

REAKTION VON ANTIMON(III)-FLUORID MIT SCHWEFEL- UND SELENTRIOXID

Jiří TOUŽÍN und Lubomír MITÁČEK

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

Eingegangen am 30. August 1978

Wie die Ramanspektren und die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte des Antimon(III)-fluorids mit Schwefeltrioxid im Medium von flüssigem Schwefeldioxid zeigen, entstehen in Abhängigkeit vom gewählten Molverhältnis der Komponenten die Verbindungen F_2SbSO_3F , $FSb(SO_3F)_2$ und $Sb(SO_3F)_3$. Wie durch die Untersuchung der Reaktion des Antimon(III)-fluorids mit Selentrioxid in demselben Lösungsmittel mittels Raman- und ^{19}F -NMR-Spektroskopie festgestellt wurde, handelt es sich bei ihren Produkten um Selenonyldifluorid und eine feste kristallische Substanz polymeren Charakters, deren Zusammensetzung durch das verwendete Molverhältnis der Komponenten determiniert wird. Als ihre Baueinheiten wurden die Anionen SeO_3F^- und $Se_nO_{3n+1}^{2-}$ koordinationsmäßig an die von Antimon- und Fluoratome bildenden Kationen gebunden, bei höherem Selentrioxidgehalt im Reaktionsgemisch wurden auch Sauerstoffatome identifiziert.

Die Reaktion von Antimon(III)-fluorid mit einem Überschuß an Schwefeltrioxid wurde von Hayek, Czaloun und Krismer¹ untersucht mit dem Ziel, eine geeignete Präparationsmethode zur Herstellung von Disulfuryldifluorid zu finden. Wie die Autoren anführen, entsteht bei mäßigen Reaktionsbedingungen eine nichtbesonders stabile, wahrscheinlich additive Verbindung mit der Zusammensetzung $SbF_3 \cdot SO_3$, wobei verhältnismäßig leicht auch eine zum Entstehen von Fluorosulfat führende Reaktion verläuft, in dem auf zwei Antimonatome drei SO_3F -Gruppen entfallen. Von Muetterties und Coffman², die die Reaktion des Antimon(III)-fluorids mit dem Schwefelverhältnis 1 : 3 auf Grund der analytischen Bewertung des festen Reaktionsproduktes untersuchten, wird angenommen, daß verunreinigtes $Sb(SO_3F)_3$ entsteht. Die Verbindung wurde ebenfalls mittels Elektrolyse einer verdünnten Silberfluoridlösung in Acetonitril mit Antimonelektroden hergestellt¹. Dieses so gewonnene Präparat enthielt jedoch zwei Acetonitrilsolvatmoleküle, die ohne tiefere Destruktion der Verbindung nicht beseitigt werden können.

Die Struktur der Produkte der Reaktion des Antimon(III)-fluorids mit Schwefeltrioxid wurden bisher nicht untersucht. Wir versuchten daher, ihre nähere Charakteristik mit Hilfe der Ramanspektroskopie festzustellen, wobei wir gleichzeitig unsere Aufmerksamkeit auf die bisher nicht untersuchte Reaktion des Antimon(III)-fluorids mit Selentrioxid richteten.

EXPERIMENTELLER TEIL

Verwendete Chemikalien

Antimon(III)-fluorid wurde durch Reaktion von Antimon(III)-oxid mit 30%iger Fluorwasserstoffsäure hergestellt³ und durch Sublimierung in einer Platinapparatur gereinigt. Selentrioxid wurde durch Dehydratation von wasserfreier Selensäure mit Phosphor(V)-oxid hergestellt⁴ und mittels Vakuumsublimation gereinigt. Schwefeltrioxid wurde aus 60%igem Oleum abdestilliert und mittels Destillation 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 im Medium von Chlorwasserstoffsäure gravimetrisch bestimmt. Schwefel wurde als Bariumsulfat gravimetrisch und das dreiwertige Antimon jodometrisch bestimmt. Das Fluor wurde aus der Probe in Form von Hexafluorokieselsäure in die Cer(III)-sulfat enthaltende Vorlage abdestilliert. Die freigewordene Schwefelsäure wurde alkalimetrisch ermittelt. Der Vorgang bei der Aufnahme der Raman- und ¹⁹F-NMR-Spektren ist in der Arbeit⁵ beschrieben.

