

Received: August 10, 1979

PHYSIKALISCHE UND SPEKTROSKOPISCHE DATEN VON TRIFLUORMETHYL-  
SELENOL UND DERIVATEN

Willy GOMBLER und Hans-Ulrich WEILER

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität,  
Postfach 102148, D-4630 Bochum (F.R.G.)

SUMMARY

The characterization of the compounds  $\text{CF}_3\text{SeX}$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{CN}, \text{CF}_3, \text{SeCF}_3$ ) is completed by the report of melting points, boiling points, enthalpies of vaporization and entropies of vaporization. Ultraviolet and mass spectra are presented and discussed. An improved synthesis for  $\text{CF}_3\text{SeH}$  is reported.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Charakterisierung der Verbindungen  $\text{CF}_3\text{SeX}$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{CN}, \text{CF}_3, \text{SeCF}_3$ ) wird durch die Angabe der Schmelzpunkte, Siedepunkte, Verdampfungsenthalpien und Verdampfungsentropien ergänzt. UV- und Massenspektren werden angegeben und diskutiert. Eine verbesserte Darstellungsmethode für  $\text{CF}_3\text{SeH}$  wird mitgeteilt.

EINLEITUNG

Im Rahmen  $^{77}\text{Se}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischer Untersuchungen an  $\text{CF}_3\text{Se}$ -Verbindungen [1] interessierten insbesondere  $\text{CF}_3\text{SeH}$  und dessen Derivate. Es zeigte sich, daß die bereits vor mehr als zwanzig Jahren erstmals dargestellten einfachsten Vertreter der Verbindungsklasse  $\text{CF}_3\text{SeX}$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{CN}, \text{CF}_3, \text{SeCF}_3$ ) [2, 3] bisher nur sehr unvollständig charakterisiert worden sind. Bei der Darstellung und Reinigung dieser Substanzen erwies sich vor allem als sehr nachteilig,

daß ihre Dampfdruckkurven nicht bekannt waren. UV- und Massenspektren der  $\text{CF}_3\text{Se}$ -Verbindungen waren ebenfalls unbekannt.

Die Darstellung von  $\text{CF}_3\text{SeH}$  aus  $(\text{CF}_3\text{Se})_2\text{Hg}$  und  $\text{HCl}$  liefert nur 28 % des gewünschten Produkts [2]. Setzt man anstelle von  $\text{HCl}$  jedoch  $\text{HI}$  ein, so bildet sich  $\text{CF}_3\text{SeH}$  nahezu quantitativ.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Schmelzpunkte sowie die Ergebnisse der Dampfdruckmessungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Siedepunkte sind durch Extrapolation der Ausgleichsgeraden (Korrelationskoeffizienten  $r > 0,9995$ ) berechnet worden.

Bemerkenswert ist die Verdampfungsentropie von  $\text{CF}_3\text{SeCN}$ . Sie liegt deutlich über der Trouton-Konstante von ca. 88 J/mol K und weist auf intermolekulare Wechselwirkungen in der flüssigen Phase hin. Der ungewöhnlich hohe Schmelzpunkt von  $\text{CF}_3\text{SeCN}$  und der sehr niedrige von  $\text{CF}_3\text{SeCF}_3$  sind ein Hinweis auf sehr unterschiedliche Wechselwirkungen in der flüssigen Phase. Der Siedepunkt von  $\text{CF}_3\text{SeH}$  ist um  $3,6^\circ$  niedriger als in [2] angegeben. Möglicherweise ist der zu hohe Siedepunkt von  $-14,5^\circ \text{C}$  [2] auf Verunreinigungen von  $\text{CF}_3\text{SeSeCF}_3$  zurückzuführen, welches bei der Darstellung von  $\text{CF}_3\text{SeH}$  aus  $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$  und  $\text{HCl}$  als Hauptprodukt entsteht.

Über Massenspektren von  $\text{CF}_3\text{Se}$ -Verbindungen wurde bisher in der Literatur noch nicht berichtet [7]. Von analogen Chalkogenverbindungen sind bisher die Massenspektren von  $\text{CF}_3\text{SH}$  [8],  $\text{CF}_3\text{SCl}$ ,  $\text{CF}_3\text{SSCF}_3$  [9, 10],  $\text{CF}_3\text{SF}$  [10] und  $\text{CF}_3\text{SCF}_3$  [9], ferner von  $\text{CF}_3\text{OF}$  und  $\text{CF}_3\text{OOCF}_3$  [11] bekannt.

