

α, δ -Dibrom- β, γ -bis-[α', β' -dibrom-äthoxy]-*n*-butan-
 α, δ -dicarbonsäure.

2 g Dicarbonsäure wurden in Chloroform bis zur bleibenden Färbung tropfenweise mit Brom versetzt, wozu etwa 9 g erforderlich waren. Dabei erfolgt heftige Bromwasserstoff-Entbindung und Erwärmung, so daß Kühlung mit Wasser erforderlich ist. Nach dem Verdunsten erstarrte der Rückstand. Aus Tetrachlorkohlenstoff schied sich das Bromid in weißen Nadelchen ab, die bei 77—78° schmolzen.

0.200 g Sbst.: 0.1252 g CO₂, 0.0356 g H₂O. — 0.1540 g Sbst.: 0.2609 g Ag Br. — 0.1887 g Sbst.: 0.1884 g Ag Br.

C₁₀H₁₂O₆Br₆. Ber. C 16.96, H 1.71, Br 67.76.

Gef. » 17.07, » 1.99, » 67.70, 67.54.

Die Säure ist unlöslich in Wasser, leicht in Aceton, Essigester, Äther, Eisessig, Alkohol, Benzol, weniger in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Nach dem Aufnehmen in Sodalösung fällt sie beim Ansäuern nicht wieder aus.

Die Untersuchungen sollen fortgesetzt werden; insbesondere sollen an Stelle von Malonester andere Verbindungen mit beweglicher Methylengruppe angewandt werden.

**49. Wilhelm Strecker und Ludwig Claus:
Über Selenstickstoff**

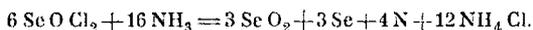
(Eingegangen am 10. November 1922.)

Der Selenstickstoff wurde als amorphes, hell orange-farbenes Pulver, von äußerst explosiver Natur, im Jahre 1859 von Wöhler aufgefunden und ein Jahr später von Espenschied¹⁾ dargestellt. Beide Forscher gewannen ihn, indem sie über Selen-tetrachlorid, das in einem langen Glasrohr ausgebreitet und mit Schnee-Kochsalz-Mischung gekühlt war, trocknes, mit Wasserstoff oder Luft stark verdünntes Ammoniak-Gas leiteten. Da dieses Verfahren häufig zu Explosionen führte, schlammte Verneuil²⁾ das Selen-tetrachlorid in Schwefelkohlenstoff auf und leitete durch die Suspension einen Strom von trockenem Ammoniak, bis die sich zuerst abscheidenden braunen Flocken eine schöne hell orangegelbe Farbe angenommen hatten, worauf das fertige Produkt abfiltriert, mit Schwefelkohlenstoff gewaschen, getrocknet und von beigemengtem Chlorammonium durch Auswaschen mit Wasser befreit wurde.

¹⁾ A. 113, 101 [1860].

²⁾ Bl. [2] 38, 548 [1882].

Selenchlorür, Se_2Cl_2 , und Selenoxychlorid, SeOCl_2 , die man später ebenfalls als Ausgangsmaterial für den Selenstickstoff heranzog, verhielten sich anders gegen Ammoniak. Ersteres wurde unter starker Selen-Abscheidung glatt zersetzt, während letzteres unter Umständen etwas Selenstickstoff lieferte. Nach Michaelis¹⁾ wirkt Ammoniakgas auf Selenoxychlorid entsprechend der Gleichung:



Lenher und Wolesensky²⁾ fanden, daß beim Einleiten von Ammoniak in 2–4-proz. Lösungen von Selenoxychlorid in Benzol oder Toluol bei niedriger Temperatur wenig Selenstickstoff entsteht, während bei konzentrierteren Lösungen große Mengen Selen neben einer Spur von Selenstickstoff abgeschieden werden.

Alle diese Untersuchungen hatte man mit gasförmigem Ammoniak ausgeführt. Versuche über das Verhalten von Selenchlorür, Selen-tetrachlorid, Selenoxychlorid und der entsprechenden Bromverbindungen gegen flüssiges Ammoniak lagen noch nicht vor. Da anzunehmen war, daß bei der niedrigen Temperatur die Reaktion einen wesentlich gemäßigteren Verlauf nehmen könne, lag es nahe, Versuche in dieser Richtung anzustellen.

Zunächst wurde zu reinem Selenchlorür flüssiges Ammoniak gegeben. Es trat heftige Zersetzung ein unter Abscheidung von rotem Selen. Lösungen von Selenchlorür in Chloroform oder wasserfreiem Benzol schieden beim Zusammenbringen mit flüssigem Ammoniak ebenfalls Selen ab, das jedoch oft mit Spuren von Selenstickstoff verunreinigt war, die aus kleinen Beimengungen von Selen-tetrachlorid entstehen, das entweder als Verunreinigung in dem Selenchlorür enthalten ist, oder aber aus dem Chlorür unter Selen-Abscheidung sich bildet, wenn Chloroform als Lösungsmittel verwendet wird.