Herstellung der Antimon(III)-fluoridreaktionsgemische mit Schwefeltrioxid

In eine Glasampulle werden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit beide Komponenten im gewählten Molverhältnis (1 : 1, 1 : 2 und 1 : 3) gewogen und mit ca. 50 ml Schwefeldioxid auf je 10 g Reaktionsgemisch aufkondensiert. Nach dem Zuschmelzen werden die Ampullen 10 bis 12 Tage bei Raumtemperatur intensiv geschüttelt. Die durch die Reaktion entstandenen festen weißen Substanzen wurden nach dem Abkühlen auf -25°C abfiltriert und im Vakuum bei Raumtemperatur von den Schwefeldioxidresten befreit.

Analyse. Für $\text{F}_2\text{SbSO}_3\text{F}$ (258,8) berechnet: 47,04% Sb, 12,39% S, 22,02% F; gefunden: 47,15% Sb, 12,20% S, 21,45% F. Für $\text{FSb}(\text{SO}_3\text{F})_2(\text{SO}_3\text{F})_2$ (338,9) berechnet: 35,93% Sb, 18,92% S, 16,82% F; gefunden: 36,28% Sb, 18,75% S, 16,67% F. Für $\text{Sb}(\text{SO}_3\text{F})_3$ (418,9) berechnet: 29,06% Sb, 22,96% S, 13,60% F; gefunden: 29,59% Sb, 23,05% S, 13,33% F.

Herstellung von Antimon(III)-fluoridreaktionsgemischen mit Selentrioxid

Die Reaktion des Antimon(III)-fluorids mit Selentrioxid im Molkomponentenverhältnis 1 : 1, 3 : 4, 1 : 2 und 1 : 4 (bezogen auf die monomere SeO_3 -Einheit, und die Isolierung der festen Reaktionsprodukte wurde auf analoge Weise wie im vorhergehenden Fall durchgeführt.

Analyse: Für $(\text{SbF}_2)_5(\text{SeO}_4)_2 \text{SeO}_3\text{F}$ (1230,6) berechnet: 49,47% Sb, 19,25% Se, 16,98% F; im Reaktionsprodukt im Molverhältnis der Komponenten 1 : 1 gefunden: 48,9% Sb, 18,8% Se, 16,4% F.

In den übrigen Fällen schwankte die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen und die analytische Bewertung dieser Verbindungen ist daher im weiteren nur kurz erörtert.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Reaktion von Antimon(III)-fluorid mit Schwefeltrioxid

Die analytische Bewertung der Reaktionsprodukte von Antimon(III)-fluorid mit Schwefeltrioxid deutete darauf hin, daß in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches, auf diesem Weg die Verbindungen F_2SbSO_3F (*I*), $FSb(SO_3F)_2$ (*II*) und $Sb(SO_3F)_3$ (*III*) entstehen. Durch ihre in der Tabelle angeführten Raman-spektren wird die Voraussetzung bestätigt und gleichzeitig aufgezeigt, daß trotz des heterogenen Reaktionsverlaufs die gewonnenen Produkte verhältnismäßig rein sind. Ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften, vor allem die Nichtlöslichkeit in allen üblichen Lösungsmitteln, würde nämlich beim Entstehen von Gemischen ihre Trennung unmöglich machen.