Den Massenspektren aller in Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen ist der Basispeak  $\text{CF}_3^+$  gemeinsam. Die bevorzugte Bildung von  $\text{CF}_3^+$ -Ionen ist damit zu erklären, daß  $\text{CF}_3^+$  isoelektronisch mit dem außerordentlich stabilen Molekül  $\text{BF}_3$  ist. Alle Verbindungen ergeben einen Molekülpeak, der auch bei den obigen anderen Chalkogenverbindungen auftritt. Dies ist typisch für die zweibindigen Chalkogenderivate. Dagegen ergeben z. B.  $\text{CF}_3\text{SF}_3$  und  $\text{CF}_3\text{SF}_5$  [12] keine Molekülsignale. Die relative Intensität der Molekülpeaks steigt mit zunehmender Atomzahl des Chalkogens an; z. B.:  $\text{CF}_3\text{OOCF}_3$  1,4 %,  $\text{CF}_3\text{SSCF}_3$  25,4 %,  $\text{CF}_3\text{SCF}_3$  100 %.

TABELLE 1

Physikalische Daten von Trifluormethylselenverbindungen

	Schmp. °C	Sdp. °C	$\Delta H_v$ KJ/mol	$\Delta S_v$ J/mol K	A	B
$CF_3SeH$	-136	-18,1 -14,5 [2]	22,5	88,4	7,499	1178
$CF_3SeCl$	-95	30,9 31 [2,3]	27,6	90,9	7,628	1443
$CF_3SeBr$	-88	54,6 54 [2] 57 [3]	30,9	94,3	7,806	1614
$CF_3SeCN$	-20	81,0 84 [2] 80 [3] 87 [5]	37,9	107,1	8,474 8,342	1981 1962 [5]
$CF_3SeCF_3$	-189	-2,9 -2 [2]	24,4	90,2	7,593	1273
$CF_3SeSeCF_3$	-101	73,4 73 [2] 70 [3,6]	33,1	95,6	7,873	1730

Schmp. = Schmelzpunkt, Sdp. = Siedepunkt,  $\Delta H_v$  = Verdampfungsenthalpie,  $\Delta S_v$  = Verdampfungsentropie, A und B gelten für die Dampfdruckgleichung  $\log p = A - B/T$  (p in Torr, T in K)

Folgende Dampfdruckdaten wurden gemessen, p in Torr (T in K):

$CF_3SeH$ : 106(215,6) 186(224,6) 300(234,5) 380(239,3) 575(248,6)  
595(249,3) 820(256,9) 895(259,1).

$CF_3SeCl$ : 9(215,3) 24(231,2) 44(241,7) 79(252,4) 119(260,4)  
172(267,9) 261(277,3) 319(282,3) 537(294,6) 657(299,5)  
703(301,5) 774(303,9) 934(309,2).

$CF_3SeBr$ : 4(224,0) 10(236,9) 20(248,9) 33(257,5) 54(266,6)  
83(275,1) 98(278,4) 123(283,3) 146(287,0) 174(291,0) 240(297,5)  
303(302,2) 360(307,3) 439(311,9) 518(316,5) 610(320,9)  
694(324,8) 717(325,8) 734(326,3) 740(326,6) 804(329,6).

$CF_3SeCN$ : 17(273,1) 60(296,0) 169(316,4) 338(332,5) 553(344,8)  
665(351,6) 763(355,0).

$CF_3SeCF_3$ : 38(211,7) 58(218,3) 79(223,6) 145(234,5) 220(242,6)  
327(250,9) 444(257,3) 563(262,9) 670(267,3) 766(270,6).

$CF_3SeSeCF_3$ : 11(253,6) 20(263,7) 34(272,5) 48(279,3) 64(284,9)  
74(287,9) 84(290,4) 98(293,7) 151(305,0) 237(314,4) 358(324,7)  
450(331,2) 616(342,7) 763(345,3).

