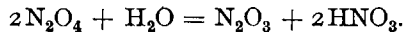


**73 Julius Meyer und Walter Gulbins: Über Nitrosi-selensäure.**

[Aus d. Anorgan. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 2. Februar 1926.)

Durch Einwirkung von flüssigem Stickstofftetroxyd auf eine ungefähr 83-proz. Selensäure unter Kühlung mit festem Kohlendioxyd hatten V. Lenher und J. H. Mathews<sup>1)</sup> eine leicht zersetzliche Verbindung von blauer Farbe erhalten, die sie als Dinitrosyl-selensäure,  $\text{SeO}_2(\text{O.NO})_2$ , ansprachen. Wie aber Julius Meyer und W. Wagner<sup>2)</sup> ausgeführt haben, ist die blaue Farbe dieser Verbindung mit der angegebenen Konstitutionsformel nicht in Einklang zu bringen. Tatsächlich ist die Nitrosyl-selensäure,  $\text{SeO}_2(\text{O.NO})(\text{OH})$ , auch farblos. Auf Grund der Nachprüfung der Lenher-Mathewsschen Versuche scheint es auch nicht schwierig, die Ursache für die Blaufärbung anzugeben. Löst man flüssiges  $\text{N}_2\text{O}_4$  in starker Schwefel- oder Selensäure auf, die 10–20%  $\text{H}_2\text{O}$  enthält und durch festes Kohlendioxyd gekühlt wird, so tritt nach kurzem Durchrühren Bildung von zwei blaugefärbten Schichten auf. Dieselbe Bildung von zwei blauen Schichten beobachtet man aber auch, wenn flüssiges  $\text{N}_2\text{O}_4$  bei tiefen Temperaturen mit etwas Wasser geschüttelt wird, und zwar besteht die obere Schicht aus Salpetersäure, die durch aufgelöste Stickoxyde blaugefärbt ist, während die untere Schicht aus blauem, flüssigem  $\text{N}_2\text{O}_3$  besteht:



In ganz ähnlicher Weise wirkt auch die kleine Wassermenge in der verwendeten Schwefel- und Selensäure auf das flüssige  $\text{N}_2\text{O}_4$  zersetzend ein. Die obere, hellblaue Schicht enthält Salpetersäure und Stickoxyde, die untere, dunkelblaue Schicht aber vor allem  $\text{N}_2\text{O}_3$ . In beiden Schichten ist dann aber auch Selen- bzw. Schwefelsäure vorhanden, und zwar hauptsächlich in der unteren, dunkelblauen Phase, die bei genügender Abkühlung auch zum Erstarren gebracht werden kann. Bringt man diese dunkelblaue Schicht auf etwas höhere Temperatur, so bildet sich unter Verschwinden der blauen Farbe Nitrosyl-selen- bzw. Nitrosyl-schwefelsäure, während daneben die Stickoxyde gasförmig entweichen. Da die beiden Nitrosylverbindungen gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich sind, so zersetzen sie sich häufig schon im Augenblicke der Entstehung. Aber die Bildung einer Dinitrosylverbindung, noch dazu von blauer Farbe, tritt nicht ein, vor allem nicht in Gegenwart von auch nur Spuren von Wasser.

Es war nun von Interesse, einmal festzustellen, ob nicht irgendwelche blaugefärbten Verbindungen zwischen Stickoxyden und Selensäure dargestellt werden könnten, nachdem schon seit langer Zeit derartige Stoffe aus Schwefelsäure und Stickoxyden bekannt sind. Eine derartige blaue Verbindung kennt man z. B. in der Nitrosi-schwefelsäure, der man die Konstitution  $(\text{HO})\text{ON}.\text{SO}_3\text{H}$  zuschreibt, und die man bisher nur vorübergehend in stark schwefelsaurer Lösung, aber nicht im reinen Zustande dargestellt hat.