Die Bindungsverhältnisse in vielen Metallfluoridsulfaten wurden mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie untersucht. Wie festgestellt wurde, zeigt sich in den Verbindungen höherwertiger Kationen, beispielsweise Fe^{3+} (siehe⁶), Ga^{3+} (siehe⁷), V^{3+} (siehe⁸), Sn^{2+} (siehe⁹), Sn^{4+} (siehe¹⁰), Ce^{4+} (siehe¹¹), Br^{3+} (siehe¹²), J^{3+} (siehe¹²), Au^{3+} (siehe¹³) die Bindungsinteraktion der SO_3F^- -Anionen mit dem Kation im gewissen Maß kovalenten Charakter. Macht sich das SO_3F^- -Anion als Mono- oder Bidentatligand geltend, sinkt seine Symmetrie auf C_s , was eine vollständige Aufhebung der Schwingungsdegeneration zur Folge hat. Die ursprüngliche Symmetrie C_{3v} kann nur bei gleichzeitiger und gleichwertiger Koordinationsschaltung aller drei Sauerstoffatome dieses Anions beibehalten werden. Die Unterscheidung zwischen den mono- und bidentatmäßig gebundenen SO_3F -Gruppen ist auf Grund der Lage der Banden der Valenzschwingungen der SO-Bindungen möglich. Im ersten Fall zeigen sich die entsprechenden Banden bei ca. 1410, 1240 und 980 cm^{-1} , im zweiten Fall im Bereich von 1355–1385, 1130–1180 und bei ca. 1070 cm^{-1} (siehe^{7,10}).

Die Anzahl der Raman-Banden im Bereich der Valenzschwingungen der SO-Bindungen (Tab. I) schließt die Existenzmöglichkeit der isolierten SO_3F^- -Anionen in allen hergestellten Fluorosulfaten des dreiwertigen Antimons aus. Der Charakter der Spektren in diesem Bereich zeigt klar auf, daß in allen drei Fällen die SO_3F -Gruppen als bidentale Liganden zur Geltung kommen. Im Spektrum *I*, das der Erwartung zufolge das einfachste ist, können anstatt der drei in diesem Bereich erwarteten Banden vier beobachtet werden, da die dem $\nu_{as}SO_3$ entsprechende Bande offensichtlich durch den Einfluß des Kraftfeldes im Kristall in zwei Banden gespalten ist. Im Spektrum *II* befinden sich im erörterten Bereich sechs und im Spektrum *III* sogar 9 Banden, so daß allem Anschein nach in diesen Verbindungen Schwingungskopplungen der SO_3F -Gruppen erfolgen. Dies ist gewissermaßen eine unerwartete Erscheinung, da in den publizierten Infrarotspektren von den Fluorosulfaten der dreiwertigen Metalle^{6–8} die Spaltung in einem solchen Umfang nicht bemerkt wurde und eine Schwingungskopplung zwischen den Liganden in ihnen nicht vorausgesetzt

TABELLE I

Ramanspektren von F_2SbSO_3F (I), $FSb(SO_3F)_2$ (II) und $Sb(SO_3F)$ (III)

Bezeichnung der Bandenintensität: ss sehr schwach, s schwach, m mittelstark, st stark, sst sehr stark, Sch teilweise überlappt (Schulter), b breite Bande.

I		II		III		Zuordnung
$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	I	$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	I	$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	I	
				161 Sch	m	
228 Sch	s	196	m	208	m	
251 Sch	s	253	st	247	sst	
				330	s	} $\delta_{s+as}OSF$
				346 Sch	ss	
348 Sch	s	350 Sch b	ss	358 Sch	ss	
369	s	368	ss	376	s	
		398	ss	398	ss	
408 Sch	s	307	ss	407	s	
415	s	420	s	427	s	
		444	s	443	m	
						} νSbF
506	m					
560	sst	558	s			
				546 Sch	s	} $\delta_{s+as}SO_3$
				554	s	
576 Sch	m	578	sst	564	s	
584 Sch	m	585	sst	582	m	
		608	s	611	s	
616	m	622	m	623	m	
						} νSF
815	s	820	s	826	ss	
835 Sch	s	854	m	842	ss	
				873	sst	
				945	ss	} $\nu_s SO_3$
		944	ss	949	ss	
				990	ss	
				1 005	ss	
		1 033	s	1 040	ss	
1 063	st	1 068	m	1 061	s	
				1 070 Sch	s	
		1 175	m	1 188	m	} $\nu'_s SO_3$
1 158	m	1 251	ss	1 208	st	
				1 235	m	
						} $\nu_{as} SO_3$
1 349	m	1 342	s	1 367	s	
1 372	ss	1 364	m	1 367	s	
				1 386 Sch b	s	

wird. Es kann daher die Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden, daß als Grund des komplizierten Charakters der Ramanspektren der Substanzen *II* und *III* lediglich in der komplizierteren Kristallstruktur zu suchen ist.

