

Zur Chemie der Selen-Stickstoffverbindungen, 4. Mitt.¹

Die papierchromatographische Analyse
der Reaktionsprodukte von SeO_2F_2 mit NH_3

Von

Alfred Engelbrecht

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck

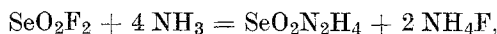
Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 28. Oktober 1961)

Die Anwendung der zweidimensionalen Papierchromatographie zur Auftrennung der Umsetzungsprodukte von SeO_2F_2 mit NH_3 ermöglichte einen zusammenfassenden Überblick über die gesamten in dieser Reaktion gebildeten Verbindungen. Das hohe Trennvermögen der verwendeten Anordnung gestattete die weitgehende Auftrennung der einzelnen Poly-imido-selen-säuren, ihrer Mono- und Diamide, neben den cyclischen Verbindungen Triselenimid und Tetraselenimid. Die Bildung des bisher unbekanntes Selen-säure-diamides konnte chromatographisch nachgewiesen werden. Ein Vergleich mit den analogen Schwefelverbindungen ergibt bei allgemein sehr ähnlichem Verhalten dennoch einige charakteristische Unterschiede.

A. Überblick.

Wie berichtet², reagiert SeO_2F_2 mit Ammoniak gemäß der Gleichung:



wobei das $\text{SeO}_2\text{N}_2\text{H}_4$ aus einem Gemisch aus Ammoniumsalzen des cyclischen Triselenimides, sowie der homologen Reihe der Diamide der Poly-imido-selenate mit der allgem. Formel $[\text{H}_2\text{N}(\text{SeO}_2 \cdot \text{N})_n\text{SeO}_2 \cdot \text{NH}_2]^{n-}$ (I) besteht. Während es zwar gelang, reine Verbindungen aus der Reihe der Polyimido-selenate mit der allgem. Formel $[\text{O}(\text{O}_2\text{SeN})_n\text{SeO}_3]^{(n+2)-}$, (III), den Hydrolysenprodukten von (I), zu isolieren^{1, 2, 3}, waren sämtliche Ver-

¹ 3. Mitt.: A. Engelbrecht, Mh. Chem. **92**, 1269 (1961).

² 1. Mitt.: A. Engelbrecht und F. Clementi, Mh. Chem. **92**, 555 (1961).

³ 2. Mitt.: A. Engelbrecht und F. Clementi, Mh. Chem. **92**, 570 (1961).

suche zur Isolierung eines einzelnen Diamides aus (I) sowie eines Monoamides der allgem. Formel $[\text{H}_2\text{N}(\text{SeO}_2\text{N})\text{SeO}_3]^{(n+1)-}$ (II) gescheitert, und es blieb nur die Möglichkeit, mit Hilfe der Papierchromatographie Anhaltspunkte über die Stabilität und sonstige Eigenschaften der einzelnen Verbindungen zu gewinnen.

Wie schon in der 1. Mitt.² beschrieben, mußten je nach Art der Substanz verschiedene Fließmittel zu Hilfe genommen werden. So erwies sich eine als Fm. 5 beschriebene Mischung als besonders geeignet für die Auftrennung der primär entstehenden Diamide (I) und Monoamide (II), während die Polyimido-selenate selbst, (III), am besten mit Fm. 3 aufzutrennen waren. Es lag nun nahe, für die Untersuchung der Umwandlung der drei homologen Reihen ineinander diese beiden Fließmittel gemeinsam in zweidimensionalem Verfahren anzuwenden, wobei jedoch auch hier die absteigende Methode beibehalten werden mußte, um möglichst optimale Auftrennung der kompliziert zusammengesetzten Mischungen zu erhalten.

Wir benützten eine Apparatur, welche das Arbeiten mit ganzen Bögen (60 cm × 60 cm) gestattet, wobei die Laufzeiten bei voller Nutzung der Länge bis zu 36 Stunden in jeder Richtung betragen.

