

Nachweis von Se_6 , Se_7 und Se_8 in Lösungen von Selen mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie

Detection of Se_6 , Se_7 and Se_8 in Selenium Solutions by High-Pressure Liquid Chromatography

Ralf Steudel* und Eva-Maria Strauss

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin,
D-1000 Berlin 12

Z. Naturforsch. **36b**, 1085–1088 (1981); eingegangen am 23. Juni 1981

Elemental Selenium, Equilibrium in Solution, HPLC, Amorphous Selenium

Dissolution of crystalline Se_8 or extraction of glassy or red amorphous selenium, prepared from aqueous SeO_2 by reduction, by organic solvents yields solutions containing Se_6 , Se_7 and Se_8 in equilibrium as shown by HPLC. The equilibrium explains the concentration dependence of the molar absorbance of such solutions observed earlier. Since the Raman spectrum of red amorphous selenium does not show any lines due to Se_6 , Se_7 and Se_8 , a rapid interconversion of selenium molecules in solution at 20 °C is postulated. Red amorphous selenium may consist of a mixture of small and medium sized ring molecules.

Einleitung

Während vom elementaren Schwefel über 20 verschiedene Ringmoleküle S_n ($n \geq 6$) nachgewiesen [1] und 8 davon in reiner Form isoliert worden sind [2], kennt man beim elementaren Selen in reiner Form bisher nur den achtegliedrigen Ring, der in verschiedenen Gittern kristallisiert (α - Se_8 [3], β - Se_8 [4], γ - Se_8 [5]). Die wahrscheinlich ringförmigen Moleküle Se_n ($n = 5$ –10) wurden bisher nur massenspektroskopisch im gesättigten und ungesättigten Seldampf bei Temperaturen von 160–500 °C nachgewiesen [6–8]; daß Selenatome aber auch viergliedrige Ringe bilden können, zeigt die Existenz des planaren Kations Se_4^{2+} [9].

Der Nachweis von Schwefelringen in Gemischen gelingt am einfachsten mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) [1]. Hierbei wird eine Lösung der Ringe in CS_2 auf einer Säule mit Octadecylsiloxan (C-18 auf SiO_2) als stationärer Phase mit Methanol eluiert. Die getrennten Komponenten werden durch ihre UV-Absorption bei 254 nm nachgewiesen. Abb. 1a zeigt das Chromatogramm einer Mischung aus Se_6 , Se_7 und Se_8 . Die erforderlichen Konzentrationen liegen im Bereich 1–10 mg · dm⁻³ [1].

Um zu prüfen, ob sich auch Selenhomocyclen chromatographisch trennen lassen, haben wir Lösungen und Extrakte verschiedener Selenmodifika-

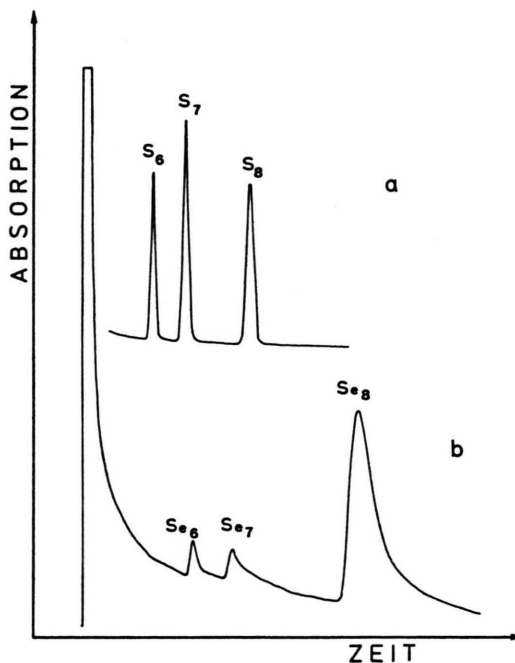


Abb. 1. Chromatogramme einer Mischung aus Se_6 , Se_7 und Se_8 (oben) und einer Selenlösung (unten), hergestellt durch Lösen von Se_8 in CS_2 bei 20 °C. Retentionszeiten: Se_6 6,77, Se_7 8,04, Se_8 10,58, Se_6 8,19, Se_7 9,80, Se_8 14,78 min. Der große Peak links repräsentiert CS_2 .