Bei der Einwirkung des flüssigen Ammoniaks auf ätherische Lösungen des Selenchlorürs konnte dagegen eine Selen-Stickstoff-Chlor-Verbindung isoliert werden. Lösungsversuche mit dieser Substanz scheiterten, obwohl der Körper sich aus einer ammoniakalischen Ätherlösung abgeschieden hatte. Er scheint daher nicht primär zu entstehen, sondern sich durch Zersetzung eines in der Äther-Ammoniak-Mischung gelösten Produktes zu bilden, zumal da auch die Lösung, vom ausgeschiedenen Selen abfiltriert, zunächst farblos aussieht, sich aber mit dem Verdunsten des Ammoniaks hellgelb färbt und schließlich den hellbraunen amorphen Körper ausscheidet. Die Analyse des Körpers ergab die empirische Formel Se_2NCl .

¹⁾ Z. 1870, 161.

²⁾ C. 1907, I 1012.

Für die Reaktion zwischen Selentetrachlorid und gasförmigem Ammoniak hat, wie erwähnt, bereits Verneuil folgende Gleichung aufgestellt:



Die Reaktion verläuft aber anders, wenn man an Stelle des gasförmigen Ammoniaks flüssiges nimmt. Im festen Zustand ohne Lösungsmittel zersetzt sich das Selentetrachlorid beim Übergießen mit flüssigem Ammoniak, genau so wie das Chlorür, stürmisch unter Abscheidung von Selen, in einer Suspension in Schwefelkohlenstoff tritt dagegen zuerst eine tiefgrüne Färbung auf, die mit dem Verdunsten des Ammoniaks wieder verschwindet. Das Reaktionsprodukt ist ein gelbweißes, amorphes Pulver, das durch Wasser momentan unter Abscheidung von Selen und wenig Selenstickstoff zersetzt wird. Eine Reindarstellung dieses Produktes, das noch mit Chlorammonium vermischt war, ließ sich nicht erreichen, da es in organischen Lösungsmitteln unlöslich und in Wasser zersetzlich ist. Reinigung durch Sublimation ist auch nicht möglich, da die Selenverbindung durch Erwärmen zerstört wird.

Beim Selenylchlorid hängt der Reaktionsverlauf sehr stark von den äußeren Bedingungen ab, unter denen das Ammoniak auf die ätherische Lösung einwirkt. Arbeitet man im offenen Gefäß, so erhält man als primäres Reaktionsprodukt ein weißes Pulver von der Zusammensetzung $\text{SeOCl}_2 + 4\text{NH}_3$, das von Wasser unter Abscheidung von Selen und Selenstickstoff zersetzt wird, während sich in der Lösung Chlorammonium, freie selenige Säure und etwas Ammoniumselenit finden. Bringt man dagegen das Selenylchlorid in ätherischer Lösung mit dem flüssigen Ammoniak im Einschmelzrohr in Reaktion, so entsteht in ziemlich guter Ausbeute Selenstickstoff. Das Selenylchlorid reagiert hierbei scheinbar wie ein Gemisch aus seinen Komponenten, Selendioxyd und Selentetrachlorid, von denen letzteres die Bildung des Selenstickstoffs veranlaßt, während das Selendioxyd das in den Reaktionsprodukten nachgewiesene Ammoniumselenit entstehen läßt.

Selenbromür reagiert mit gasförmigem Ammoniak genau wie das Chlorür; mit flüssigem Ammoniak reagiert die Lösung des Bromürs in trockenem Äther unter Bildung einer bromhaltigen Verbindung, die in ihrem Verhalten dem Produkt ähnelte, das unter gleichen Versuchsbedingungen aus der Chlorverbindung erhalten worden war. Die Formel der Bromverbindung weicht allerdings von der des chlorhaltigen Produkts ab, da es die Zusammen-

setzung $\text{Se}_2\text{N}_2\text{Br}$ hat, gegenüber der Formel Se_2NCl für das Chlorderivat.

Mit Selenbromid gibt flüssiges Ammoniak eine Reaktion, die an Heftigkeit der Einwirkung auf das Chlorid nicht nachsteht und ähnliche Produkte liefert. Dagegen verläuft die Umsetzung des gasförmigen Ammoniaks mit dem in Schwefelkohlenstoff gelösten Bromid wesentlich milder und liefert den Selenstickstoff in reinerer Form und besserer Ausbeute als das von Verneuil ausgearbeitete Verfahren. Während nämlich das von ihm benutzte Selenchlorid sich in Schwefelkohlenstoff nicht löst und daher nur langsam und bei andauerndem Schütteln sich umsetzt, wird das Selenbromid in diesem Lösungsmittel leicht aufgenommen und liefert rasch einen schön hell orangegelben, flockigen Niederschlag von Selenstickstoff, der nur Bromammonium und etwas freies Selen, dagegen kein Selenbromid mehr enthält.

