

Halogenderivate der Pentafluoroorthoselensäure

Konrad Seppelt

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, D-6900 Heidelberg 1,
Im Neuenheimer Feld 7

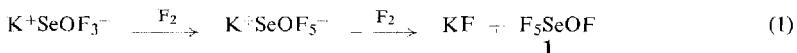
Eingegangen am 25. Juli 1972

Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen F_5SeOCl , F_5SeOBr , $(F_5SeO)_3Br$ neben dem schon bekannten F_5SeOF werden beschrieben. Bei der Synthese des letzteren fällt auch das bekannte Peroxid $F_5SeO-OSeF_5$ an. Das formale Anhydrid der Pentafluoroorthoselensäure, $F_5SeOSeF_5$, konnte bei der Zersetzung des Xenonsalzes $(F_5SeO)_2Xe$ erhalten werden. Entsprechende Jodverbindungen, F_5SeOJ und $(F_5SeO)_3J$, sind zersetztlich und konnten nur anhand ihrer ^{19}F -NMR-Spektren nachgewiesen werden.

Halogen Derivatives of Pentafluoroorthoselenic Acid

Preparation and properties of F_5SeOCl , F_5SeOBr , $(F_5SeO)_3Br$, and of the known compound F_5SeOF are given. The known peroxide $F_5SeO-OSeF_5$ is a by-product in the synthesis of F_5SeOF . The formal anhydride of pentafluoroorthoselenic acid, $F_5SeOSeF_5$, is the main product of the decomposition of the xenon salt $(F_5SeO)_2Xe$. Iodine compounds like F_5SeOJ and $(F_5SeO)_3J$ are not stable and could only be detected by their ^{19}F n.m.r. spectra.

Mitra und Cady¹⁾ erhielten (Fluoroxy)selenpentafluorid, F_5SeOF (**1**), und Bis(pentafluorselen)peroxid, $F_5SeO-OSeF_5$ (**2**), durch Fluorierung von Selendioxid und Seleninylchlorid. Ausgehend vom Kalium-trifluoroselenat(IV), $K^+SeOF_3^{-2)}$, gelang es, die Synthese von **1** zu verbessern³⁾. Es ist anzunehmen, daß sich bei der Umsetzung des Kalium-trifluoroselenats(IV) mit Fluor zunächst Kalium-pentafluoroorthoselenat bildet, das mit weiterem Fluor zu **1** reagiert.



Da inzwischen die Salze der Pentafluoroorthoselensäure rein dargestellt werden können⁴⁾, war es möglich, diesen Reaktionsverlauf stufenweise nachzuvollziehen. Wie nicht anders zu erwarten, ergab die Umsetzung von Cäsium-pentafluoroorthoselenat mit Fluor (Fluoroxy)selenpentafluorid (**1**). Die unvermeidliche Selenhexafluorid-Bildung tritt zurück, wenn man vom Quecksilber-bis(pentafluoroorthoselenat) ausgeht. Hier spielt offenbar der homöopolare Charakter der Quecksilber-Sauerstoff-Bindung eine große Rolle.

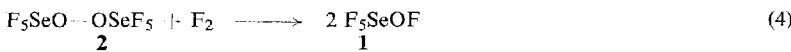
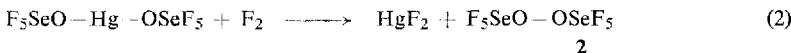
¹⁾ G. Mitra und G. H. Cady, J. Amer. chem. Soc. **81**, 2646 (1959).

²⁾ R. Paetzold und K. Aurich, Z. anorg. allg. Chem. **348**, 94 (1966).

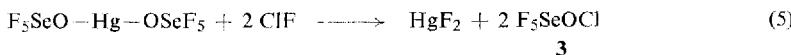
³⁾ J. E. Smith und G. H. Cady, Inorg. Chem. **9**, 1442 (1970).

⁴⁾ K. Seppelt, Chem. Ber. **105**, 2431 (1972).

Bei Unterschluß an Fluor tritt in größeren Mengen das Peroxid **2** auf, eine überraschend stabile Substanz. Der Entstehungsmechanismus konnte durch Umsetzung von Quecksilbersalz mit **1** geklärt werden. Umgekehrt erhielten Mitra und Cady¹⁾ **1** aus dem Peroxid **2** bei der Einwirkung von elementarem Fluor.