$\text{CF}_3\text{SeSeCF}_3$  33,3 %, bezogen auf  $\text{CF}_3^+$  100 %. Entsprechendes gilt für die Verbindungspaare  $\text{CF}_3\text{OF}/\text{CF}_3\text{SF}$ ,  $\text{CF}_3\text{SCl}/\text{CF}_3\text{SeCl}$  und  $\text{CF}_3\text{SCF}_3/\text{CF}_3\text{SeCF}_3$  \*). Dies zeigt, daß die positive Ladung des Molekülions mit abnehmender Elektronegativität des zentralen Chalkogenatoms besser stabilisiert werden kann.

Weiterhin ist bemerkenswert, daß im  $\text{CF}_3\text{SH}$  im Gegensatz zum  $\text{CF}_3\text{SeH}$  das Ion  $\text{CF}_2\text{S}^+$  den Basispeak bildet und  $\text{CF}_3^+$  nur in untergeordneter Intensität auftritt [8]. Im  $\text{CF}_3\text{SeH}$  sind die Verhältnisse gerade umgekehrt. Offenbar ist die intramolekulare Abspaltung von HF beim Fragmentierungsprozess  $\text{CF}_3\text{EH}^+ \longrightarrow \text{CF}_2\text{E}^+ + \text{HF}$  (E = S, Se) im Falle von  $\text{CF}_3\text{SeH}$  wegen des größeren innermolekularen Abstands von H und F weniger begünstigt.

Aussagekräftig ist auch die relative Intensität des Fragments  $\text{CF}_3\text{Se}^+$ . Sie ist abhängig vom ionischen Charakter der Se-X-Bindung und erreicht im  $\text{CF}_3\text{SeCl}$  mit dem elektronegativsten Substituenten X ihren höchsten Wert.

Die in Tabelle 2 angegebenen relativen Intensitäten beziehen sich auf Ionen mit den Isotopen  $^{80}\text{Se}$ ,  $^{79}\text{Br}$  und  $^{35}\text{Cl}$ . Die erhaltenen Isotopenmuster stimmen mit aus natürlichen Häufigkeiten berechneten überein.

Zur Klärung der Frage nach dem dominierenden Faktor, der für die  $^{77}\text{Se}$ -chemischen Verschiebungen von Bedeutung ist [1], sind die Elektronenspektren der  $\text{CF}_3\text{Se}$ -Verbindungen von großem Interesse, da die Elektronenanregungsenergien als bestimmende Größe im paramagnetischen Term für Se-Abschirmungskonstanten diskutiert werden. Bisher sind keinerlei  $\text{CF}_3$ -substituierte Selenverbindungen elektronenspektroskopisch untersucht worden, dagegen sind die Spektren einiger entsprechender Verbindungen des Schwefels in der Literatur zu finden [13, 14]. Aliphatische Selenole haben nach [15] im UV-Bereich keine Absorptionsmaxima, von Dialkylseleniden ist nur  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$  vermessen worden [16], aber Dialkyldiselenide sind gut untersuchte Verbindungen [17].

Die Farbe der  $\text{CF}_3\text{Se}$ -Verbindungen läßt schon erkennen, daß die Absorptionsmaxima gegenüber den  $\text{CF}_3\text{S}$ -Verbindungen eine

---

\* ) Die relativen Intensitäten aus dieser Arbeit wurden mit [9] verglichen, da ähnliche Aufnahmebedingungen eingehalten wurden. Die in [10] angegebenen Spektren sind mit einer kälteren Ionenquelle gemessen worden, wobei größere Molekülpeaks auftreten.

