

stickstoff und unter Lichtausschluß ausgeführten Messungen sind aber auch noch mit großen Fehlern behaftet, da die Lösungen sich langsam unter Bleiabscheidung zersetzen.

$C_{54}H_{66}Pb_2$ (1128) Gef. Mol.-Gewichte: 1025, 810, 1230, 1106, 967, 1210, 923

Mittelwert: 1038 ± 200 .

Die Messungen wurden mit 0.3–0.7-proz. Lösungen in Biphenyl ausgeführt.

Die EPR-Messungen wurden mit dem Gerät der Firma VARIAN-ASSOCIATES PALO ALTO, Calif., ausgeführt. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sind wir für die großzügige Überlassung dieses Gerätes sowie von Forschungsmitteln zu ganz besonderem Dank verpflichtet.

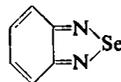
MAX ZIEGLER¹⁾ und OSKAR GLEMSER

Notiz über die Metallverbindungen des 3.4-Benzo-1.2.5-selenodiazols

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 5. September 1958)

3.4-Benzo-1.2.5-selendiazol, auch Piaselenol genannt, das nach O. HINSBERG²⁾ aus *o*-Phenylendiamin und seleniger Säure leicht darstellbar ist, liefert mit Palladium(II)- sowie Cadmiumhalogeniden in Wasser mehr oder weniger schwerlösliche Verbindungen. Piaselenol besitzt nach V. LUZZATI³⁾ die nebenstehende Struktur, welche durch Kristallstruktur-Analyse gestützt ist. Das Palladium-piaselenol-chlorid wurde zum Nachweis und zur Halbmikrobestimmung des Palladiums⁴⁾ herangezogen, da seine Löslichkeit in Wasser nur sehr gering ist und es stets in der konstanten Zusammensetzung $[Cl_2Pd[Piaselenol]_2]$ ausfällt. Es wurden nunmehr verschiedene Verbindungen des Piaselenols mit Cadmiumhalogeniden bzw. -halogenoiden dargestellt, die sich ebenfalls durch recht konstante Zusammensetzungen auszeichnen.



Fügt man zu den Lösungen von $CdCl_2$, $CdBr_2$, CdJ_2 , $Cd(CNO)_2$, $Cd(CNSe)_2$ und von $Cd(N_3)_2$ eine solche von Piaselenol in Methanol, so scheiden sich weiße bis gelblich-weiße Fällungen aus, die verhältnismäßig schwer löslich sind. Benutzt man an Stelle der Halogenide bzw. Halogenoide das Nitrat, Sulfat oder Acetat, so erfolgt auch bei Verwendung 10–15-proz. Cadmiumsalzlösungen durch größere Überschüsse an Piaselenol keine Ausscheidung von Cadmiumverbindungen. Setzt man jedoch zu einer Lösung solcher Salze, z. B. zu der des Cadmiumacetats, welche Piaselenol enthält, die Lösung eines Alkalimetallhalogenids, so fallen alsbald die

1) Dissertat. von MAX ZIEGLER, Univ. Göttingen 1957.

2) Ber. dtsh. chem. Ges. **22**, 2895 [1889].

3) Acta crystallogr. [London] **4**, 193 [1950].

4) M. ZIEGLER und O. GLEMSER, Z. analyt. Chem. **146**, 29 [1955]; **153**, 353 [1956].

entsprechenden Cadmiumpiaselenolhalogenide aus. Diese Verbindungen haben die Zusammensetzung $\text{CdPias}_2\text{X}_2$. Aus den Lösungen bzw. Suspensionen der Cadmiumverbindungen läßt sich mit Silbernitrat Silberhalogenid bzw. Silberhalogenoid fällen.

Da Piaselenol unzersetzt sublimierbar ist, war die thermische Zersetzung der Cadmiumverbindungen von Interesse. Hierbei erfolgt allgemein zunächst deutlich die Abspaltung nur eines Piaselenol-Moleküls. Das zweite Molekül wird erst bei beträchtlich höherer Temperatur flüchtig.

Durch thermogravimetrischen Abbau wurde die Beständigkeit der Cadmiumpiaselenol-halogenide untersucht. Am temperaturbeständigsten ist das Cadmiumpiaselenol-chlorid, etwas weniger beständig ist das Bromid, und am leichtesten wird das Jodid zersetzt, wie die nachstehende Übersicht zeigt.

Tab. 1. Verlauf des thermischen Abbaus der Cadmium-piaselenol-halogenide

Verbindung	Beginn der Abspaltung des 1. Piaselenol-Moleküls	Beginn der Abspaltung des 2. Piaselenol-Moleküls
$\text{Cd Pias}_2\text{Cl}_2$	170°	230°
$\text{Cd Pias}_2\text{Br}_2$	150°	190°
$\text{Cd Pias}_2\text{J}_2$	105°	165°

Hieraus ist zu ersehen, daß die Beständigkeit mit dem Ionenradius des Halogens abnimmt. Nach erfolgter thermischer Dissoziation hinterbleiben in jedem Falle, wie die Analyse der Rückstände ergab, die reinen Cadmiumhalogenide.

Durch Abbau der Verbindungen $\text{CdPias}_2\text{X}_2$ bei den Temperaturen 245°, 200° und 165° konnten ferner die Verbindungen Cd PiasCl_2 , Cd PiasBr_2 und Cd Pias J_2 isoliert werden.