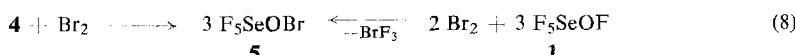
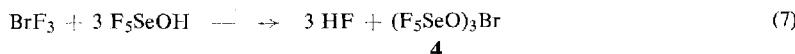
Es lag nahe, diese einfachen Reaktionen mit anderen Halogenen zu versuchen. Doch bereits mit Chlor reagiert das Quecksilbersalz nicht mehr. Dafür gelang die Umsetzung mit Chlorfluorid zu 3. Das Chlor-pentafluoroorthoselenat (3) ist thermisch sehr stabil, eine zitronengelbe Flüssigkeit mit hohem Dampfdruck. 3 ist sehr hydrolyseempfindlich und ergibt bereits an feuchter Luft Dichloroxid (Gleichung 6).



Hiermit kann als bewiesen gelten, daß die Pentafluoroorthoselengruppe elektro-negativer ist als Chlor.

Für die homologe Bromverbindung wurde eine erhöhte Stabilität erwartet, da der Elektronegativitätsunterschied ein Maß für die Stabilität einer Bindung sein kann. Weil aber Brommonofluorid nicht in reiner Form erhalten werden kann, wurde ein Umweg zur Herstellung des Brom-pentafluoroorthoselenats vollzogen. Zunächst wurde Brom-tris(pentafluoroorthoselenat) (**4**) hergestellt in völlig analoger Weise zum Xenonsalz⁵⁾.

Die Bromverbindung **4** reagiert sofort und quantitativ mit elementarem Brom zum gesuchten Brom-pentafluoroorthoselenat (**5**). Dieses konnte aber auch aus **1** und Brom erhalten werden.

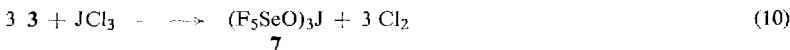
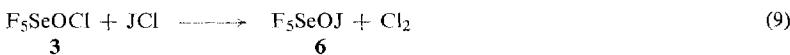


Die Bromverbindung **5** ist eine rubinrote Flüssigkeit, deren Aggressivität, gemessen am Chlor-pentafluoroorthoselenat, deutlich abgenommen hat. Die dreiwertige Bromverbindung **4** ist oberhalb ihres Schmelzpunktes (19°) eine sehr viskose, zartgelbe Flüssigkeit. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt nur eine Art von F_5SeO -Gruppen an, so daß ein schneller Austausch der erwartungsgemäß verschiedenen gebundenen Liganden angenommen werden kann. Hierbei treten möglicherweise polymere Strukturen auf, so daß auch die beträchtliche Viskosität erkläbar wird. Trotz dieser Eigenschaften ist **4** im Ölumpenvakuum unzersetzt destillierbar.

⁵⁾ K. Seppelt, Angew. Chem. **84**, 715 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. **11**, 723 (1972).

Die Erweiterung dieser Reihe auf die entsprechenden Jodverbindungen macht Schwierigkeiten, da die Oxidationskraft des sechswertigen Selens ausreicht, um Jod zu Jodpentafluorid zu oxidieren. Ein Derivat des fünfwertigen Jods, das sehr stabil sein könnte, wurde bisher nicht erhalten, da z.B. Pentafluoroorthoselensäure nicht mit Jodpentafluorid unter Fluorwasserstoffsaustritt zur Reaktion gebracht werden konnte.

Zur Herstellung der ein- und dreiwertigen Jodverbindung wurde eine neue Synthese entdeckt, die vom Chlor-pentafluoroorthoselenat (**3**) ausgeht. Dieses reagiert mit Jodchlorid und Jodtrichlorid unter Chlorabspaltung zu den gesuchten Verbindungen **6** und **7**.



Bei diesen überraschend glatt ablaufenden Umsetzungen macht man sich die Tatsache zunutze, daß das Chlor in den Reaktionspartnern entgegengesetzte Teilladung besitzt und spontan zu elementarem Chlor kommutiert, welches aus der Frigenlösung sofort entwicht. Es hat sich als präparativ einfacher erwiesen, statt der Chlorverbindung **3** die Bromverbindung **5** einzusetzen. Hierbei entsteht zumindest intermediär Bromchlorid. Der präparative Vorteil liegt darin, daß die Bromverbindung viel einfacher herzustellen ist.