Wegen der Kostbarkeit der Selensäure konnten wir nur kleine Mengen verwenden; wir haben bei den einzelnen Versuchen stets nur 1–3 ccm  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  verbraucht. Es wurde eine kleine Messerspitze voll Nitrosyl-selensäure,

<sup>1)</sup> Am. Soc. 28, 516 [1906].    <sup>2)</sup> B. 55, 690 [1922].

die nach dem Verfahren von Julius Meyer und W. Wagner hergestellt worden war, in 3 ccm Selensäure-monohydrat,  $\text{H}_2\text{SeO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , bei Zimmertemperatur aufgelöst. Beim Schütteln mit einem Tröpfchen Quecksilber nahm die ursprünglich farblose Lösung nach einigen Augenblicken eine blaviolette Farbe an, während das Quecksilbertröpfchen infolge oberflächlicher Oxydation blind wurde und sich dann zu einem grauen Staub verteilte. Beim Verdünnen der blauen Lösung mit Wasser tritt Entfärbung ein, während Stickoxyd, NO, entweicht. Die Entfärbung kann auch durch milde Oxydationsmittel bewirkt werden. So verschwand die Blaufärbung nach Zusatz kleiner Mengen eines älteren Nitrosyl-selensäure-Präparates, das schon etwas zersetzt und durch Stickoxyde, wohl vor allem durch  $\text{NO}_2$ , gelblich gefärbt war. Bei erneutem Schütteln mit Hg tritt die Blaufärbung wiederum auf. Sie kann durch Zusatz von etwas Kupferselenat-Lösung erheblich vertieft werden. Wir haben es demnach mit einer Verbindung zu tun, die aus der Nitrosyl-selensäure durch gelinde Reduktion entsteht und in diese leicht wieder zurückverwandelt werden kann. Da der entsprechenden Säure der Schwefelsäure von Raschig<sup>3)</sup> und andern die Konstitution  $(\text{HO})\text{ON} \cdot \text{SO}_3\text{H}$  zugeschrieben wird, so ergibt sich für unsere blaue Säure mit großer Wahrscheinlichkeit die Konstitution  $(\text{HO})\text{ON} \cdot \text{SeO}_3\text{H}$ , es liegt eine Nitrosi-selensäure vor, die der Nitrosi-schwefelsäure in allen Beziehungen an die Seite zu stellen ist.

Man kann diese neue Säure auch erhalten, wenn man eine Auflösung von Natriumnitrit in starker Selensäure mit etwas metallischem Quecksilber schüttelt und so reduziert. In 1 ccm Selensäure-monohydrat, die durch gelindes Erwärmen verflüssigt worden war, wurden 0.0069 g  $\text{NaNO}_2$  aufgelöst, was im Einklang mit den früheren Beobachtungen von Jul. Meyer und Wagner ohne Gasentwicklung geschieht. Diese Lösung wurde mit etwas Kupferselenat-Lösung versetzt und mit Hg geschüttelt, worauf nach ungefähr 1 Min. Blaviolett-färbung eintrat. Beim Verdünnen tritt wie oben Entfärbung, und Entwicklung von gasförmigem NO auf. Beim Auflösen von Natriumnitrit in konz. Selensäure bildet sich also Nitrosyl-selensäure, die dann durch metallisches Quecksilber zu Nitrosi-selensäure reduziert wird.

Die Nitrosi-selensäure ist nur in hochkonzentrierter Selensäure beständig. In 80-proz. Selensäure ist sie nur vorübergehend, in 60-proz. aber gar nicht mehr beständig:  $(\text{HO})\text{ON} \cdot \text{SeO}_3\text{H} = \text{NO} + \text{HO} \cdot \text{SeO}_2 \cdot \text{OH}$ .

Sehr bemerkenswert ist die tiefe blaue Farbe des Kupfersalzes, die an die intensive Färbung des Tetrammin-kupfer-Komplexes erinnert. Wahrscheinlich liegt auch hier das Kupfer in komplex gebundener Form vor, und zwar in anderer Form als in den Salzen, die man bei der Absorption von NO durch Kupfersulfat- und Kupferselenat-Lösungen erhält. Die abnorme blaue Farbe der Nitrosi-selensäure ist auf das vierwertige N-Atom zurückzuführen.

<sup>3)</sup> F. Raschig, Z. Ang. 38, 1001 [1925].