TABELLE 2

## 70eV-Massenspektren von Trifluormethylselenverbindungen

m/e	Ion	Relative Intensitäten					
		CF <sub>3</sub> SeH	CF <sub>3</sub> SeCl	CF <sub>3</sub> SeBr	CF <sub>3</sub> SeCN	CF <sub>3</sub> SeCF <sub>3</sub>	(CF <sub>3</sub> Se) <sub>2</sub>
26	CN <sup>+</sup>				2,0		
31	CF <sup>+</sup>	14,1	16,2	9,5	4,6	5,8	8,0
35	Cl <sup>+</sup>		3,6				
50	CF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	7,2	9,5	4,9	3,0	3,2	4,8
51	CF <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	6,7					
69	CF <sub>3</sub> <sup>+</sup>	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
79	Br <sup>+</sup>			4,1			
80	Se <sup>+</sup>	21,8	47,5	18,6	9,4	6,4	15,3
81	SeH <sup>+</sup>	18,6					
92	CSe <sup>+</sup>						
106	SeCN <sup>+</sup>				8,7		
111	CFSe <sup>+</sup>	11,8	6,0	3,0	2,1	7,0	2,8
115	SeCl <sup>+</sup>		16,4				
130	CF <sub>2</sub> Se <sup>+</sup>	16,2	14,3	11,0	1,0	6,5	4,3
131	CF <sub>2</sub> SeH <sup>+</sup>	7,5					
149	CF <sub>3</sub> Se <sup>+</sup>	4,3	40,6	23,3	2,0	4,5	7,7
150	CF <sub>3</sub> SeH <sup>+</sup>	34,3					
156	CF <sub>2</sub> SeCN <sup>+</sup>						
159	SeBr <sup>+</sup>			15,6			
160	SeSe <sup>+</sup>						25,2
165	CF <sub>2</sub> SeCl <sup>+</sup>		5,1				
175	CF <sub>3</sub> SeCN <sup>+</sup>				15,2		
184	CF <sub>3</sub> SeCl <sup>+</sup>		30,6				
199	CF <sub>3</sub> SeCF <sub>2</sub> <sup>+</sup>					2,0	
209	CF <sub>2</sub> SeBr <sup>+</sup>			3,2			
210	CF <sub>2</sub> SeSe <sup>+</sup>						2,9
218	CF <sub>3</sub> SeCF <sub>3</sub> <sup>+</sup>					11,9	
228	CF <sub>3</sub> SeBr <sup>+</sup>			31,0			
229	CF <sub>3</sub> SeSe <sup>+</sup>						25,0
279	CF <sub>3</sub> SeSeCF <sub>2</sub> <sup>+</sup>						4,8
298	CF <sub>3</sub> SeSeCF <sub>3</sub> <sup>+</sup>						33,3

Rotverschiebung aufweisen müssen: z. B. ist  $\text{CF}_3\text{SeCl}$  rot,  $\text{CF}_3\text{SCl}$  gelb,  $\text{CF}_3\text{SeSeCF}_3$  gelb und  $\text{CF}_3\text{SSCF}_3$  farblos. Die Elektronenspektren aller in Tabelle 3 und Abbildung 1 angegebenen Verbindungen zeigen ein Absorptionsmaximum im Bereich zwischen 230 und 290 nm. Dieses ist sicherlich auf Elektronenübergänge, die durch den Chromophor -Se- verursacht werden, zurückzuführen, denn sowohl Alkane als auch Perfluoralkane zeigen in diesem Bereich keine Absorption. Die langwelligen Banden von  $\text{CF}_3\text{SeCl}$  (380 und 480 nm) und  $\text{CF}_3\text{SeBr}$  (414 und 510 nm) können auf die Beteiligung der Halogenatome Cl bzw. Br zurückgeführt werden, da die anderen Verbindungen keine entsprechenden Banden aufweisen. Im Vergleich mit  $\text{CF}_3\text{Cl}$  (zwei Banden zwischen 200 und 120 nm [18]) und  $\text{CF}_3\text{Br}$  ( $\lambda_{\text{max}}$  265 nm [19]) übt der Einbau des Chromophors -Se- einen beträchtlichen bathochromen Effekt aus. Schließlich zeigen alle Verbindungen eine sehr intensitätsstarke Absorption im Bereich  $<200$  nm. Diese zeigt im Falle von  $\text{CF}_3\text{SeCl}$ ,  $\text{CF}_3\text{SeCN}$  und  $\text{CF}_3\text{SeCF}_3$  bei niedrigen Gasdrücken eine Schwingungs-Feinstruktur. Die Feinaufspaltung von etwa 1,7 nm wird durch eine Molekülschwingung im angeregten Zustand von ca. 400 bis 430  $\text{cm}^{-1}$  verursacht. Nach schwingungsspektroskopischen Untersuchungen von MARSDEN [4] kommen somit Se-Ligand-Streckschwingungen in Betracht, die in diesen drei Verbindungen alle ähnliche Frequenzen aufweisen.