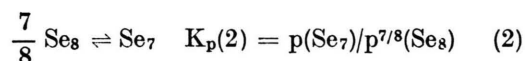
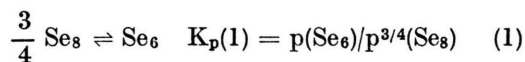
tionen in organischen Lösungsmitteln mittels HPLC untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

Löst man Se_8 oder rotes amorphes Selen, das durch Reduktion von SeO_2 mittels Hydrazin oder

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Steudel.
0340-5087/81/0900-1085/\$ 01.00/0

SO₂ in wäßriger Lösung hergestellt wurde, in CS₂, zeigt das Chromatogramm unter den gleichen Bedingungen wie bei der Trennung der Schwefelringe drei Peaks, die wir den Molekülen Se₆, Se₇ und Se₈ zuordnen (Abb. 1 b). Wie im Falle der Schwefelringe liegt der Peak des 7-Ringes näher an dem des 6-Ringes als an dem des 8-Ringes. Die gleichen Peaks werden erhalten, wenn rotes amorphes Selen in CCl₄ oder CH₂Cl₂ statt in CS₂ gelöst und injiziert wird. Auch mehrfach umkristallisiertes Se₈, dessen Ramanspektrum (Abb. 2a) mit dem Literaturspektrum [10] identisch ist, liefert ein Chromatogramm wie in Abb. 1 b. Offenbar stellen sich beim Lösen von Selen in der dafür wegen der geringen Lösungsgeschwindigkeit erforderlichen Zeit von 5 min bereits die Gleichgewichte



weitgehend oder vollständig ein, und zwar, wie wir uns überzeugt haben, auch bei Lichtausschluß. Eine Zeitabhängigkeit der Chromatogramme wurde nicht beobachtet. Die Gleichgewichtslage kann aus den Chromatogrammen nur geschätzt werden, da die molaren Extinktionskoeffizienten der drei Moleküle bei 254 nm nicht bekannt sind und etwas verschie-

den sein dürften. Aus den verfügbaren thermodynamischen Daten ergibt sich jedoch folgendes: Die Reaktionsenthalpien der Reaktionen (1) und (2) lassen sich aus den von Keller *et al.* [8] ermittelten Atomisierungsenergien der Selenmoleküle in der Gasphase wie folgt berechnen:

$$\Delta H_0^0(1) = 19,7 \text{ und } \Delta H_0^0(2) = 11,1 \text{ kJ/mol}$$

Die thermodynamischen Funktionen der beteiligten Moleküle [11] zeigen, daß die Temperaturabhängigkeit von $\Delta H_0^0(1)$ und $\Delta H_0^0(2)$ bis 600 K vernachlässigbar klein ist, so daß $\Delta H_0^0 \approx \Delta H_{298}^0$. Die Reaktionsentropien bei 298 K ergeben sich aus den Standardentropien [11] zu

$$\Delta S_{298}^0(1) = 33,9 \text{ und } \Delta S_{298}^0(2) = 16,9 \text{ J/mol} \cdot \text{K},$$

woraus man die freien Reaktionsenthalpien bei 298 K zu

$$\Delta G_{298}^0(1) = 9,6 \text{ und } \Delta G_{298}^0(2) = 6,1 \text{ kJ/mol}$$

erhält. Mit

$$K_p = \exp(-\Delta G^0/RT); \quad R = 8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

erhält man die Gleichgewichtskonstanten der Partialdrücke bei 298 K zu $K_p(1) = 0,021$ und $K_p(2) = 0,085$. Setzt man nun voraus, daß die Lösungsenthalpien von Se₆, Se₇ und Se₈ pro Atom gleich groß sind, kann man unter Vernachlässigung der sehr kleinen Volumenarbeit annehmen, daß $K_p \approx K_c$.