6 ist ein brauner, **7** ein hellroter Festkörper, beide schmelzen etwa bei Raumtemperatur. Sie zersetzen sich oberhalb ihres Schmelzpunktes in stark exothermer Reaktion, wobei **6** zu Seleninylfluorid, Jodpentafluorid und Jod zerfällt, während **7** nur Seleninylfluorid und Jod-pentafluorid ergibt. Die geringe Stabilität erlaubte zum Beweis der Existenz der Verbindungen nur die Aufnahme der ^{19}F -NMR-Spektren (s. Tab.), aus denen in beiden Fällen das Vorliegen von F_5Se -Gruppen gesichert ist⁶⁾ und die Lage der chemischen Verschiebungen durchaus mit der Erwartung (extrapoliert aus den chemischen Verschiebungen der anderen Halogenederivate) übereinstimmt. Als weiterer Beweis kann noch angeführt werden, daß **7** unter Jodaufnahme in **6** übergeht, was ebenfalls mit den Kernresonanzspektren nachgewiesen werden kann.

IR- und Raman-Aufnahmen waren nicht möglich, weil die Substanzen die thermische Belastung durch Strahlung nicht überstehen, auch in verdünnter Lösung nicht. Damit kann die Existenz von **6** und **7** noch nicht als bewiesen gelten.

^{19}F -NMR der Pentafluoroorthoselensäurederivate, AB_4 -Systeme
(60 MHz, CFCl_3 als Standard)

	δ_{A} (ppm)	δ_{B} (ppm)	J_{AB}	$R (= \frac{J_{\text{AB}}}{\delta_{\text{AB}}})$	$J_{^{77}\text{Se}-\text{A}}$	$J_{^{77}\text{Se}-\text{B}}$
$\text{F}_5\text{SeOF}^{\text{a},\text{b})}$ (1)	—54.2	—52.1	230	1.9		1420
F_5SeOCl (3)	—64.5	—58.2	231	0.660	1350	1453
F_5SeOBr (5)	—67.6	—59.5	227	0.496	1360	1413
$[\text{F}_5\text{SeOJ}]$ (6)	—92.0	—74.0	229	0.225	1240	1255
$(\text{F}_5\text{SeO})_3\text{Br}^{\text{a})}$ (4)	—71.9	—72.3	230	10.0		1405
$[(\text{F}_5\text{SeO})_3\text{J}]$ (7)	—79.6	—71.2	239	0.500	1300	1320
$\text{F}_5\text{SeOSeF}_5^{\text{c})}$ (8)	—62.7	—76.0	226	0.301	1395	1430
$\text{F}_5\text{SeOOSeF}_5^{\text{a})}$ (2)	—55.2	—54.4	230	5.0		1431

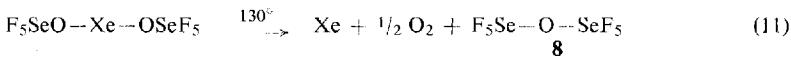
^{a)} Wegen des großen R -Wertes können die Zahlenwerte nur als vorläufig betrachtet werden. Aus dem gleichen Grund kann nicht zwischen axialer und äquatorialer ^{19}F - ^{77}Se -Kopplung unterschieden werden.

^{b)} $\delta_{\text{OF}} = -155$ ppm, AB_4X -System, Kopplung AX und BX nicht vernachlässigbar.

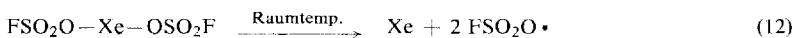
^{c)} AA'B₄B₄'-System: $J_{\text{BB}'} = 6.6$ Hz, $J_{\text{AA}'} = 0$, $J_{\text{AB}'} = 0$.

⁶⁾ K. Seppelt, Chem. Ber. **105**, 3131 (1972).

Die Jodverbindungen sind auch Analoge zu den bekannten Xenon-pentafluoro-orthoselenaten⁵⁾. Xenon-bis(pentafluoroorthoselenat) zerfällt oberhalb 130° schnell und fast quantitativ zu Xenon, Sauerstoff und Bis(pentafluorselen)oxid (**8**).