Dieselbe Reaktion vollzieht sich auch in absolut trockener Benzollösung und zwar ohne Nebenreaktionen, während beim Arbeiten in Schwefelkohlenstoff das Lösungsmittel an der Reaktion teilzunehmen scheint, was aber für die Bildung des Selenstickstoffs als Endprodukt belanglos ist.

Das Verhalten von Ammoniak gegen die Jodverbindungen des Selen wurde vorläufig nicht untersucht, da diese ja nach Pellini und Petrinaly nicht als Verbindungen, sondern als Gemische aufzufassen sein sollen.

Es scheinen also die Tetrahalogenide des Selen das beste Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Selenstickstoffs zu sein. Da er auch in geringer Menge aus dem Chlorür, Bromür, Selenylchlorid und Selenylbromid entsteht, so ist anzunehmen, daß auch hier seine Bildung an die Gegenwart von Spuren Tetrahalogenid geknüpft ist. Ohne weiteres einleuchtend ist das für die Selenylhalogenide, da diese ja aus Selendioxyd und Selenitetetrahalogenid hergestellt werden. Nicht so ganz einfach ist die Erklärung der Selenstickstoff-Bildung beim Chlorür und Bromür. Am wahrscheinlichsten ist die Auffassung, daß Selenchlorür unter Umständen nach der Gleichung $4\text{Se}_2\text{Cl}_2 = 2\text{SeCl}_4 + 3\text{Se}_2$ reagiert, ein Zerfall, der das für die Bildung des Selenstickstoffs erforderliche Tetrahalogenid liefern kann. Auch die bei der Reaktion beobachtete Selen-Abscheidung ist dann verständlich, da sowohl bei diesem Zerfall als auch bei der Bildung des Selenstickstoffs freies Selen entstehen muß.

1) C. 1908, II 1010.

Der Selenstickstoff ist nach Beseitigung des ihm stets beigemengten Selens durch Schwefelkohlenstoff ein amorphes, orange-farbiges Pulver, das im trocknen Zustand sehr große Empfindlichkeit gegen Stoß oder Schlag zeigt. Oft genügt schon die geringste Reibung mit dem Spatel, um ihn zur heftigsten Detonation zu bringen. Die Explosionstemperatur wurde zu 160° ermittelt. Verneuil hat 230° , Espenschied 200° gefunden. Die Differenz gegen unsere Beobachtungen erklärt sich aus dem geringeren Reinheitsgrad der früher untersuchten Produkte, die wahrscheinlich noch Selen enthielten, wodurch, wie wir mehrfach bemerkt haben, sowohl die Schlagempfindlichkeit als auch die Explosionstemperatur stark beeinflußt werden.

Analysen des Selenstickstoffs sind bisher nur von Verneuil veröffentlicht worden, der für Selen und Stickstoff zusammen nur 98% fand, ohne die Ursache für das Defizit von 2% feststellen zu können. Seine Annahme, daß dem Produkt nicht die Formel SeN zukomme, sondern daß es noch Wasserstoff enthalte, ließ sich aber durch seine analytischen Versuche nicht bestätigen. Ebenso haben auch wir keinen Wasserstoff in der Verbindung nachweisen können; dagegen hat sich herausgestellt, daß der von Verneuil beobachtete Fehlbetrag durch eine Verunreinigung mit Halogen bedingt gewesen sein kann. Einerseits haftet nämlich das bei der Bildung des Selenstickstoffs entstehende Ammoniumhalogenid hartnäckig an der Verbindung, so daß es nur durch sehr oft wiederholtes Auswaschen beseitigt werden kann, und andererseits ist eine Verunreinigung durch kleine Mengen einer unlöslichen Halogenverbindung, etwa von der Art des bereits erwähnten Produktes von der Formel $\text{Se}_2\text{N}_2\text{Br}$ sehr wohl denkbar. Jedenfalls ergab eine Brombestimmung bei einem Präparat von Selenstickstoff, das bis zum Verschwinden der Halogenreaktion im Filtrat ausgewaschen war, einen Gehalt von 2.4% Brom.

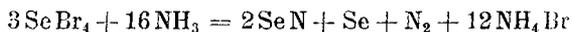
Den Stickstoff-Gehalt des Selenstickstoffs hatte Verneuil ermittelt durch Zersetzen mit Ätzalkali und Bestimmung des überdestillierenden Ammoniaks oder durch Detonation des mit der 200-fachen Menge Sand gemischten Selenstickstoffs im Vakuum und Messen des entstandenen Gasvolums. Die von ihm gefundenen Werte bewegen sich zwischen 14.42 und 14.98%. Die Theorie fordert 15.02% Stickstoff. Wir haben den Stickstoff-Gehalt ebenfalls sowohl durch Zersetzung mit Natronlauge, als auch durch Explosion der reinen Verbindung im Vakuum bestimmt. Dabei wurden die Explosionsgase gasanalytisch untersucht und gemessen

oder es wurde die Menge des entstandenen Stickstoffs aus der Druckänderung nach der Explosion ermittelt.