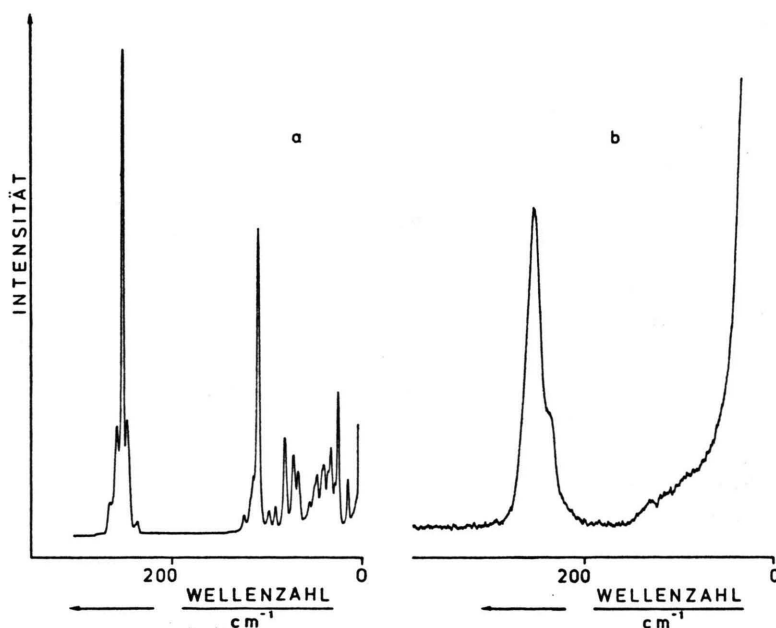


Abb. 2. Ramanspektren von kristallinem Se₈ (a) und von rotem amorphem Selen (b), hergestellt durch Reduktion von SeO₂ mit Hydrazin. Probertemperaturen: (a) — 110 °C, (b) — 100 °C; spektrale Spaltbreiten: (a) 1,5, (b) 3,0 cm⁻¹. Wellenzahlen (b): 253 (vs), 235 (sh) cm⁻¹.

Tab. I. Mit den Gleichgewichtskonstanten $K_c(1) = 0,021$ und $K_c(2) = 0,085$ berechnete Gleichgewichtskonzentrationen von Se₆, Se₇ und Se₈ bei 25 °C [c_1 in mol (Se_n) · dm⁻³; Σc_1 in mol (Se) · dm⁻³].

$c_1(\text{Se}_6)$	$c_2(\text{Se}_7)$	$c_3(\text{Se}_8)$	$c_1:c_2:c_3$	Σc_1
10 ⁻²	1,5 · 10 ⁻³	6,6 · 10 ⁻⁴	1:0,15:0,07	9,4 · 10 ⁻²
10 ⁻³	2,0 · 10 ⁻⁴	1,2 · 10 ⁻⁴	1:0,20:0,12	1,0 · 10 ⁻²
10 ⁻⁴	2,7 · 10 ⁻⁵	2,1 · 10 ⁻⁵	1:0,27:0,21	1,1 · 10 ⁻³
10 ⁻⁵	3,6 · 10 ⁻⁶	3,7 · 10 ⁻⁶	1:0,36:0,37	1,3 · 10 ⁻⁴
10 ⁻⁶	4,8 · 10 ⁻⁷	6,6 · 10 ⁻⁷	1:0,48:0,66	1,5 · 10 ⁻⁵

Damit lassen sich die Gleichgewichtskonzentrationen von Se₆ und Se₇ für verschiedene Se₈-Konzentrationen berechnen (Tab. I).

Die Löslichkeit von Selen in CS₂ bei 298 K beträgt 0,05 Gew.-% [12, 13], entsprechend 0,008 mol (Se)/dm³. Bereits bei dieser Konzentration beträgt das Gleichgewichtsmolverhältnis Se₈:Se₇:Se₆ etwa 1:0,2:0,1. Mit zunehmender Verdünnung nehmen die relativen Konzentrationen von Se₆ und Se₇ auf Kosten des Se₈ rasch zu. Bei Verdünnung der gesättigten Lösung auf das Tausendfache, wie es für HPLC-Messungen zweckmäßig ist, erhält man beispielsweise ein Molverhältnis von Se₈:Se₇:Se₆ = 1:0,5:0,8. Tatsächlich haben wir beobachtet, daß die Flächen unter den Se₆- und Se₇-Peaks, verglichen mit der des Se₈-Peaks, mit der Verdünnung der Selenlösung deutlich zunehmen. Die Chromatogramme liefern keine Hinweise auf andere Moleküle, wie z. B. Se₅ und Se₉. Im Falle des Se₅ ist die Gleichgewichtskonzentration wegen der hohen Bildungsenthalpie [8] vernachlässigbar klein. Für Se₉ liegen nur ungenaue thermodynamische Daten vor [7, 11], aus denen sich aber abschätzen läßt, daß $K_p < 0,13$ und somit in sehr verdünnten Lösungen von Se₈ (10^{-6} mol · dm⁻³) $c(\text{Se}_9) < 0,02 \cdot c(\text{Se}_8)$ ist. Im übrigen muß man annehmen, daß bei der extremen Verdünnung, wie sie bei der Injektion der schon sehr verdünnten Selenlösung in den Strom des Elutionsmittels in der HPLC-Apparatur erfolgt (zusätzliche, aus der Peakbreite berechnete Verdünnung 1:100), die Gleichgewichtseinstellung offenbar so weit verlangsamt wird, daß eine Trennung der Komponenten innerhalb von 15 min möglich ist. Daß jedoch auch während der Trennung noch in geringem Umfang Reaktionen wie (1) und (2) ablaufen, erkennt man daran, daß die Grundlinie zwischen den Se_n-Peaks höher liegt als bei sinngemäßer Extrapolation aus dem Bereich vor dem

Se₈-Peak zu erwarten wäre. Dies weist auf eine ständige geringe Selenelution hin, wodurch eine Isolierung von Se₆ und Se₇ durch präparative HPLC wenig aussichtsreich erscheint.