Als Schlußgruppe der Polymerketten machten sich in der Verbindung *III* wahrscheinlich SO_3F -Monodentatgruppen geltend, bei der zwei schwache Banden der symmetrischen Valenzschwingungen der SO -Bindungen bei ca. 1000 cm^{-1} in Erscheinung treten. Die Banden der verbleibenden zwei Typen der SO -Valenzschwingungen in diesen Gruppen sind durch viel intensivere Schwingungsbanden der bidentatmäßig gebundenen Liganden verdeckt. In den Spektren *I* und *II* kann spektral die Gegenwart monodentater SO_3F -Gruppen nicht bestätigt werden. Die Funktion der Schlußgruppen in ihnen füllen offensichtlich die Fluoratome aus.

Die teilweise Spaltung der Bande, die im Spektrum *I* den SF -Valenzschwingungen angehört, hat zweifelsohne den gleichen Grund wie die Spaltung der zum $\nu_{\text{as}}\text{SO}_3$ gehörenden Bande. Im Spektrum *II* und *III* entspricht die Anzahl der beobachteten Banden in diesem Bereich der Zahl der anwesenden SO_3 -Gruppen. Wie die verhältnismäßig hohen Werte der Wellenzahlen dieser Banden andeuten, ist der kovalente Anteil an der Kation-Anion-Bindungsinteraktion verhältnismäßig erheblich und erhöht sich mit der wachsenden Zahl der SOF_3 -Gruppen im Molekül.

Im Bereich der Deformationsschwingungen der SO_3F -Gruppen ist der Charakter der Ramanspektren der untersuchten Verbindungen analog wie im Bereich der SO -Valenzschwingungen. Nur die Anzahl der beobachteten Banden ist hier etwas niedriger. In den Spektren der Substanz *I* und *II* ist dieser Bereich durch die Gegenwart der Banden der Valenzschwingungen der SbF -Bindungen noch komplizierter. Im Ramanspektrum *I* entsprechen den Schwingungen dieser Bindungen die Banden bei ca. 560 und 500 cm^{-1} . Ihre Wellenzahlen sind um ca. 50 cm^{-1} höher als die Wellenzahlen der analogen Banden im Spektrum des festen Antimon(III)-fluorids. Daraus kann geschlossen werden, daß die Fluoridbrücken bei der Bildung der Verbindung *I* eine weit kleinere Bedeutung haben, als dies beim Antimon(III)-fluorid der Fall ist. Im Spektrum *II* kann die dem νSbF angehörende Bande nicht eindeutig identifiziert werden, da sie sich durch ihre Intensität und Lage von den Banden der Deformationsschwingungen der SO_3 -Gruppen nicht unterscheidet.

Für die Interpretation der Banden im Bereich unter 300 cm^{-1} steht nicht genügend Vergleichsmaterial zur Verfügung. Unserer Meinung nach könnten jedoch die Banden bei ca. 200 und 250 cm^{-1} , deren Intensität mit wachsender Zahl der SO_3F -Gruppen im Molekül merklich ansteigt, den Valenzschwingungen der partiellen SbO -Bindungen angehören.

Reaktion des Antimon(III)-fluorids mit Selentrioxid

Die Ramanspektren der festen Produkte der Reaktion des Antimon(III)-fluorids mit Selentrioxid im Komponentenverhältnis 1 : 1 *I*, 3 : 4 *II*, 1 : 2 *III* und 1 : 4 *IV* sind