Der Vergleich der Lage der Absorptionsbanden mit verwandten Verbindungen führt zu folgenden Erkenntnissen:  $\text{CF}_3\text{SeSeCF}_3$  (289 nm) zeigt im Vergleich mit  $\text{CH}_3\text{SeSeCH}_3$  (316 nm [17]) eine Blauverschiebung, aber gegenüber der entsprechenden Schwefelverbindung  $\text{CF}_3\text{SSCF}_3$  (235 nm [13]) eine Rotverschiebung. Die Absorption liegt noch innerhalb des für Dialkyldiselenide gefundenen Bereiches von 286 nm bis 316 nm [17]. Für  $\text{CF}_3\text{SeCF}_3$  (277 nm) ist eine noch größere Rotverschiebung gegenüber  $\text{CF}_3\text{SCF}_3$  (210 nm [13]) zu beobachten. Da von  $\text{CH}_3\text{SeCH}_3$  keine Daten bekannt sind, ist nur ein Vergleich mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SeC}_2\text{H}_5$  (250 nm [16]) möglich, der die Absorption von  $\text{CF}_3\text{SeCF}_3$  als erstaunlich langwellig erscheinen läßt. Die Rotverschiebung der dem Chlor zugeschriebenen Absorption von  $\text{CF}_3\text{SeCl}$  (380 nm) gegenüber  $\text{CF}_3\text{SCl}$  (333 nm [14]) ist etwas geringer. Die Bande für  $\text{CF}_3\text{SeCl}$  bei 232 nm hat im  $\text{CF}_3\text{SCl}$  kein Gegenstück mehr im nahen UV-Bereich.

TABELLE 3

## Elektronenspektren von Trifluormethylselenverbindungen

	$\lambda_{\max}$ (log $\epsilon$ )	$\lambda_{\min}$ (log $\epsilon$ )	$\lambda_{\max}$ (log $\epsilon$ )	$\lambda_{\min}$ (log $\epsilon$ )	$\lambda_{\max}$ (log $\epsilon$ )	Sh (log $\epsilon$ )
$\text{CF}_3\text{SeH}$		235 (1,53)	250 (1,58)			
$\text{CF}_3\text{SeCl}$		203 (1,64)	232 (2,28)	315 (0,41)	380 (1,55)	480 (0,84)
$\text{CF}_3\text{SeBr}$		220 (1,43)	268 (2,26)	350 (0,84)	414 (1,84)	510 (1,35)
$\text{CF}_3\text{SeCN}$	198 (2,30)	245 (1,10)	286 (1,58)			
$\text{CF}_3\text{SeCF}_3$		250 (0,79)	277 (0,89)			220 (0,94)
$\text{CF}_3\text{SeSeCF}_3$	198 (2,68)	245 (1,71)	289 (2,36)			345 (1,64)

Sh = Schulter, geschätzte Lage des Maximums

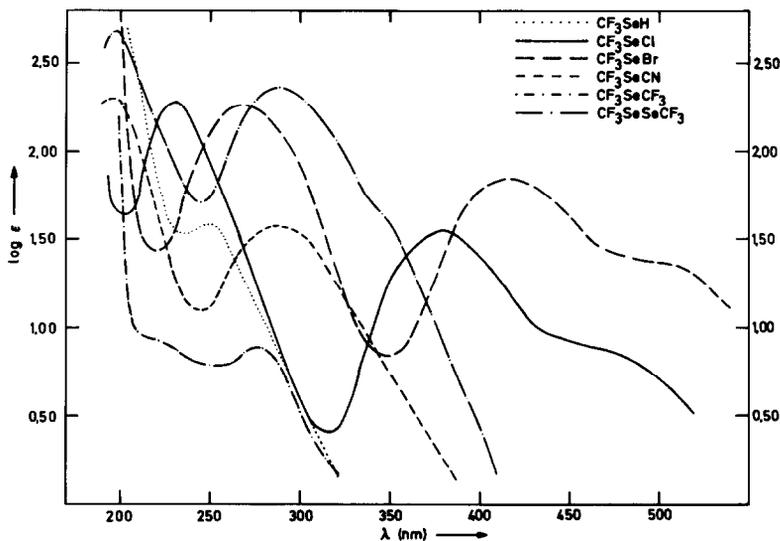


Abb. 1. Elektronenspektren von Trifluormethylselenverbindungen

Für  $\text{CF}_3\text{SeH}$  (250 nm) und  $\text{CF}_3\text{SH}$  (218 nm [14]) gelten ähnliche Verhältnisse wie oben. Danach sollten auch Alkylselenole im Gegensatz zu der in [15] vertretenen Auffassung, daß sie keine Bande im nahen UV-Bereich haben, eine Absorption zeigen.

