaage 280, 1 mg, $t = 600^\circ\text{C}$; Emp-
findlichkeit DTA 1/10, DTG 1/10.

In diesem Fall entsteht bei ca. 80°C eine Massenabnahme von 15 bis 20%, die mit keinem Wärmeeffekt verbunden ist und dem Entweichen von Selenonyldifluorid zusammen mit einer kleinen Menge von Arsen trifluorid aus dem Reaktionsgemisch entspricht. Bei ca. 140°C geht das flüssige Reaktionsgemisch in eine voluminöse, feste, weiße Substanz über, die mit dem primären Zersetzungsprodukt des α -(AsFSeO₄)_n identisch ist.

Ramanspektren und Struktur des (AsFSeO₄)_n

Aus der Untersuchung des beim Reaktionsverlauf des Arsen trifluorids mit Selentrioxid² hervorgehenden Mechanismus des (AsFSeO₄)_n-Entstehens sowie seine analytische Bewertung berechtigen zur Voraussetzung, daß diese Substanz von linearen in Abb. 3 veranschaulichten Polymermolekülen gebildet ist. In Übereinstimmung damit stehen ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften, und zwar die sehr kleine oder überhaupt nicht feststellbare Löslichkeit in allen üblichen Lösungsmitteln, die thermische Zersetzung ohne vorhergehendes Schmelzen u. s. w. Unter dieser Voraussetzung sind für (AsFSeO₄)_n drei Raumanordnungen möglich. Die ersten zwei stellen isotaktische, bzw. syndiotaktische Ketten mit der Symmetrie C_s, bzw. C_{2v} mit stereochemisch aktiven, freien Elektronenpaaren an den Atomen des dreiwertigen Arsens vor. Die dritte, am wenigsten wahrscheinliche Alternative setzt stereochemische Inaktivität des freien Arsenelektronenpaars voraus und entspricht der Punktgruppe C_{2v}. Im ersten und dritten Fall bildet die Identitätsperiode sieben, im zweiten Fall vierzehn Atome. Vollreduzierte Schwingungsrepräsentationen haben für diese drei Möglichkeiten die Form

$$\Gamma_1 = 10A^{P,\alpha} + 7A^{nP,\alpha}$$

$$\Gamma_2 = 10A_1^{P,\alpha} + 9A_2^{\alpha} + 10B_1^{P,\alpha} + 9B_2^{P,\alpha}$$

$$\Gamma_3 = 6A_1^{P,\alpha} + 2A_2^{\alpha} + 4B_1^{P,\alpha} + 5B_2^{P,\alpha}$$

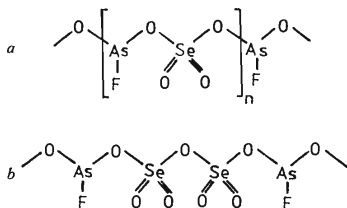


ABB. 3

Lineare Polymermoleküle
a Struktur des β -(AsFSeO₄)_n; *b* anomale
 Kettenteile in α -(AsFSeO₄)_n.

Die Entscheidung zwischen den drei Möglichkeiten ist lediglich auf Grund der Ramanspektren der festen Proben sehr schwierig. Weitere Informationen, welche die Unterscheidung erleichtern würden, konnten nicht gewonnen werden, da weder ein die Polarisationsmessung der Ramanbanden ermöglichendes Lösungsmittel, noch ein geeigneter Ersatz für das Nujol gefunden werden kann, mit der beide (AsFSeO₄)_n-Modifikationen reagieren.

Die Ramanspektren beider, in Tabelle I und Abb. 4 und 5 angeführten (AsFSeO₄)_n-Formen zeigen ungefähr die gleichen Bandenzahl, die mit den vollreduzierten Schwingungsrepräsentationen Γ_1 und Γ_2 in guter Übereinstimmung stehen. Die

TABELLE I

Ramanspektren des α -(AsFSeO₄)_n, des β -(AsFSeO₄)_n sowie des Primärproduktes ihrer thermischen Zersetzung (TR)

Bezeichnung der Intensitäten ss sehr schwach, s schwach, m mittelstark, s stark, st sehr stark
Sch Schulter (bedeutet: teilweise überlappt), b breite Bande, k Schwingungsbanden der kumulierten SeO₂-Gruppen.

α -(AsFSeO ₄) _n		β -(AsFSeO ₄) _n		Zuordnung	TR (s)	I	Zuordnung	
(s)	I	(s)	I					
39	Sch	ss	32	m	}			
56	s	s	60	s				
71	s	s	82	m				
103	st	st						
125	s	s	134	s	}			
196	st	st	179	s				
			209	m	}	215 b	m	δ, δ' AsOSe, γ SeO
221	ss	ss	222	s				
235	s	s	245	sst				
279	s	s			}	335 n	m	δ SeO, δ AsOF
328	ss	ss	308	s				
382	ss	ss	367	ss	}			
407	ss	ss	383	ss				
460	s	s	486	ss	}	512 Sch	sst	ν_s AsOSe
505	ss	ss	558	st				
659	s	s	695	ss				
682	ss	ss	714	sst	}	699 b	s	ν AsF
787	ss	ss	826	ss				
898	sst	sst	908	sst	}	744 b	s	ν_{as} AsOSe
961	m	m	958	m				
1 012	ss	ss				925	sst	ν AsO
						985	sst	ν SeO
								ν_{as} SeO ₂