Während es uns durch diese Vervollkommnung der papierchromatographischen Analyse gelang, relativ sichere Aussagen über die Identität der einzelnen Punkte zu machen, war es uns nicht möglich, weitere Fortschritte in der präparativen Auftrennung dieser Gemische zu erzielen.

Das beruht hauptsächlich darauf, daß die Diamide (I) und Monoamide (II) extreme Löslichkeit in Wasser besitzen und sehr schnell zu den Säuren (III) hydrolysieren, weshalb eine fraktionierte Kristallisation nicht zum Ziele führen konnte.

B. Das Selensäure-diamid:

Es konnte jedoch die Bildung von zwei bisher nicht entdeckten Verbindungen als primäre Produkte der Reaktion: $\text{SeO}_2\text{F}_2 + \text{NH}_3$ chromatographisch mit großer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden. So wurde bei der Aufarbeitung von über 500 g Primärprodukt (I) auf die in Alkohol und flüssigem Ammoniak löslichsten Anteile hin eine Substanz erhalten, welche in ganz geringer Menge eine Verbindung enthielt, die in allen Fließmitteln über sämtliche bisher gefundene Verbindungen hinauswanderte und welche demnach wohl nur das Diamid der Selensäure, $\text{O}_2\text{Se}(\text{NH}_2)_2$, das Sulfamid-Analogon, sein kann. Diese Verbindung ist nur in ganz frischer Primärsubstanz nach weitgehender Anreicherung und bei vollkommenem Ausschluß von Feuchtigkeit aufzufinden. Sie ist löslich in flüssigem Ammoniak und Methanol. Wahrscheinlich tritt bereits bei der Chromatographie allmähliche Umwandlung in Amidosenat auf, welches in gewissen Produkten nur aus dieser Verbindung entstanden sein konnte. Eine Isolierung gelang nicht, da auch die höheren Homologen, (I), ähnliche, wenn auch etwas geringere Löslichkeiten aufweisen.

C. Das Tetra-selenimid-Ion $(\text{O}_2\text{SeN})_4^{4-}$.

Eine weitere Substanz, deren Analogon in der Schwefelreihe dieser Verbindungen bereits bekannt ist⁴, konnte ebenfalls chromatographisch entdeckt werden. In mehreren Chromatogrammen trat ein Punkt auf, welcher keiner der drei homologen Reihen (I), (II) und (III) zugeordnet werden konnte und welcher in allen Fm. wesentlich geringere R_F -Werte als das Triselenimid aufwies (Abb. 1). In Analogie zur Schwefelreihe könnte man diesen Punkt dem Tetraselenimid-ion zuordnen. Eine Analyse einer geringen Menge eines Kaliumsalzes ergab wohl genau das richtige Atom-Verhältnis, doch waren die Absolutwerte zu tief, was wir durch einen Wassergehalt von etwa 5% deuten konnten. Leider verloren wir diese Verbindung beim Trocknen durch spontane Zersetzung, doch läßt auch die Methode der Abtrennung aus dem Primärgemisch auf eine dem Triselenimid ähnliche Verbindung schließen. Im Vergleich zu Triselenimid zeigte dieses mutmaßliche Tetraselenimid sowohl als Kaliumsalz in wäßriger Lösung, als auch als Ammoniumsalz in flüssigem Ammoniak, geringere Löslichkeit.

D. Methylderivat des Triselenimides.

Alle Versuche, ein Trimethylderivat des Triselenimides, $(\text{CH}_3 \cdot \text{NSeO}_2)_3$, durch Umsetzung des Silbersalzes mit Methyljodid zu gewinnen, scheiterten. Es bildeten sich lediglich elementares Jod, Selen und selenige Säure neben dem zu erwartenden Silberjodid. Es hat daher den Anschein, daß die Selenverbindung im Gegensatz zur analogen Schwefelverbindung⁵ nicht stabil ist, was mit dem wesentlich höheren Oxydationspotential des sechswertigen Selens zu begründen ist.