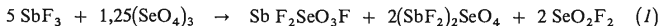
in Tabelle II angeführt. Aus dem Charakter der Spektren der Substanz *I* im Bereich von 800 bis 1000 cm^{-1} ist offensichtlich, daß sich in ihr die SeO-Doppelbindungen nicht finden, wodurch die Gegenwart von kondensiertem $\text{Se}_n\text{O}_{3n+1}^{2-}$ praktisch ausgeschlossen ist. Die Bande bei ca. 570 cm^{-1} kann daher nicht der symmetrischen Valenzschwingung der SeOSe-Brückenbindungen angehören, sondern entspricht offensichtlich der Valenzschwingung der SeF-Bindungen in den SeO_3F^- -Anionen. Der symmetrischen Valenzschwingung der SeO-Bindungen in diesen Anionen ist eine von zwei der intensivsten, bei ca. 840 und 850 cm^{-1} liegenden Spektralbanden zugehörig. Die zweite kann der analogen, im SeO_4^{2-} -Anionen liegenden Schwingung zugesprochen werden. Diese Interpretierung steht in Übereinstimmung mit der analytischen Bewertung der Verbindung *I*, die aufzeigt, daß Antimon, Selen und Fluor in ihr

TABELLE II

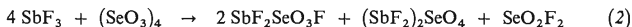
Ramanspektren der Produkte, gewonnen aus der Reaktion des Antimon(III)-fluorids mit Selen-trioxid im Molverhältnis 1 : 1 *I*, 3 : 4 *II*, 1 : 2 *III* und 1 : 4 *IV*
Bezeichnung der Intensitäten der Banden siehe Tabelle I.

(I)		(II)		(III)		(IV)		Zuordnung
$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	<i>I</i>	$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	<i>I</i>	$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	<i>I</i>	$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	<i>I</i>	
						189	m	
				232 b	ss	231 b	m	
						259	m	
325	s	326	s	326	s	333	s	
370	s	369	s	369	s	364 b	s	
				397	s	397	s	
415	s	414	s	413	s	421	m	
451	s	448	s	450	s	446	s	} νSbF
496 b	ss	495 b	ss	472 Sch	s	488 Sch b	s	
				550 Sch	s	551	s	$\nu_s\text{SeOSe}$
568	m	569	m	568	m	581	m	νSeF
						645 b	ss	} $\nu_{as}\text{SeOSe}$
				700 b	ss	700	ss	
798	s							
815	s	814	ss	816 Sch	s	811	s	} $\nu_s\text{SeO}$
840	m	839	st	843 Sch	st	833	s	
853	sst	852	sst	852	sst			
		887	ss	890 Sch	m	893	sst	
876 Sch	s	902	ss	922	s	922	st	} $\nu_{as}\text{SeO}$
		980 b	ss	990	ss	987 Sch	s	
				1 007 Sch	ss	1 007	s	

im Verhältnis 5 : 3 : 11 vertreten sind, so daß deren Entstehen durch die Gleichung



ausgedrückt werden kann. Die Korrektheit der Gleichung (1) wird auch vom Nachweis des Selenonyldifluorids im Reaktionsgemisch mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie unterstützt. Aus der Vertretung der Anionen SeO_3F^- und SeO_4^{2-} im Produkt I, gegeben durch die Gleichung (1), kann geschlossen werden, daß die intensivste Bande des Ramanspektrums der Substanz I bei ca. 850 cm^{-1} der symmetrischen Valenzschwingung der SeO-Bindungen im SeO_4^{2-} -Anion und die Bande bei ca. 840 cm^{-1} der analogen Schwingung im SeO_3F^- -Anion entspricht. Die umgekehrte Zuordnung dieser Banden, die in Übereinstimmung mit der Gleichung



stände, ist weniger wahrscheinlich. Für die zweite Alternative ist das geforderte Verhältnis Sb : Se : F im festen Reaktionsprodukt 4 : 3 : 10 und von den experimentell ermittelten Werten weicht es wesentlich mehr als im ersten Fall ab.