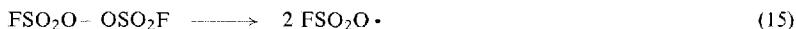


Dieses ist eine farblose, sehr inerte Flüssigkeit, die sich auf Grund ihrer Eigenchaften gut in die Reihe F_5SOSF_5 ⁷⁾ und $\text{F}_5\text{TeOTeF}_5$ ⁸⁾ einfügt. **8** war schon einmal auf Grund eines Massenspektrums nachgewiesen worden³⁾, allerdings stimmen die Kernresonanzdaten nicht überein. Bei der Zersetzung des Xenonsalzes wurde kein Bis(pentafluorselen)peroxid gefunden. Peroxidbildung tritt auch beim thermischen Zerfall der Pentafluoroorthotellurate des Xenons nicht ein⁹⁾. Dagegen ergibt Pyrolyse anderer Xenon(II)-Salze, z.B. des Xenon-bis(fluorosulfats), Xenon und Peroxydisulfuryldifluorid¹⁰⁾. Hier wird offensichtlich das Fluorsulfuryl-Radikal gebildet, das zum Peroxid rekombiniert.



Die erste Reaktion wird begünstigt durch die Stabilität des gebildeten Radikals¹¹⁾ und läuft deshalb schon bei Raumtemperatur ab. Damit wird auch erklärbar, warum die Pentafluoroorthoselensäure- und -tellursäureverbindungen des Xenons so viel stabiler sind, obwohl die Säurereste als weniger elektronegative Liganden zu betrachten sind: Das Radikal $\text{F}_5\text{SeO}^\bullet$ ist weniger stabil.

Als mögliche Radikalerzeugung wäre ein Zerfall des Peroxids anzusehen, dieser findet nicht statt, wird aber beim Peroxydisulfuryldifluorid beobachtet¹¹⁾.



Das Fluorsulfuryl-Radikal wird offenbar stabilisiert durch mesomere Äquivalenz der drei Sauerstoffatome.

Die Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung im Bis(pentafluorselen)peroxid ist dagegen sehr stabil, was allein schon die hohe Lage der O—O-Valenzschwingung im Raman-Spektrum nahelegt: 897 cm^{-1} .

Mein Dank gilt in erster Linie Herrn Prof. Dr. W. Sundermeyer für die Unterstützung, die er dieser Arbeit gewährt hat, auch Herrn Dr. R. Geist für die mühevolle Aufnahme der Massenspektren sowie Herrn Dr. H.-H. Eysel für die Aufnahme des Raman-Spektrums.

⁷⁾ H. L. Roberts, J. chem. Soc. [London] **1962**, 3183.

⁸⁾ A. Engelbrecht, W. Loreck und W. Nehodada, Z. anorg. allg. Chem. **360**, 88 (1968).

⁹⁾ F. Sladky, Mh. Chem. **101**, 1559 (1970).

¹⁰⁾ N. Bartlett, M. Wechsberg, F. Sladky, P. A. Bullinger, G. R. Jones und R. D. Burbank, Chem. Commun. **1969**, 703.

¹¹⁾ F. B. Dudley und G. H. Cady, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3375 (1963).

Experimenteller Teil

Die ^{19}F -NMR-Spektren wurden mit dem Gerät C-60 HL der Fa. Japan Electron Optics Lab. Ltd., die Raman-Spektren, angeregt durch einen He-Ne-Laser der Fa. O.I.P., 190 mW, mit einem Gerät PH1 der Fa. Coderc, die IR-Spektren mit dem Gerät '457' der Fa. Perkin Elmer und die Massenspektren mit dem Gerät CH 7 der Fa. Varian aufgenommen.

Pentafluoroorthoselensäure wurde nach der verbesserten Vorschrift⁶⁾, Cäsium-pentafluoroorthoselenat und Quecksilber-bis(pentafluoroorthoselenat) nach l. c.⁴⁾, Xenondifluorid nach l. c.¹²⁾ erhalten.

Die Interhalogenverbindungen standen zur Verfügung.