Für die Bildung des Selenstickstoffs aus Selentetrachlorid und Ammoniak hat Verneuil folgende Gleichung aufgestellt:



und bei der Messung des freiwerdenden Stickstoffs Mengen gefunden, die dieser Gleichung entsprechen. Für die Reaktion zwischen Selenbromid und Ammoniak kommt diese Formulierung dagegen nicht in Betracht. Schon bei rein qualitativen Versuchen hatten wir beobachtet, daß die gegen Mitte und Ende der Reaktion eintretende Stickstoff-Entwicklung Gasmengen zu liefern schien, die mit der von Verneuil angegebenen Gleichung unvereinbar waren. Messungen ergaben, daß die freiwerdenden Stickstoffmengen das 10—20-fache des von Verneuil beobachteten Wertes betragen. Es müssen somit beim Arbeiten mit Selenbromid in Schwefelkohlenstoff-Lösung Nebenreaktionen auftreten, bei denen ebenfalls Stickstoff entsteht. Ob diese Reaktionen bei Verwendung von Selentetrachlorid unterbleiben, so daß Verneuil, der auch in Schwefelkohlenstoff-Lösung gearbeitet hat, bei seinen Versuchen die erwartete Menge Stickstoff finden konnte, haben wir nicht geprüft, wohl aber festgestellt, daß bei Versuchen in Benzol-Lösung konstante und in den Grenzen der zu erwartenden Mengen liegende Stickstoffwerte erhalten werden. Es ergab sich hier aus den Messungen, daß auf je 3 Mol. Selenbromid 1 Mol. Stickstoff entwickelt wird, was zur Aufstellung der Gleichung:



führt, die gleichzeitig auch der Abscheidung von Selen, die bei der Reaktion auftritt, Rechnung trägt.

Die Halogene Chlor und Brom reagieren mit dem Selenstickstoff unter Explosion. Da aber beim Schwefelstickstoff durch die Einwirkung von Halogen interessante Derivate erhalten worden waren, so wurde die Darstellung solcher Halogenverbindungen auch hier mit allen Mitteln zu erreichen gesucht, zumal da bei der Reaktion zwischen Ammoniak und Selenchlorür und Selenbromür bereits halogenhaltige Produkte entstanden waren und daher festgestellt werden mußte, ob Verbindungen gleicher oder ähnlicher Zusammensetzung auch vom Selenstickstoff aus zugänglich seien.

Zunächst wurde deshalb zu einer Suspension von Selenstickstoff in Schwefelkohlenstoff eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff gegeben und verschlossen einige Tage stehen gelassen.

Es ließ sich dann ein braungrüner, an der Luft zerfließlicher Körper isolieren, dessen Analyse zu der empirischen Formel SeN_2Br_4 führte.

Ganz anders verlief die Einwirkung von Brom auf trocknen Selenstickstoff. Da der Selenstickstoff mit flüssigem Brom, wie erwähnt, augenblicklich explodiert, so wurde zunächst versucht, Bromdampf auf ihn einwirken zu lassen, wobei jedoch ebenfalls Explosion eintrat, und zwar mitunter sofort, mitunter erst nach einiger Zeit und unversehens, so daß diese Reaktion mit ganz besonderer Vorsicht ausgeführt werden muß. Nach vielen vergeblichen Versuchen, bei denen der Selenstickstoff gewöhnlich detonierte und die Gefäße zertrümmerte, wurde endlich die im experimentellen Teil beschriebene Arbeitsweise gefunden, die es gestattete, Mengen von etwa 10 mg relativ sicher zu verarbeiten. Die Analyse des Bromierungsproduktes führte zu der Formel $(\text{NH}_4)_2\text{SeBr}_6$, Ammoniumselenhexabromid, das als Doppelverbindung von 2 Mol. Bromammonium und 1 Mol. Selenbromid aufzufassen ist, und das bereits Muthmann¹⁾ auf anderem Wege erhalten hat. Ein Vergleichspräparat, das nach seinen Angaben aus Bromammonium, Selendioxyd und konz. Bromwasserstoffsäure hergestellt wurde, erwies sich als vollkommen identisch mit der aus dem Selenstickstoff erhaltenen Verbindung. Die Bildung eines derartigen Körpers aus Selenstickstoff und Brom ist wegen seines Gehaltes an Wasserstoff zunächst nicht recht verständlich. Sie erklärt sich aber, wenn man annimmt, daß zunächst ein Brom-Additionsprodukt des Selenstickstoffs entsteht, das allmählich Feuchtigkeit anzieht und unter Bildung von Ammoniumselenhexabromid zerfällt. Hierfür spricht die Erscheinung, daß der Selenstickstoff sich unter der Einwirkung des Broms anfänglich verflüssigt, um dann allmählich in das feste Produkt überzugehen. Andererseits kann auch Selenstickstoff durch Brom teilweise in Selenbromür oder Bromid übergehen, die dann bei einem Zerfall mit Luftfeuchtigkeit Bromwasserstoff liefern, während ein anderer Teil des Selenstickstoffs mit Brom und dem Bromwasserstoff unter Bildung von Selenbromid und Bromammonium reagieren könnte, so daß auch in diesem Fall die Bedingungen für die Bildung des Ammoniumselenhexabromids gegeben wären.