Die hier für Lösungen postulierten Gleichgewichte (1) und (2) erklären frühere Befunde von Briegleb [12], der beobachtet hat, daß Selenlösungen in CS₂, hergestellt durch Extraktion von rotem amorphem Selen, bei Absorptionsmessungen mit Licht der Wellenlängen 422–471 nm nicht dem Beerschen Gesetz gehorchen. Vielmehr nimmt der Logarithmus des Extinktionskoeffizienten mit abnehmender Konzentration zu, woraus er auf ein Dissoziationsgleichgewicht schloß, ohne jedoch die beteiligten Moleküle identifizieren zu können. Selbst wenn die molaren Extinktionskoeffizienten von Se₆, Se₇ und Se₈ in diesem Wellenlängenbereich gleich groß sein sollten, finden die Beobachtungen von Briegleb jetzt durch die Gleichungen (1) und (2) eine einfache Erklärung, da mit abnehmender Konzentration die Teilchenzahl zunimmt.

Frühere Versuche [12], den Se₈-Gehalt von glasigem Selen, hergestellt durch Abschrecken der Schmelze, durch Extraktion mit CS₂ zu bestimmen, erscheinen jetzt fragwürdig. Wenn sich Se₈ bei 20 °C innerhalb weniger Minuten in Se₆ und Se₇ umwandeln kann, so ist auch eine Umwandlung von anderen Selenmolekülen in Se₈ oder andere kleine und damit lösliche Ringe vorstellbar. Wir haben gefunden, daß bei Extraktion von 1 g handelsüblichem, glasigem Selen (Perlen von ca. 3 mm Durchmesser, Reinheit 99,995%) mit 10 cm³ CS₂ bei 20 °C für 30 min unter Rühren eine Lösung entsteht, in der ebenfalls Se₆, Se₇ und Se₈ nachweisbar sind. Das gleiche Ergebnis wurde erhalten, wenn das Selen kurz aufgeschmolzen, in Wasser abgeschreckt und dann mit CS₂ extrahiert wurde.

Die Tatsache, daß sich rotes amorphes Selen bei 20 °C vollständig in CS₂ auflöst, ist kein Beweis dafür, daß dieses Material aus Se₈-Molekülen besteht, wie früher gelegentlich angenommen wurde. Da das bei –100 °C aufgenommene Ramanspektrum (Abb. 2b) keine Se₈-Linien zeigt, sondern dem des aus Schwefelschmelzen isoliertes S_x [2b] sehr ähnlich ist, kann man vermuten, daß beide Präparate aus ähnlichen Gemischen von größeren Ringmolekülen bestehen, wie sie im Falle des S_x mittels HPLC nachgewiesen wurden [1]. Bei derartigen Molekülen liegen die Valenzschwingungen in einem engen Bereich (S_x: 400–470; Se_{rot}: 230 bis

260 cm⁻¹), während im Gebiet der Deformationsschwingungen eine quasi-kontinuierliche Ramanstreuung auftritt (S_z : < 300; Se_{rot} : < 120 cm⁻¹), die auf die unregelmäßige Fernordnung in diesen Molekülen zurückzuführen ist. Bei der Aufnahme der Ramanspektren muß allerdings darauf geachtet werden, daß eine photochemische Umwandlung von Se_{rot} in Se_8 durch Kühlung der Probe und Verwendung einer roten Laserlinie verhindert wird; vgl. hierzu auch [14].

Werden Lösungen von Selen in CS₂ durch Kühlen oder Eindunsten zur Kristallisation gebracht, erhält man neben den bekannten Kristallen von α -Se₈ (hexagonale Tafeln) und β -Se₈ (dunkelrote Prismen) gelegentlich kleine stäbchenförmige Kristalle, deren Ramanspektrum von dem des Se₈ verschieden ist [15]. Derartige, unter speziellen Bedingungen gezüchtete Kristalle ergaben bei Röntgenbeugungsuntersuchungen die Raumgruppe $R\bar{3}$ mit den Gitterkonstanten $a = 1140$ und $c = 447$ pm [16]. In der gleichen Raumgruppe kristallisiert Se₆ [17], so daß es sich bei den Stäbchen möglicherweise um Se₆ handelt, zumal das Achsenverhältnis c/a in beiden Fällen gleich ist. Eine nähere Untersuchung ist im Gange.