Die Bindungsverhältnisse in der Verbindung I sind offensichtlich ziemlich kompliziert und nur auf Grund des gewonnenen Ramanspektrums können sie nicht eindeutig definiert werden. Die Möglichkeit, daß in ihr isolierte SbF_2^+ -Kationen existieren, wird durch die Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchung einiger Verbindungen mit Fluoroantimon(III)-kationen unwahrscheinlich gemacht. In der ersten von den zwei in der Arbeit¹⁴ beschriebenen Formen der Verbindung $\text{SbF}_3 \cdot \text{SbF}_5$ wurde die Gegenwart dimerer Kationen $(\text{SbF}_2)_2^{2+}$ (siehe¹⁵) nachgewiesen. Auch zwischen diesen Einheiten wurde eine nichtvernachlässigbare Interaktion mittels Fluorbrücken festgestellt und die Formulierung des in dieser Verbindung existierenden Kations als einer polymeren Kette $(\text{SbF}_2)_n^+$ wurde lediglich durch Feststellung der Interaktionen einer ungefähr gleichen Ordnung auch mit den SbF_6^- -Anionen verhindert. Die eingehendere Untersuchung der zweiten Form der Verbindung $\text{Sb}_3 \cdot \text{Sb}_5\text{F}$ zeigte, daß ihre Zusammensetzung besser durch die Formel $\text{Sb}_{11}\text{F}_{43}$ erfaßt wird und daß neben dem Anion SbF_6^- in ihr die Kationen $(\text{Sb}_6\text{F}_{13})^{5+}$ (siehe¹⁶) zugegen sind. Die Banden, die in den Ramanspektren beider erwähnten Verbindungen den Valenzschwingungen der SbF-Bindungen in den Kationen zugeschrieben werden¹⁴, können bei ca. 450 und 490 cm^{-1} auch im Ramanspektrum der Substanz I beobachtet werden. Es ist daher klar, daß es sich in diesem Fall um eine, polymere Antimon(III)-fluorokationen enthaltende Verbindung handelt, ohne Röntgenstrukturangaben kann jedoch deren Charakter nicht näher spezifiziert werden.

Die Wellenzahl der zu den Valenzschwingungen der SeF-Bindungen gehörenden Bande im SeO_3F^- -Anion liegt im Ramanspektrum der Substanz I um ca. 15 cm^{-1} niedriger als im Spektrum des Salzes dieses Anions mit am wenigsten polarisierenden

Kationen, beispielsweise Cs^+ (siehe¹⁷). Als einziger Grund des Absinkens kann nicht in dem noch kleineren Polarisationsvermögen der polymeren Fluoroantimon(III)-kationen erblickt werden. Die niedrigen Werte der Wellenzahlen der zu den Valenzschwingungen der SeO-Bindungen gehörenden Banden deuten nämlich darauf hin, daß die Kation-Anion-Interaktion in der Verbindung *I* im merklichen Maß kovalenten Charakter aufweist und sollte demnach der Grund der Verschiebung des zur Valenzschwingung der SeF-Bindung gehörenden Bande zu den höheren Werten sein und zwar so, wie dies beispielsweise in den Fluoroselenatspektren des zweiwertigen Metalls der Fall ist¹⁷. Es erscheint daher wahrscheinlich, daß sich in den Brückeninteraktionen in der Substanz *I* auch Fluoratome aus den SeO_3F^- -Anionen beteiligen. Die Produkte *II* und *III* weisen sehr ähnliche Ramanspektren auf, wie die Substanz *I* unterscheiden sie sich von ihr durch ihre Zusammensetzung. Das Anwachsen des Verhältnisses Se : Sb von ca. 0,6 in *I* auf ca. 0,8 in *II* und ca. 1,0 in *III* hängt offensichtlich mit der sich verändernden Vertretung der SeO_3F^- - und SeO_4^{2-} -Anionen in diesen Substanzen zusammen. Es spiegelt sich auch die stufenweise wachsende Menge der $\text{Se}_n\text{O}_{3n+1}^-$ -Anionen, die durch das Entstehen mehrerer neuer Banden der SeO-Valenzschwingungen im Bereich von 880 bis 980 cm^{-1} (siehe¹⁸) in Erscheinung treten. Weniger intensive, den Valenzschwingungen der SeOSe-Brückenbindungen entsprechenden Banden sind erst im Produkt *III* detektierbar. Gleichzeitig mit dem Anwachsen des Verhältnisses Se : Sb sinkt der Fluorgehalt, und zwar in einem solchen Maß, daß bereits in der Substanz *II* an einem Teil der Antimonatome weniger als zwei Fluoratome gebunden sein müssen. Daraus geht hervor, daß in den Verbindungen *II* und *III* die Fluoroantimon(III)-kationen stufenweise durch Oxofluoroantimon(III)-kationen ersetzt werden. Spektralmäßig treten jedoch diese Änderungen nicht markant in Erscheinung.