## EXPERIMENTELLES

### Darstellung der Verbindungen

$\text{CF}_3\text{SeCl}$  und  $\text{CF}_3\text{SeBr}$  wurden durch Umsetzung von  $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$  mit  $\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{Br}_2$  im Molverhältnis 1:2 und  $\text{CF}_3\text{SeSeCF}_3$  analog mit  $\text{J}_2$ , jedoch im Molverhältnis 1:1 dargestellt [2].  $\text{CF}_3\text{SeCN}$  wurde aus  $\text{CF}_3\text{SeCl}$  und  $\text{AgCN}$  [2],  $\text{CF}_3\text{SeCF}_3$  aus  $\text{CF}_3\text{COOAg}$  und  $\text{Se}$  [20] erhalten. Die Reinigung der Rohprodukte, die einige Prozent  $\text{CF}_3\text{SeSeCF}_3$  enthielten, erfolgte durch mehrfache fraktionierte Kondensation. Auf diese Weise wurden jeweils geringe Anteile des gesamten Produkts als Reinsubstanz isoliert, die nur noch 0,5 bis 1 %  $\text{CF}_3\text{SeSeCF}_3$  enthielten.

Für die Bestimmung des Gehalts an solch geringen Mengen F-haltiger Verunreinigungen in fluorierten Produkten ist die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie dann hervorragend geeignet, wenn man als Maß die  $^{13}\text{C}$ -Satelliten des Hauptproduktsignals heranzieht.

Zur Darstellung von  $\text{CF}_3\text{SeH}$  wurden in einer typischen Reaktion 8,85 g (17,8 mmol)  $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$  in ein mit Ventil versehenes Glasgefäß eingewogen. Nach dem Evakuieren des Gefäßes wurden an einer Vakuumapparatur 4,43 g (17,3 mmol) Jodwasserstoff dazukondensiert (gasvolumetrische Messung, anschließende Wägung). Das Reaktionsgefäß wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, einmal kräftig geschüttelt und über Nacht liegen gelassen.  $\text{CF}_3\text{SeH}$  wurde aus dem auf  $-100^\circ\text{C}$  (Äthanol-Kältebad) gekühlten Reaktionsgefäß in der Vakuumapparatur in ein auf  $-196^\circ\text{C}$  (fl.  $\text{N}_2$ ) gekühltes Kondensationsgefäß übergeführt. Ausbeute 5,17 g (34,5 mmol).

Bei  $-100^\circ\text{C}$  läßt sich eine quantitative Trennung von  $\text{CF}_3\text{SeH}$  ( $p = 5$  Torr) und  $\text{CF}_3\text{SeSeCF}_3$  ( $p < 0,01$  Torr) erzielen.

### Geräte und Meßtechnik

Die Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer VARIAN MAT CH5 (Ionisierungsenergie 70 eV, Emission 30  $\mu\text{A}$ , Ionenquellentemperatur  $300^\circ\text{C}$ ) aufgenommen.

Zur Aufnahme der Elektronenspektren diente ein PERKIN ELMER SPECTROPHOTOMETER 402, welches einen Meßbereich von 190 bis 850 nm besitzt. Die Proben wurden an einer Vakuumapparatur in eine Aluminiumküvette mit Viton-O-Ringen und Quarzfenstern (Infrasil, Heraeus, Hanau, B.R.D.) übergeführt. Es wurden je nach Substanz Drücke zwischen 2 und 200 Torr eingestellt und Gasphasenspektren aufgenommen. Jede Substanz wurde bei mindestens vier verschiedenen Drücken gemessen. Die Berechnung des Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  erfolgte nach folgender Gleichung:

$$\epsilon = \frac{E}{p} \frac{760}{273} \frac{22,4}{8,5} \frac{295}{1} \text{ l/mol cm}$$

E = Extinktion, p = Druck in Torr, Küvettenlänge 8,5 cm, Temperatur 295 K.