Bei der Einwirkung von Chlor auf den Selenstickstoff verläuft die Reaktion äußerlich genau so wie beim Brom. Mit dem reinen Gas erfolgt sofort Detonation. Flüssiges Chlor bringt den

¹⁾ B. 26, 1008 [1893].

mit Kohlendioxyd-Äther-Mischung gekühlten Selenstickstoff ebenfalls zur Explosion, dagegen gelingt es, durch starke Verdünnung mit Kohlendioxyd eine ruhige Einwirkung des Chlorgases auf Selenstickstoff herbeizuführen. Nach 1—2 Stdn. ist, ohne daß vorübergehend Verflüssigung eintritt, ein teils hellbraunes, teils dunkelcarminrotes Pulver entstanden, das an der Flamme verpufft. Die Analysen ergaben schwankende Werte, die auf ein Gemisch verschiedener Chlorierungsprodukte deuteten. Wird dieses Gemisch 2 Tage mit reinem Chlorgas bis zur Gewichtskonstanz behandelt, so entsteht ein völlig chloriertes Produkt, für das die Analysen die Formel SeNCl_3 ergaben. Eine Reaktion analog der mit Bromdampf und ein Ammoniumselenhexachlorid kann hier nicht erwartet werden, da Selenchlorid sich sofort mit Feuchtigkeit zersetzt, während das Bromid leidlich beständig ist.

Wirkt Chlor auf Selenstickstoff ein, der in Chloroform suspendiert ist, so erhält man keine einheitliche Reaktion, wie beim Brom, sondern es scheint eine weitgehende Zersetzung einzutreten. Es entsteht nämlich unter vorübergehender Bildung rotbrauner Tröpfchen ein hellgelber Niederschlag, der fest am Glase haftet, selbst bei langem Stehen im Vakuum-Exsiccator nicht trocknet und bei Gegenwart von Feuchtigkeit an der Luft zerfließt, so daß seine Isolierung und Reinigung zur Analyse nicht möglich ist. Eine rohe Analyse zur annähernden Ermittlung des darin bestehenden Mengenverhältnisses an Selen zu Chlor und Stickstoff ergab Werte für Selen und Chlor, die annähernd dem Selen-tetrachlorid entsprachen. Im Hinblick darauf und auf die Eigenschaften wie Farbe und äußerste Empfindlichkeit gegen Wasser ist anzunehmen, daß sich in der Hauptsache Selen-tetrachlorid gebildet hat, das mit einer kleinen Menge eines stickstoffhaltigen Nebenproduktes gemischt ist.

Bei der Reaktion zwischen Selenchlorür und -bromür mit flüssigem Ammoniak waren, wie früher erwähnt, halogenhaltige Produkte entstanden, die jetzt ebenfalls der erschöpfenden Bromierung bezw. Chlorierung unterworfen wurden. Zunächst wurde das Bromderivat $\text{Se}_2\text{N}_2\text{Br}$ erschöpfend mit Brom-Dampf behandelt, und zwar unter den gleichen Vorsichtsmaßregeln, wie beim Selenstickstoff, um eine Verpuffung zu verhüten, die hier zwar harmloser ist, aber den Verlust des Materials herbeiführt. Nach 4 Tagen ist die Bromierung beendet, und es ist dasselbe intensiv rot gefärbte Pulver wie bei der Bromierung des Selenstickstoffs, das Ammoniumselenhexabromid, entstanden.

In ähnlicher Weise wurde das Chlorderivat Se_2NCl erschöpfend mit Chlor behandelt. Die Analyse des Reaktionsproduktes führte zu einer Formel, die auf zwei Atome Selen ein Atom Stickstoff und sechs Atome Chlor enthält. Es ist sehr fraglich,

ob hier ein einheitlicher Körper vorliegt. Einerseits ist eine Verunreinigung mit unverändertem Ausgangsmaterial sehr möglich, da sowohl die Rücksicht auf Substanzverluste, als auch auf die Empfindlichkeit des Ausgangsmaterials ein gründliches Umrühren während der Reaktion verbietet. Andererseits ist bei der Zerfließlichkeit des fest an den Gefäßwänden haftenden Produktes eine sorgfältige Reinigung ausgeschlossen. Es ist daher sehr wohl denkbar, daß auch das hier erhaltene Endprodukt der Chlorierung als ein verunreinigtes Selen-tetrachlorid anzusehen ist.