(Fluoroxy)selenpentafluorid (1)

a) 58.3 g (0.1 mol) Quecksilber-bis(pentafluoroorthoselenat) werden in einem V4A-Schüttelautoklaven (250 ml Inhalt) gegeben und ca. 10 g (0.26 mol) Fluor einkondensiert. Anschließend läßt man 14 h bei Raumtemp. schütteln. Nach Ablassen des flüchtigen Autoklaventhalts in eine auf -198° gekühlte Falle wird der nichtflüchtige Inhalt ausgewogen: Gef. 25 g, ber. 23.9 g Quecksilberfluorid. Der flüchtige Teil besteht neben überschüss. Fluor aus wenig Sauerstoff und Selenhexafluorid, etwa 40 g **1** und sehr wenig Peroxid **2**. Die Aufarbeitung erfolgt durch Hochvakuumdestillation und ergibt **1**, verunreinigt mit wenig Selenhexafluorid. Sdp. -30° , Schmp. -55° (vgl. l. c.¹¹⁾). Ausb. 31 g (74%). Da die Substanz bereits gut charakterisiert wurde, konnte auf die schwierige Analyse verzichtet werden, zumal diese ohnehin nur das Selen-Fluor-Verhältnis ergeben kann, welches durch den Selenhexafluorid-Gehalt nicht beeinflußt wird.

IR (gasf., CsJ, FEP-Beschichtung): 920 schw, 760 ss, 740 schw, Sch, 665 schw, 629 m, 437 s, 422 s, 370 cm^{-1} m.

b) 32.4 g (0.1 mol) Cäsium-pentafluoroorthoselenat werden wie oben mit einem Überschuß Fluor (10 g) 24 h im Autoklaven geschüttelt. Man erhält nach der Aufarbeitung 12 g **1**, stark verunreinigt mit Selenhexafluorid. Im Autoklaven verbleiben 20 g Cäsumsalz, die Umsetzung bleibt unvollendet.

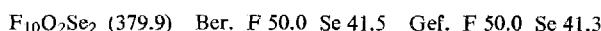
Bis(pentafluorselen)peroxid (2)

a) 58.3 g (0.1 mol) Quecksilber-bis(pentafluoroorthoselenat) werden im Schüttelautoklaven 5 h mit 4 g (0.105 mol) Fluor behandelt. Man erhält 35 g flüchtige Substanz und einen Rückstand von 26 g (ber. 23.9 g). Bei -78° wird alles Flüchtige abgezogen (Selenhexafluorid, **1**, Spuren Fluor und Sauerstoff). Der Rest wird mit viel Wasser hydrolysiert. Es scheidet sich als untere Phase eine farblose Flüssigkeit ab, die aus weitgehend reinem **2** besteht: 18 g (47%), Sdp. 74° , Schmp. -61.5° (vgl. l. c.¹¹⁾).

IR (gasf., CsBr): 765 ss, 750 m, Sch, 740 s, 662 schw, 582 m, 533 schw, 477 m, 447 m, 419 ss, 390 sschw, 368 cm^{-1} m.

Raman (fl.): 897 p (8), 763 dp (1), 747 p (7), 742 dp (2), 660 p (100), 632 dp (5), 578 dp (4), 474 dp (0), 442 p (7), 418 p (2), 387 p (15), 366 dp (1), 329 p (4), 301 dp (0), 275 p (10), 259 p (3), 193 p (9), 141 cm^{-1} p (40).

Massenspektrum (70 eV), Intensitäten bezogen auf die Summe der Isotopenpaks von F_5Se^+ : $\text{F}_{10}\text{Se}_2\text{O}_2^+$ *m/e* 378–384 (0.4%), $\text{F}_9\text{Se}_2\text{O}^+$ 341–349 (0.4), F_7Se_2^+ (?) 287–295 (0.5), F_5SeO^+ 187–193 (0.7), F_5Se^+ 171–177 (100), F_3SeO^+ 149–155 (40), F_3Se^+ 133–139 (59), F_2Se^+ 114–120 (44), FSeO^+ 111–117 (27), FSe^+ 95–101 (10), SeO^+ 92–98 (7), Se^+ 76–82 (7).



¹²⁾ W. E. Falconer und W. A. Sunder, J. inorg. nucl. Chem. **29**, 1380 (1961).

b) Aus **1**: 29.2 g (0.05 mol) Quecksilber-bis(pentafluoroorthoselenat) werden 24 h mit 21 g (0.1 mol) **1** im Schüttelautoklaven behandelt. Man erhält 28 g flüchtige Anteile und 22 g zum Teil unumgesetztes Quecksilbersalz. Aufarbeitung wie oben ergibt 17 g (45%) **2**.