Die Substanz *IV* kann als primäres, beim beliebigen Komponentenmolverhältnis im ersten Reaktionsstadium gewonnenes Zwischenprodukt angenommen werden, wann im Reaktionsgemisch noch eine genügende Menge nichtumgesetztes Selen-trioxid zugegen ist. Das Ramanspektrum der Substanz *IV* unterscheidet sich von den Spektren der oben erwähnten Produkte vor allem im Gebiet der Valenzschwingungen der SeO-Doppelbindungen. Das vollständige Verschwinden der Bande bei ca. 850 cm^{-1} zeugt davon, daß in *IV* neben einer kleineren Menge von SeO_3F^- -Anionen nur lediglich $\text{Se}_n\text{O}_{3n+1}^-$ ($n \geq 2$) anwesend ist. Den Valenzschwingungen der SeO-Bindungen in ihnen entsprechen die Banden im Bereich von 890–1010 cm^{-1} . Wie sich aus der analytischen Bewertung des Produktes *IV* ergab, werden zu seiner Bildung nur ca. 10% des im verwendeten Antimon(III)-fluorid anwesenden Fluors verwendet. Mit Rücksicht auf die nachweisbare Anwesenheit von SeO_3F^- -Anionen ist es offensichtlich, daß der größte Teil des Antimons sich in der Substanz in Form von Oxokationen vorfinden muß.

Durch ¹⁹F-NMR-Spektroskopie wurde in den Lösungen über den festen Reaktionsprodukten ohne Rücksicht auf das verwendete Komponentenmolverhältnis

lediglich Selenonyldifluorid identifiziert. Höhere Difluoride der Oligoselensäuren bilden sich also im untersuchten System entweder überhaupt nicht oder nur in spektral-mäßig nichtidentifizierbarer Menge.

LITERATUR

1. Hayek, Czaloun A., Krismer B.: *Monatsh. Chem.* **87**, 741 (1956).
2. Muetterties E. L., Coffman D.: *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 5914 (1958).
3. Rosenheim A., Grunbaum H.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **61**, 189 (1909).
4. Toul F., Dostál K.: diese Zeitschrift **16**, 531 (1951).
5. Toužín J., Mitáček L.: diese Zeitschrift **44**, 1525 (1979).
6. Goubeau J., Milne J. B.: *Can. J. Chem.* **45**, 2321 (1967).
7. Storr A., Yeats P. A., Aubke F.: *Can. J. Chem.* **50**, 452 (1972).
8. Paul R. C., Kunar R. C., Rajendar Dev.: *J. Fluorine Chem.* **11**, 203 (1978).
9. Birchall T., Dean P. A. W., Gillespie R. J.: *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 1777.
10. Yeats P. A., Poh B. L., Fod B. F. E., Sams J. R., Aubke F.: *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 2188.
11. Carter H. A., Jones S. P. L., Aubke F.: *Inorg. Chem.* **9**, 2485 (1970).
12. Rajendar Dev., Johnson W. M., Cady G. H.: *Inorg. Chem.* **11**, 2259 (1972).
13. Johnson W. M., Rajendar Dev., Cady G. H.: *Inorg. Chem.* **11**, 2260 (1972).
14. Birchall T., Dean P. A. W., Della Valle B., Gillespie R. J.: *Can. J. Chem.* **51**, 667 (1973).
15. Gillespie R. J., Slim D. R.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 971.
16. Edwards A. J., Slim D. R.: *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1974**, 178.
17. Černík M., Hrdlička P., Dostál K.: Unveröffentlichte Ergebnisse.
18. Paetzold R., Amoulong H.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **343**, 70 (1966).

Übersetzt von K. Grundfest.