Schließlich wurde auch noch das Produkt der Reaktion zwischen Selenbromür und flüssigem Ammoniak, $\text{Se}_2\text{N}_2\text{Br}$, der Einwirkung des gasförmigen Chlors ausgesetzt, wobei die gleichen Erscheinungen sich zeigten, die bei der völligen Chlorierung des analogen Chlorderivates beobachtet worden waren.

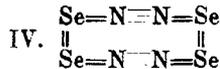
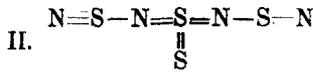
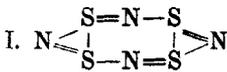
In Berührung mit einer Lösung von Jod in Äther oder Chloroform bleibt Selenstickstoff auch bei tagelangem Stehen unverändert. Ebenso wenig reagiert er mit festem Jod. Mit geschmolzenem Jod erfolgt sofort Explosion.

Leider gelang es nicht, für den Selenstickstoff ein Lösungsmittel zu finden, um die Molekulargröße zu ermitteln. Die gewöhnlichen Lösungsmittel versagen alle, ebenso Diphenyl, in dem die Molekulargröße ~~des Selen~~ bestimmt wurde, sowie Naphthalin und flüssiges Schwefeldioxyd. In letzterem bleibt der Selenstickstoff völlig unverändert, von siedendem Naphthalin und Diphenyl wird er zersetzt. Ob dabei eine völlige Zersetzung eintritt, oder ob sich Verbindungen des Selen mit organischen Resten bilden, ähnlich wie beim Schwefelstickstoff, das sind Fragen, deren Beantwortung die Verarbeitung größerer Mengen von Selenstickstoff erfordert hätte. Da aber Versuche mit größeren Mengen dieses Präparats im Hinblick auf seine Empfindlichkeit und die beträchtliche Kraftäußerung bei der Explosion nicht unbedenklich erschienen, sollen sie einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Die empirische Formel des Selenstickstoffs ist SeN , aber sehr wahrscheinlich stellt er ein höher molekulares Gebilde dar, analog dem Schwefelstickstoff N_4S_4 . Nur hieraus erklären sich die Spannungen, die im Molekül herrschen und seine explosive Natur im Gegensatz zu dem ähnlich zusammengesetzten Borstickstoff BN , der ein völlig in sich abgesättigtes Molekül darstellt und infolgedessen auch nicht explosiv, sondern sogar außerordentlich indifferent ist.

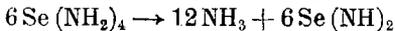
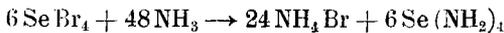
Wenn es auch vielleicht gewagt erscheint, für einen Körper, dessen Molekulargröße noch nicht feststeht, eine Konstitutionsformel aufzustellen, so gibt doch gerade die früher formulierte und äußerst glatt verlaufende Reaktion der Bildung des Selenstickstoffs Anhaltspunkte für die Aufstellung eines Formelbildes ähnlich denen, die zuerst von Schenck, später von Ruff für den Schwefelstickstoff aufgestellt worden sind.

Ruff¹⁾ schlägt für den Schwefelstickstoff zunächst die Formeln I. und II. vor. In einer späteren Arbeit²⁾ über das Sulfammonium und



seine Beziehungen zum Schwefelstickstoff weist er auf die eventuelle Existenz eines Thiodiimid $\text{S}(\text{NH})_2$, eines Dithiodiimid $\text{S}_2(\text{NH})_2$, deren Quecksilber- bzw. Bleisalze bereits isoliert sind, und eines Dithiotriimid (III) hin. Aus diesen kann dann der Schwefelstickstoff entstehen, wenn aus zwei Molekülen Dithiotriimid oder aus einer Kombination von Thiodiimid und Dithiodiimid, ähnlich wie bei der Bildung von Lactamen oder Lactinen, Ammoniak abgespalten wird.

Überträgt man diese Überlegungen auf die oben abgeleitete Bildungsgleichung für den Selenstickstoff in verdoppelter Form: $6\text{SeBr}_4 + 32\text{NH}_3 = 4\text{SeN} + \text{Se}_2 + 24\text{NH}_4\text{Br} + 2\text{N}_2$, so kommt man zur Annahme, daß sich bei dieser Reaktion vielleicht primär Amine bilden, die unter Ammoniakaustritt übergehen können in Imine, wie $\text{Se}(\text{NH})_2$, $\text{Se}_2(\text{NH})_2$ oder $\text{Se}_3(\text{NH})_3$, und aus diesen würde, ähnlich wie bei den von Ruff angenommenen Schwefelverbindungen, durch Ammoniakaustritt die Verbindung N_4Se_4 hervorgehen. Es würden sich somit verschiedene Stadien für den Reaktionsverlauf ergeben, wofür auch die Farbänderungen, die während der Reaktion zu beobachten sind, sprechen. Schematisch ließe sich dann ein solcher Reaktionsverlauf folgendermaßen darstellen:

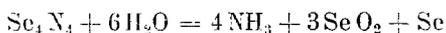


Es ergäbe sich daraus ein Formelbild (IV), das sich der von Ruff für den Schwefelstickstoff zuerst aufgestellten Formel am meisten nähert. Es stände sowohl im Einklang mit dem glatten

¹⁾ B. 37, 1593 [1904].