Chlor-pentafluoroorthoselenat (3): 58.3 g (0.1 mol) Quecksilber-bis(pentafluoroorthoselenat) werden bei Raumtemp. im Schüttelautoklaven mit einem kleinen Überschuß (13 g, 0.24 mol) Chlorfluorid umgesetzt. Man erhält 47.4 g flüchtige Bestandteile und einen Rückstand, bestehend aus 24.0 g (ber. 23.9 g) Quecksilberfluorid. Die flüchtigen Teile werden in einer Ganz-Teflon-Apparatur⁴⁾ destilliert, man erhält sofort sehr reines **3** als zitronengelbe Flüssigkeit. Sdp. 31.5°, Schmp. –115°, Ausb. 42 g (93%).

Teilweise hydrolysiertes **3** ist daran zu erkennen, daß es sich beim Abkühlen auf –78° dunkelrot bis schwarz färbt, der Farbwechsel röhrt vom gebildeten Dichloroxid her. Gleichzeitig läßt sich dazu spektroskopisch (IR und ¹⁹F-NMR) die Bildung von Pentafluoroorthoselensäure nachweisen.

IR (gasf. NaCl): 798 m, 742 ss, 725 m, Sch, 650 m, 578 cm^{–1} m.

Massenspektrum (70 eV): F₅SeOCl⁺ m/e 224–232 (3%), F₅Se⁺ 171–177 (13), F₄SeO⁺ 168–174 (16), F₃SeO⁺ 149–155 (100), F₃Se⁺ 133–139 (94), F₂SeO⁺ 130–136 (98), F₂Sc⁺ 114–120 (25), FSeO⁺ 111–117 (98), FSe⁺ 95–101 (26), SeO⁺ 92–98 (29), Sc⁺ 76–82 (40), Cl 35.37 (10).

ClF₅OSe (225.4) Ber. F 42.1 Cl 15.7 Gef. F 41.3 Cl 15.45

Brom-tris(pentafluoroorthoselenat) (4): 13.7 g (0.1 mol) Bromtrifluorid werden unter Kühlung mit einem großen Überschuß (90 g, 0.47 mol) Pentafluoroorthoselensäure vermischt. Es bildet sich sofort eine rote Lösung. Hieraus wird in einer Teflon-Destillationsapparatur sehr langsam der sich bildende Fluorwasserstoff abdestilliert. Anschließend zieht man bei 1 Torr alles Flüchtige ab (Pentafluoroorthoselensäure und kleine Mengen an Brom-pentafluoroorthoselenat, **5**). Die verbleibende gelbe, viskose Lösung wird in einer Kurzweg-Glas-Destillationsapparatur bei 0.2 Torr destilliert, Sdp. 43°/0.2 Torr. Man erhält 46 g (71%) als klare, gelbe, viskose Flüssigkeit, Schmp. 19°.

IR (Film, CsJ, FEP-Beschichtung): 770 s Sch, 740 ss, b, 783 m, 660 schw, 640 schw, 550 schw, 420 cm^{–1} s, b.

Raman (flüssig): 789 dp (1), 767 dp (3), 733 p (10), 703 p (20), 694 dp (1), 659 p (100), 633 p (15), 555 dp (10), 538 p (30), 468 p (9), 417 p (5), 385 p (10), 321 p (30), 302 p (15), 269 dp (2), 236 dp (1), 226 p (30), 204 dp (3), 192 p (3), 154 p (80), 136 p (5), 101 cm^{–1} p (40).

Massenspektrum (70 eV): F₁₀Se₂O₂Br⁺ m/e 455–465 (6%), F₆SeOBr⁺ 284–291 (8), F₅SeOBr⁺ 266–274 (8), F₅Se⁺ 171–177 (14), F₄SeO⁺ 168–174 (21), F₃SeO⁺ 149–155 (100), F₃Se⁺ 133–139 (94), F₂SeO⁺ 130–136 (50), F₂Sc⁺ 114–120 (22), FSeO⁺ 111–117 (51), BrF⁺ 98, 100 (45), FSe⁺ 95–101 (17), SeO⁺ 92–98 (20), Br⁺ 79, 81 (36), Se⁺ 76–82 (33).