Die Verbindungen $\text{Cd Pias}_2(\text{CNO})_2$, $\text{Cd Pias}_2(\text{CNS})_2$ und $\text{Cd Pias}_2(\text{CNSe})_2$ stellen weiß-gelbliche Festkörper dar, die beim thermischen Abbau unter Zersetzung des Säurerestes zerfallen. Das Cadmium-piaselenol-azid, $\text{Cd Pias}_2(\text{N}_3)_2$, fällt beim Zusatz von Natriumazidlösung zu einer Cadmiumacetatlösung, die mit methanolischer Piaselenol-Lösung vermischt wurde, als weißer Niederschlag aus. Nach längerem Trocknen der Verbindung erst bei 70°, dann im Vakuum über Schwefelsäure zeigt sie auch gegenüber starker Schlägeinwirkung keine explosionsartige Zersetzlichkeit. Erhitzt man etwa 10 mg der Substanz mit kleiner Flamme auf einer hohl liegenden Magnesiumrinne, so erfolgt zunächst Abspaltung von Piaselenol (bei etwas höherer Flamme an der violetten Flammenfärbung kenntlich), und nach dessen Verdampfen tritt dann die explosive Zersetzung durch das entstandene $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$ ein, wobei unter sehr scharfem Knall Pulverisierung des größten Teils der Magnesiumrinne erfolgt. Das Cadmium-piaselenol-azid unterscheidet sich also bezüglich seiner Beständigkeit vom Cadmiumazid, das nach Untersuchungen von L. WÖHLER und F. MARTIN⁵⁾ recht schlagempfindlich ist.

Erwärmt man ein wenig Cadmium-piaselenol-azid im Glaskolben mit Kühlfinger ohne zu schnelle Temperatursteigerung etwa 2 Stdn. auf 250–260°, so bildet sich

⁵⁾ Z. angew. Chem. 30, 33 [1917].

nach dem Absublimieren des Piaselenols Cadmiumazid, das schlagempfindlich⁶⁾ ist, aber keine Berührungsempfindlichkeit aufweist. Offenbar ist diese Tatsache auf den sehr feinkristallinen Zustand des Cadmiumazids zurückzuführen. Von der thermischen Zersetzung größerer Mengen Cadmium-piaselenol-azid ohne Vorsichtsmaßnahmen ist wegen der bestehenden Explosionsgefahr abzuraten.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE danken wir für Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der Cadmium-piaselenol-halogenide: Die Cadmium-piaselenol-halogenide wurden aus Cadmiumacetatlösung durch Zusatz methanol. Piaselenol-Lösung sowie 10-proz. Halogenwasserstoffsäure bzw. des Alkalisalzes der letzteren gewonnen. *Beispiel: Cadmium-piaselenol-chlorid:* Der Lösung von 1 g $Cd(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ in 50 ccm Wasser wird eine Lösung von 5 g Piaselenol in 100 ccm Methanol zugesetzt, anschließend noch 10 ccm konz. Salzsäure bzw. 30 ccm 5-proz. Natriumchloridlösung⁶⁾. Der Niederschlag wird abgesaugt, 2mal mit je 50 ccm Wasser aufgeschlämmt und wieder abgesaugt. Man wäscht ihn noch 2mal mit je 25 ccm Methanol und trocknet ihn 2 Stdn. bei 70°.

Die Herstellung der anderen beschriebenen Verbindungen erfolgt analog.

Die Verbindungen des Typs $Cd\ PiasHal_2$ werden durch partiellen Abbau der Verbindungen $Cd\ Pias_2Hal_2$ bereitet. Dieser erfolgt in einem weiten Langhalskolben, der innen einen mit fließendem Wasser gekühlten Kühlfinger am Schliffstopfen trägt. Das Piaselenol, das sich beim Erhitzen des Kolbens im Ölbad am Kühlfinger abscheidet, wird durch seinen Schmp. von 76° identifiziert.

Analyse: Die Cadmium-piaselenol-halogenide wurden, da bei ihrem thermischen Abbau die Cadmiumhalogenide in der stöchiometrisch zu erwartenden Menge hinterbleiben, noch durch Mikro-Elementaranalyse auf ihren Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt hin untersucht. Die nachstehende Übersicht zeigt, daß die Kohlenstoff- und Stickstoffwerte innerhalb der durch die Analysenverfahren begrenzten Genauigkeiten den obengenannten Zusammensetzungen entsprechen.

Tab. 2. Analysendaten der hergestellten Verbindungen

Verbindung	Ber. C	Gef. C	Ber. N	Gef. N
$Cd\ Pias_2Cl_2$	26.23	26.5	10.19	10.20
$Cd\ Pias_2Br_2$	22.60	22.6	8.77	8.84
$Cd\ Pias_2J_2$	19.70	20.2	7.64	7.90
$Cd\ Pias_2(NCO)_2$	29.89	29.9	14.88	14.62
$Cd\ Pias_2(NCS)_2$	28.26	28.1	14.24	14.13
$Cd\ Pias_2(NCSe)_2$	24.41	24.3	12.21	12.51
$Cd\ Pias_2(N_3)_2$	25.60	25.5	24.30	24.80

Außer den Palladium- und Cadmiumhalogeniden reagieren in Lösungen höherer Konzentrationen auch Salze des Zinks, Quecksilbers, Kupfers, Mangans und Silbers mit Piaselenol. Die betreffenden Verbindungen werden z. Z. näher untersucht.

⁶⁾ Beim Arbeiten mit den Alkalisalzen der in Frage kommenden Säuren säuert man mit Essigsäure an.