Experimentelles

Rotes amorphes Selen sowie Se₈ wurden nach Literaturangaben [18] hergestellt und unter Lichtausschluß bei 20 °C gelagert. Alle Lösungsmittel waren von p.a. Qualität. Der verwendete Varian-Hochdruckflüssigkeitschromatograph 5020 war mit einem Valco-Schleifeninjektor (10 mm³), Varian-UV-Detektor (254 nm), Hewlett-Packard-Integrator (3390 A) und Schreiber ausgestattet. Trennsäulen: C-18 Radial-Pak von Waters (Länge 10 cm, Innendurchmesser 8 mm, Korngröße 10 µm; komprimiert mit 140–170 bar Außendruck). Elutionsmittel: Methanol, Druck 8–20 bar.

Das in Abb. 1 b gezeigte Chromatogramm wurde durch Injektion einer Lösung erhalten, die durch Rühren von 60 mg Se₈ in 100 cm³ CS₂ für 5 min bei 20 °C unter Lichtausschluß dargestellt wurde, wobei sich nur ein Teil des Se₈ löste. Wurden solche Lösungen 1–2 h in einem Duranglasgefäß dem Sonnenlicht ausgesetzt, entstanden komplexe Mischungen von cyclischen sechs-, sieben- und achtegliedrigen Selsulfiden. Das Ramanspektrometer (Cary 82 von Varian) war mit einem Kryptonlaser (674,1 nm) und einer elektronisch geregelten, mit flüssigem Stickstoff betriebenen Probenkühlung ausgestattet.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Sachmitteln.

- [1] R. Steudel, H.-J. Mäusle, D. Rosenbauer, H. Möckel und T. Freyholdt, *Angew. Chem.* **93**, 402 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20**, 394 (1981).
- [2] a) M. Schmidt, *Angew. Chem.* **85**, 474 (1973);
b) R. Steudel und H.-J. Mäusle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **478**, 139, 156, 177 (1981);
c) H.-J. Mäusle und R. Steudel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **463**, 27 (1980); R. Steudel, J. Steidel, J. Pickardt, F. Schuster und R. Reinhardt, *Z. Naturforsch.* **35b**, 1378 (1980).
- [3] R. D. Burbank, *Acta Crystallogr.* **4**, 140 (1951); P. Cherin und P. Unger, *Acta Crystallogr.* **B 28**, 313 (1972).
- [4] R. E. Marsh und L. Pauling, *Acta Crystallogr.* **6**, 71 (1953).
- [5] O. Foss und V. Janickis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 624.
- [6] J. Berkowitz und W. A. Chupka, *J. Chem. Phys.* **45**, 4289 (1966); H. Fujisaki, J. B. Westmore und A. W. Tickner, *Can. J. Chem.* **44**, 3063 (1966); V. S. Ban und B. E. Knox, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **3**, 131 (1969); H. Saure und J. Block, *ibid.* **7**, 145, 157 (1971).
- [7] A. Hoareau, J.-M. Reymond, B. Cabaud und R. Uzan, *J. Phys. (Paris)* **36**, 737 (1975).
- [8] H. Keller, H. Rickert, D. Detry, J. Drowart und P. Goldfinger, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)* **75**, 273 (1971).
- [9] R. J. Gillespie und J. Passmore, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **17**, 51 (1975).
- [10] G. Lucovski, A. Mooradian, W. Taylor, G. B. Wright und R. Z. Keezer, *Solid State Commun.* **5**, 113 (1967); R. Steudel, *Z. Naturforsch.* **30a**, 1481 (1975) und darin zitierte Literatur.
- [11] R. Steudel, *Z. Naturforsch.* **36a**, 408 (1981).
- [12] G. Briegleb, *Z. Phys. Chem. A* **144**, 321, 340 (1929).
- [13] J. W. Moody und R. C. Himes, *Mat. Res. Bull.* **2**, 523 (1967).
- [14] M. Gorman und S. A. Solin, *Solid State Commun.* **18**, 1401 (1976).
- [15] R. Steudel und E.-M. Woldt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] Y. Miyamoto, *Japan. J. Appl. Phys.* **16**, 2257 (1977).
- [17] J. Steidel, J. Pickardt und R. Steudel, *Z. Naturforsch.* **33b**, 1554 (1978).
- [18] G. Brauer (Herausg.): *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Band 1, S. 411, F. Enke, Stuttgart 1975.