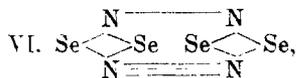
²⁾ B. 38, 2659 [1905].

Zerfall in Stickstoff und Selen bei der Explosion, als auch mit der bereits von Espenschied beobachteten Spaltung des Selenstickstoffs durch Wasser, die bei 150° quantitativ Ammoniak, selenige Säure und freies Selen liefert. Ein derartig glatter Zerfall dürfte am wahrscheinlichsten sein, wenn die Spaltung eines Moleküls Selenstickstoffs im Sinne der Gleichung



erfolgt.

Eine etwas andere Formel für den Schwefelstickstoff hat Schenck¹⁾ aufgestellt, einmal auf Grund der Molekulargewichts-Bestimmung in Naphthalin, die die Molekulargröße N_4S_4 gab, und weiter auf Grund seines Verhaltens gegen sekundäre Amine, mit denen er Thiodiamine von der Formel $\text{R}_2\text{N}\cdot\text{S}\cdot\text{NR}_2$ lieferte, woraus folgen soll, daß die Schwefelatome nicht untereinander, sondern nur an Stickstoff gebunden sind. Zwischen den Stickstoffatomen nimmt Schenck mehrfache Bindung an mit Rücksicht auf die lebhafte Farbe des Körpers und seine explosive Eigenschaft, die an die Diazoverbindungen erinnern. Von den Atomgruppierungen, die diesen Forderungen entsprechen, hält er die für die wahrscheinlichste, die durch das Schema V. dargestellt wird. Formuliert man den Selenstickstoff nach diesem Bild, so gelangt man zu der Konstitution VI., für die von den beim Schwefelstickstoff angestellten Erwägungen in gleicher Weise die lebhafte Farbe und die explosive Eigenschaft als Stütze in Betracht kommen. Die Halogenderivate des Selenstickstoffs lassen sich teils durch Addition von Halogenen, teils durch Anlagerung von Selenchlorür unter Spaltung des Moleküls von beiden Formeln aus ableiten²⁾



Ein zwingender Beweis ist bis jetzt für keine der Konstitutionsformeln weder beim Schwefelstickstoff noch beim Selenstickstoff erbracht worden, sondern es sind alle Formeln mehr oder weniger willkürlich angenommen, und es kann hier auch sehr wohl das zutreffen, was Ephraim in seinem Lehrbuch der anorganischen Chemie³⁾ von den Verbindungen des Schwefels mit dem Stickstoff sagt, daß sie nämlich weder unter Anwendung von Hauptvalenz-Formeln einwandfrei gedeutet werden können, noch als Additionsverbindungen einzelner Teile kenntlich sind.

Schließlich wurde auch noch die Frage geprüft, ob der Selenstickstoff vielleicht ein Derivat der Stickstoffwasserstoffsäure sein könne, ob bei der Umsetzung von Selenhalogeniden mit Aziden eine Verbindung zu erhalten sei, die entweder mit dem Selenstickstoff identisch wäre, oder doch vielleicht einem der bisher untersuchten Derivate nahe stände. Für eine

¹⁾ A. 290, 177.

²⁾ vergl. die Dissertation von L. Claus, Marburg 1922

³⁾ S. 581.

solche Umsetzung mit Selenhalogenid kamen die Azide des Silbers und des Bleis oder des Natriums in Betracht, da in diesen Fällen der entstehende Selenstickstoff entweder durch Wasser oder durch Ammoniak von den Nebenprodukten zu trennen war.

Leider zeigte sich aber, daß lediglich Zersetzungen eintreten unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung beständiger Produkte wie Chlorsilber, Chlornatrium, Selendioxyd und Doppelverbindungen dieser Stoffe. Erschwert wurden die Versuche dadurch, daß man wegen der großen Wasser-Empfindlichkeit der Selenhalogenverbindungen stets auf organische Lösungsmittel angewiesen ist und daher das Azid nur in Suspension und durch Schütteln in Reaktion bringen kann.

Selenbromür reagierte mit Silberazid, suspendiert in Benzol, in der Kälte und beim Schütteln sehr langsam unter Stickstoff-Entwicklung. Erwärmen am Rückflußkühler beschleunigte die Reaktion, die als Endprodukte Selen und Chlorsilber lieferte. Versuche mit Bleiazid und Natriumazid verliefen analog.