BrF₁₅O₃Se₃ (649.7) Ber. F 43.8 Br 12.30 Gef. F 43.1 Br 12.44

Brom-pentafluoroorthoselenat (5)

a) 65 g (0.1 mol) Brom-tris(pentafluoroorthoselenat) (**4**) werden in den Kolben der Teflon-Destillationsapparatur gegeben und anschließend 16 g (0.1 mol) Brom zugetropft. Das Brom wird fast augenblicklich verbraucht. Die Viskosität der Lösung nimmt schnell ab. Bei vollständiger Zugabe des Broms erhält man eine rubinrote, leicht bewegliche Flüssigkeit. Diese wird in der beschriebenen Apparatur destilliert. Nach einem Vorlauf (Brom, Pentafluoroorthoselensäure) erhält man 76 g (94%) reines **5**, Sdp. 67°, Schmp. –85°.

IR (Film, CsJ, FEP-Beschichtung): 760 m, Sch, 731 ss, 710 m, Sch, 643 m, 558 m, 435 m, 422 cm^{–1} m.

Massenspektrum (70 eV): F_5SeOBr^+ m/e 266–274 (100%), F_3SeOBr^+ 228–236 (4), F_5Se^+ 171–177 (23), F_3SeO^+ 149–155 (29), F_3Se^+ 133–139 (46), F_2SeO^+ 130–136 (5), F_2Se^+ 114–120 (11), $FSeO^+$ 111–117 (17), FSe^+ 95–101 (6), SeO^+ 92–98 (6), BrO^+ 95, 97 (48), Br^+ 79, 81 (18).

BrF_5OSe (269.9) Ber. F 35.2 Br 29.6 Gef. F 34.9 Br 30.5

b) In einen 100-ml-V4A-Stahlautoklaven werden 31.5 g (0.15 mol) **1** und 16 g (0.1 mol) Brom einkondensiert. Man läßt langsam auf Raumtemp. erwärmen. Nach 3 h bläst man den gesamten Autoklaveninhalt in eine evakuierte Falle und destilliert ihn in der Teflon-Apparatur. Ausb. 25 g **5** (62%).

Versuch zur Darstellung von Jod-pentafluoroorthoselenat (6): 16.2 g (0.1 mol) Jodchlorid werden mit 50 ml Trichlorfluormethan zusammen in ein Quarzkölbchen gegeben. Das Jodchlorid löst sich nur teilweise. Dazu werden unter schwachem Kühlen 22.5 g (0.1 mol) Chlor-pentafluoroorthoselenat (**3**) (bzw. 27 g, 0.1 mol, Bromverbindung **5**) in 30 ml Trichlorfluormethan getropft. Das Jodchlorid geht unter Bildung einer tiefbraunen Farbe in Lösung, gleichzeitig entweicht Chlor (bzw. Brom und Chlor). Die Reaktion ist schwach exotherm. Nach vollständiger Zugabe läßt man langsam auf –78° abkühlen, es fällt ein brauner Kristallkörper aus, der sich nach Trocknen i. Vak. bei Raumtemp. langsam verflüssigt, jedoch nicht wieder kristallisiert. Diese Flüssigkeit zeigt das in der Tab. angegebene ^{19}F -NMR-Spektrum. Nach längerem Aufbewahren oder bei Lichteinwirkung zerfällt **6** unter Zweiphasenbildung in Seleninylfluorid, Jodpentafluorid und Jod, wie mit Hilfe der Kernresonanz nachgewiesen werden kann. Eine Lösung in Trichlorfluormethan ist auch bei Raumtemp. stabil, zerfällt aber ebenfalls, wenn man das Erregerlicht eines Raman-Gerätes einwirken läßt.

Versuch zur Darstellung von Jod-tris(pentafluoroorthoselenat) (7): Die Versuchsanordnung ist wie bei **6**. 11.6 g (0.05 mol) Jodtrichlorid, teilweise gelöst in 50 ml Trichlorfluormethan, werden mit 34 g (0.15 mol) Chlor-pentafluoroorthoselenat (40.5 g, 0.15 mol, Brom-pentafluoroorthoselenat) in 50 ml Trichlorfluormethan umgesetzt. Nach Abkühlen erhält man einen hellroten Festkörper, der bei unvollständiger Reaktion schwarze Kristalle von Jodchlorid bzw. die gelben des Jodtrichlorids enthalten kann. Die Trennung erfolgt durch fraktionierte Kristallisation. Der hellrote Festkörper schmilzt ebenfalls bei Raumtemp. und ergibt das in der Tab. verzeichnete ^{19}F -NMR-Spektrum. In Trichlorfluormethan gelöst nimmt er langsam Jod auf, wobei sein ^{19}F -NMR-Spektrum in das von **6** übergeht. Die Zersetzung ist dieselbe wie bei **6**.