Die Dampfdrücke wurden mit einem Edelstahlmembranmanometer (SENSOTEC, Typ 60B, Lieferfirma: Burster, Gernsbach, B.R.D.) mit einer Genauigkeit von  $\pm 1$  Torr bestimmt. (Quecksilbermanometer sind ungeeignet, da einige der untersuchten Substanzen mit Hg reagieren.) Zu Temperaturen über 295 K gehörende Dampfdrücke wurden durch Siedepunktsbestimmungen unter entsprechenden Stickstoffdrücken mittels Siedestäbchen bestimmt.

Zur Schmelzpunktsbestimmung wurden die Substanzen in 6 mm-Glasröhrchen einkondensiert und die Röhrchen abgeschmolzen. Ein kleiner Temperaturfühler (Pt 100) wurde außen an die Stelle angebracht, wo sich der Flüssigkeitsspiegel befand. Nach dem Abkühlen durch Eintauchen der Probe in flüssigen Stickstoff, der sich bis zu einer Höhe von 20 cm in einem 80 cm hohen nicht verspiegelten Dewargefäß mit einem Innendurchmesser von 5 cm befand, wurde die zu messende Probe bis etwa 1-2 cm über den Flüssigkeitsspiegel des Stickstoffs herausgehoben. Dabei stieg die Temperatur langsam an. Der Schmelzpunkt war bei glasartig erstarrten Proben daran zu erkennen, daß eine am Flüssigkeitsspiegel ausgebildete trichterförmige Vertiefung schnell verschwand. In der Nähe des Schmelzpunktes wurde ein Temperaturanstieg von etwa 1/2 bis 1 Grad/min durch Regulierung des Abstandes über dem flüssigen Stickstoff eingestellt. Jede Messung wurde mindestens 5 mal durchgeführt. Reproduzierbarkeit  $\pm 1^\circ \text{C}$ .

## DANK

Herrn Prof. Dr. mult. A. HAAS für die großzügige Förderung dieser Arbeit.

## LITERATUR

- 1 W. Gombler, Publikation in Vorbereitung.
- 2 J.W. Dale, H.J. Emeléus und R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, (1958) 2939.
- 3 N.N. Yarovenko, V.N. Shemania und G.B. Gazieva, *J. Gen. Chem. USSR*, 29 (1959) 924.
- 4 C.J. Marsden, *J. Fluorine Chem.*, 5 (1975) 401.
- 5 N. Welcman und M. Wulf, *Israel J. Chem.*, 6 (1968) 37.
- 6 N.N. Yarovenko, M.A. Raksha und V.N. Shemania, *J. Gen. Chem. USSR*, 30 (1960) 4032.
- 7 A. Haas in "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie", 8. Auflage, Bd. 12, Ergänzungswerk, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- 8 W. Gombler und F. Seel, *Z. Naturforsch.*, 30b (1975) 169.
- 9 N.R. Zack und J.M. Shreeve, *J. Fluorine Chem.*, 5 (1975) 153.
- 10 W. Gombler, *Z. anorg. allg. Chem.*, 439 (1978) 193.
- 11 J.L. Huston und M.H. Studier, *J. Fluorine Chem.*, 13 (1979) 235.
- 12 W. Gombler, *J. Fluorine Chem.*, 9 (1977) 233.
- 13 G.R.A. Brand, H.J. Emeléus und R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, (1952) 2549.
- 14 R.N. Haszeldine und J.M. Kidd, *J. Chem. Soc.*, (1953) 3219.
- 15 D.L. Klayman und W.H.H. Günther, Ed., 'Organic Selenium Compounds: Their Chemistry and Biology', Wiley-Interscience New York, 1973, Kapitel 15.
- 16 G.M. Bogolyubov und Yu.N. Shlyk, *J. Gen. Chem. USSR*, 39 (1969) 1723.
- 17 G. Bergson, *Ark. Kemi*, 13 (1958) 11.
- 18 E.L. Garvin und A. Roder, *Nucl. Instr. Methods*, 93 (1971) 593.
- 19 G. Herzberg, 'Molecular Spectra and Molecular Structure III. Electronic Spectra of Polyatomic Molecules', Princeton, N.J., Toronto-New York-London, 1966, S. 162, 532, 626.
- 20 H.J. Emeléus und N. Welcman, *J. Chem. Soc.*, (1963) 1268.