Wellenzahlen und Intensitäten der gegenseitig entsprechenden Banden unterscheiden sich in einigen Fällen merklich voneinander. Es ist wenig wahrscheinlich, daß als Grund dieser Veränderungen lediglich die unterschiedliche Kristallstruktur beider $(\text{AsFSeO}_4)_n$ -Formen anzunehmen ist und auch die obenerörterte Möglichkeit einer unterschiedlichen Raumkonfiguration der $(\text{AsFSeO}_4)_n$ -Moleküle genügt nicht zu ihrer Erläuterung. Wie aus der analytischen Bewertung des α - $(\text{AsFSeO}_4)_n$ hervorgeht, enthält diese Form mehr Selen und Sauerstoff und weniger Arsen und Fluor als ihrer Formel entspricht. Die α - $(\text{AsFSeO}_4)_n$ -Struktur ist scheinbar nicht ganz regelmäßig und es finden sich in ihr auch die in Abb. 3b veranschaulichten Struktureinheiten, ein Umstand der beim Bildungsmechanismus dieser Verbindung² nicht besonders überrascht. Im β - $(\text{AsFSeO}_4)_n$, das erst in der Kristallisationsschlußphase entsteht, findet sich diese Anomalie nicht und im Spektrum sind die beobachteten Änderungen offensichtlich als Folge dieses Umstandes anzusehen. Die α - $(\text{AsFSeO}_4)_n$ -Moleküle sind demnach vollkommen unsymmetrisch, während β - $(\text{AsFSeO}_4)_n$ mit größter Wahrscheinlichkeit in die Punktgruppe C_s mit der vollreduzierten Schwingungsrepräsentation Γ_1 gehört. Die auf Grund dieser Erwägungen durchgeführte Zuordnung der Ramanspektren beider $(\text{AsFSeO}_4)_n$ -Formen ist in Tabelle I durchgeführt.

Im β - $(\text{AsFSeO}_4)_n$ -Spektrum zeigen sich im Bereich der Valenzschwingungen der SeO-Doppelbindungen lediglich die erwarteten zwei Banden, während bei der α -Modifikation drei Banden deutlich unterschieden werden und darüberhinaus die Form der Bande bei ca. 960 cm^{-1} andeutet, daß sie aus zwei Komponenten zusammengesetzt ist. Ihre schwächere Komponente gehört offensichtlich der symmetrischen SeO-Valenzschwingung in den kumulierenden SeO_2 -Gruppen an und der antisymmetrischen Valenzschwingung dieser Bindungen entspricht die Bande mit der größten,

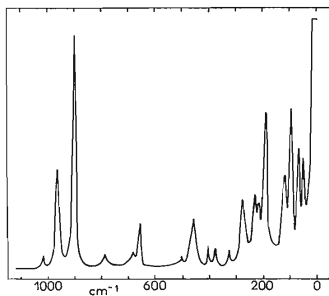


ABB. 4
 α - $(\text{AsFSeO}_4)_n$ -Ramanspektrum

im Spektrum beobachteten Wellenzahl von ca. 1010 cm^{-1} . Ihre Intensität ändert sich zwar wenig, aber nachweisbar in Abhängigkeit von den Probenherstellungsbedingungen, deren Folge sich in kleineren Unterschieden in der Vertretung der kumulierenden SeO_2 -Gruppen zeigt. Die verhältnismäßig niedrigeren Werte der Wellenzahlen der Valenzschwingungen in den isolierten SeO_2 -Gruppen sind offensichtlich als Folge der Zwischenmolekularinteraktion zu werten, die im vollen Maß lediglich bei regelmäßigem Kettenaufbau zur Geltung kommen können. Bei den zwei kumulierten SeO_2 -Gruppen kann sich in diese Interaktion offensichtlich nur die eine einschalten und die Wellenzahlen der Valenzschwingungen der zweiten von ihnen sind deshalb höher. Die wesentlichen Unterschiede in den Ramanspektren beider (AsFSeO_4) -Formen zeigen sich im Bereich der Valenzschwingungen der AsOSe -Brückenbindungen. Im β - $(\text{AsFSeO}_4)_n$ -Ramanspektrum sind die Wellenzahlen aller vier Banden, die ihnen entsprechen, deutlich höher als beim α - $(\text{AsFSeO}_4)_n$ und gleichzeitig erfolgen auch markante Intensitätsänderungen. Die Erhöhung der Wellenzahlen kann auch bei der Valenzschwingung der AsF -Bindung beobachtet werden. Gerade diese Erscheinungen nehmen wir als Folge regelmäßigen Aufbaus der Moleküle der β -Form an, welche die gegenseitige Interaktion der Brückenbindungen im gesamten Makromolekül ermöglicht.

Das Ramanspektrum des aus der thermischen Zersetzung beider $(\text{AsFSeO}_4)_n$ -Formen entstehenden Primärproduktes, das durch eine verhältnismäßig kleine Anzahl von ziemlich breiten Banden gekennzeichnet ist, ist im rechten Teil der Tabelle I angeführt. Man kann sie in Übereinstimmung mit der Voraussetzung interpretieren, daß die Kettenkonstruktion der Moleküle auch in diesem Produkt erhalten bleibt

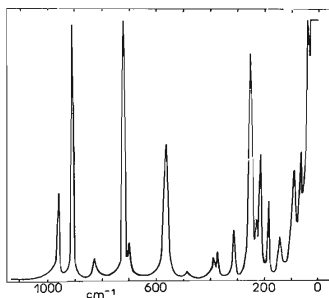


Abb. 5

 β - $(\text{AsFSeO}_4)_n$ -Ramanspektrum

und sich lediglich der Oxidationszustand der Arsen- und Selenatome ändert und sich der Polymerisationsgrad der Ketten erhöht.

LITERATUR

1. Jerschewitz H. G.: *Angew. Chem.* 69, 562 (1957).
2. Toužín J., Mezník L., Mitáček L.: *diese Zeitschrift* 44, 1534 (1979).
3. Toužín J., Mitáček L.: *diese Zeitschrift* 44, 1525 (1979).

Übersetzt von K. Grundfest.