Xenon-bis(pentafluoroorthoselenat): 17 g (0.1 mol) Xenondifluorid werden unter Kühlung in einem Teflonkölbchen mit einem Überschuß Pentafluoroorthoselensäure (60 g, 0.32 mol) zusammengegeben. Während sich das Xenondifluorid langsam löst, wird mittels der Teflon-destillationsapparatur der sich bildende Fluorwasserstoff langsam abdestilliert und anschließend bei 1 Torr alles Flüchtige abgezogen. Der kristalline Rest wird bei 40°/0.2 Torr an innen auf 0° gekühlten Finger sublimiert. Man erhält sogleich sehr reines *Xenon-bis(pentafluoroorthoselenat)* in Form schwach gelber Nadeln. Ausb. 39.5 g (73.5%), Schmp. 69°, Dampfdruck bei 0°: 0.05 Torr, 25°: 0.35 Torr.

IR (Ket-F-Öl-Verreibung): 787 m, 725 ss, 700 s, 612 s, 550 m, 430 s, 402 cm^{-1} schw.

UV (Acetonitril): λ_{\max} 232, 242, 253, 277, 313, 363 nm.

Massenspektrum (70 eV): F_5SeOXe^+ m/e 314–329 (100%), F_5Se^+ 171–177 (8), F_4SeO^+ 168–174 (3), F_3SeO^+ 149–155 (17), XeF^+ 141–148 (22), F_3Se^+ 133–139 (37), F_2SeO^+ 130–136 (27), Xe^+ 129–136 (59), F_2Se^+ 114–120 (10), $FSeO^+$ 111–117 (15), FSe^+ 95–101 (8), SeO^+ 92–98 (6), Se^+ 76–82 (7).

$F_{10}O_2Se_2Xe$ (511.1) Ber. F 37.4 Se 29.7 Xe 25.6 Gef. F 37.1 Se 31.0 Xe 25.6

Bis(pentafluorselen)oxid (8): 26 g (0.05 mol) Xenon-bis(pentafluoroorthoselenat) werden in einen 100-ml-V4A-Stahlautoklaven gegeben, dieser wird kurz evakuiert und anschließend auf 180° erhitzt. Nach 3 h lässt man abkühlen und fängt den gesamten Inhalt in einer gekühlten Falle auf. Nachgewiesen wurden in der Reihe ihrer Flüchtigkeit: Sauerstoff, Xenon, Selenhexafluorid, **8**, Selentetrafluorid und Seleninylfluorid. Um zu reinem **8** zu gelangen, verfährt man wie beim Peroxid **2**: Abziehen alles Flüchtigen bei ~78°, der Rest wird in viel Wasser hydrolysiert. Es verbleiben 12 g einer farblosen, nicht hydrolysierbaren Flüssigkeit, schon weitgehend reines **8**. Dieses wird bei 53° destilliert. Sdp. 53°, Schmp. -85°, Ausb. 12 g (65%).

IR (gasf., CsBr): 862 m, 841 ss, 778 ss, 760 s, 735 m, 723 ss, 705 schw, 675 schw, 655 schw, 640 schw, 630 m, 560 m, 498 schw, 440 s, 427 s, 407 ss, 350 schw, 310 cm^{-1} schw.

Massenspektrum (70 eV): $\text{F}_9\text{Se}_2\text{O}^+$ *m/e* 341–351 (1%), $\text{F}_7\text{Se}_2\text{O}^+$ 303–311 (0.5), $\text{F}_5\text{Se}_2\text{O}^+$ 267–271 (0.2), F_5Se^+ 171–177 (100), F_4SeO^+ 168–174 (12), F_4Se^+ 152–158 (1), F_3SeO^+ 149–155 (66), F_3Se^+ 133–139 (30), F_2SeO^+ 130–136 (6), F_2Se^+ 114–120 (9), FSeO^+ 111–117 (12), FSe^+ 95–101 (4), SeO^+ 92–98 (3), Se^+ 76–82 (2).

$\text{F}_{10}\text{OSe}_2$ (363.9) Ber. F 52.2 Se 43.7 Gef. F 51.5 Se 43.5

[281/72]