Aus Selenbromid und Silberazid entstand ein hellgelbes Produkt, das sich am Licht allmählich blauschwarz färbte. Mit Ammoniak oder Cyankalium oder Natriumthiosulfat-Lösung ließ sich viel Bromsilber ausziehen und es hinterblieb ein schwarzes selen- und silberhaltiges Pulver, wahrscheinlich ein Gemisch von Selen und Silberchlorid. Auch mit Natriumazid entstanden Produkte, die von Wasser zerlegt wurden.

Endlich wurde Natriumazid in Benzol suspendiert und in die am Rückflußkühler kochende Suspension eine Lösung von Selenoxychlorid in Benzol eingetropft. Der Stickstoff, der sich lebhaft entwickelte, wurde gemessen. Die Messung ergab etwa die Hälfte der im angewandten Natriumazid enthaltenen Stickstoffmenge. Für das Reaktionsprodukt ergab sich die Formel 2NaCl , SeO_2 , H_2O , so daß es ein Analogon zu der von W. Muthmann dargestellten Verbindung KCl , 2SeO_2 , $2\text{H}_2\text{O}$ ist.

Aus diesen Versuchen scheint demnach hervorzugehen, daß der Selenstickstoff mit einem Azid des Selens oder der selenigen Säure nichts gemein hat. Es kann das nicht allzusehr überraschen, wenn man einerseits berücksichtigt, daß sowohl das Selen, als auch der Azoimidrest stark elektronogativ sind, und daß andererseits die Stickstoffwasserstoffsäure, die in ihren Reaktionen der Salzsäure ähnelt, meist unbeständigere Verbindungen bildet als diese. Wenn daher, ähnlich wie das Natriumazid, das im Gegensatz zu dem völlig beständigen Chlornatrium durch Kochen mit Wasser zersetzt wird, die Azide des Selens noch leichter zerfallen als die gegen Feuchtigkeit schon sehr empfindlichen Halogenide, so ist die Aussicht, sie zu isolieren, äußerst gering, und sie wären stark verschieden von dem gegen Wasser recht beständigen Selenstickstoff.

Bei der Umsetzung des Selenylchlorids mit Natriumazid könnte man zwei Reaktionen nebeneinander annehmen, von denen die

eine unter Zerfall eines Teils des Metallazids Stickstoff gibt, während die andere zu einem unbeständigen Azid der selenigen Säure $O : Se(N_3)_2$ führt. Dieses zerfiel dann mit Wasser in selenige Säure und Stickstoffwasserstoffsäure, so daß sowohl für den Geruch nach Stickstoffwasserstoffsäure beim Lösen in Wasser, als für das Entstehen eines Salzes $2NaCl, SeO_2, H_2O$ eine Erklärung gegeben wäre.

Beschreibung der Versuche¹⁾.

Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Selenchlorür in ätherischer Lösung.

Zu einer mit Äther-Kohlendioxyd-Gemisch stark abgekühlten Lösung von Selenchlorür in absolutem Äther wurde unter dauerndem Rühren mit einem Glasstab flüssiges Ammoniak im Überschuß gegeben. Die ursprüngliche tief rotbraune Lösung schied rotes Selen ab, das sich an der Oberfläche zusammenballte, während die darunter befindliche Flüssigkeit wasserklar war. Diese wurde sofort vom Selen getrennt und zum Verdunsten von Äther und Ammoniak auf ein Wasserbad von 30° gestellt. Mit dem Verdunsten des Ammoniaks schied sich dann allmählich ein hellgelber, amorpher, äußerst leichter Körper ab, der bisweilen noch mit etwas Selen verunreinigt sein kann. Völlig rein wird er erhalten, wenn man das Gemisch von Äther und Ammoniak zunächst kurze Zeit in einer Porzellanschale stehen läßt und erst dann von dem abgeschiedenen roten Selen in eine zweite Porzellanschale abgießt, und nun die gelbgefärbte Ammoniak-Äther-Mischung im Vakuum-Exsiccator an der Saugpumpe oder auf dem Wasserbad bei 30° eindunstet. Höher als 50° darf die Temperatur nicht steigen, da der ausgeschiedene Körper sonst leicht verpufft.

Er ist ein außerordentlich leichtes Pulver, das an der Flamme unter Bildung von rotem Selendampf verpufft, und das einen eigentümlichen, an frisch gebrannten Kaffee erinnernden Geruch hat. An der Luft zersetzt sich das Präparat unter Abscheidung von rotem Selen. In Lösungsmitteln ist es unlöslich. Kaltes Wasser verändert den Körper nicht, mit heißem Wasser verpufft er, ebenso, wenn er mit Brom oder Chlor zusammengebracht wird. Verd. Salpetersäure löst ihn bei schwachem Erwärmen unter Zersetzung, konz. Salpetersäure oxydiert so heftig, daß oft Feuererscheinung auftritt. Mit warmer Natronlauge entwickelt er Ammoniak.

¹⁾ Ausführliche Daten siehe in der Dissertation von L. Claus, Marburg 1922.