E. Chromatographie.

Als Fließmittel für die zweidimensionalen Chromatogramme (Abb. 1) wurden verwendet:

Fm. 3	20 ml Dimethylformamid
	20 ml Methyläthylketon
	20 ml Isopropanol
	6 ml 25proz. Ammoniak
	39 ml Wasser
	1 g Ammoniumacetat/100 ml
Fm. 5	68,5 ml Dioxan
	31,4 ml Wasser
	0,1 ml 25proz. NH_3

Alle Substanzen wurden als Ammoniumsalze chromatographiert. Die Wanderung der einzelnen Ionen wurde im Verhältnis zum Selenat

⁴ E. Appel und M. Goehring, Z. anorg. allg. Chem. **271**, 171 (1953).

⁵ A. Hantzsch und A. Holl, Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 3430 (1901).

(= 100) angegeben, da die R_F -Werte größeren Schwankungen unterliegen. $P_K = R_F$ der Substanz $\cdot 100/R_F$ des Selenats. Die Bezeichnung der einzelnen Verbindungen enthält als erstes die Zahl der im Molekül enthaltenen Selen-Atome und dann die Kennzeichnung als Diamid (DA), Monoamid (MA), bzw. als Anion der Stammsäure (S). Cyclische Verbindungen wurden mit R bezeichnet.

F. Diskussion.

Das zweidimensionale Chromatogramm, wie es in Abb. 1 schematisch gezeichnet ist, enthält eine kleine Korrektur gegenüber unseren Ansichten in der 1. Mitt.² Es zeigte sich nämlich, daß der dem Triselenimid zugeordnete Punkt in Fm. 3 mit noch einer Substanz zusammenfiel, welche dem Chromatogramm in Fm. 5 entsprechend nur das Monoamid der Imido-diselenensäure sein kann. Dadurch verschiebt sich nun die ganze Reihe der Monoamide (II) in Fm. 3 gegen größere R_F -Werte, wie in Abb. 1 zu sehen ist.

Der Punkt, welcher beim alkal. Abbau des Triselenimid-ions als Zwischenprodukt zum Diimidotriselenat angesprochen wurde², und von welchem wir annahmen, daß es sich um das Monoamid der Diimido-triselenensäure handeln konnte, ist demnach entweder das Tetraselenimid, oder bereits Imido-diselenat. Für die Chromatographie war es immer notwendig, die entsprechenden Verbindungen vorerst als Silbersalze zu fällen und mit NH_4Br in lösliche Ammoniumsalze zu verwandeln. Dabei konnte es möglicherweise vorkommen, daß die einzelnen Verbindungen eines Gemisches nicht in der ursprünglichen Menge zur Chromatographie gelangten, bzw. geringe Mengen sogar ganz verloren gingen.

Bei der Zusammenstellung der Abb. 1 wurden nicht nur die Befunde von mehreren Hunderten von eindimensionalen Chromatogrammen in verschiedenen Fm. verwendet, sondern volle Übereinstimmung mit den zweidimensionalen Chromatogrammen der beiden Fm. gefunden. Obwohl es, wie erwähnt, nicht gelang, reine Diamide (I) zu gewinnen und von den Monoamiden (II) nur das nach *Dostal*⁶ hergestellte Amidosenat als Testsubstanz zur Verfügung stand, sind wir sicher, daß nun die Zuordnung der einzelnen Punkte richtig ist.

Folgende, großteils erwiesene und logische Annahmen wurden der Deutung der Chromatogramme zu Grunde gelegt:

1. Die R_F -Werte sinken innerhalb einer homologen Reihe annähernd gleichmäßig, entsprechend der Gleichung² $\log P_K = -a \cdot n + b$, mit wachsender Kettenlänge („n“).

2. Bei gleichem „n“ wandert das Diamid weiter als das Monoamid, dieses weiter als die Stammsäure.

⁶ K. Dostal und J. Krejci, Z. anorg. allg. Chem. **296**, 29 (1958).

3. Primär werden in der Reaktion: $\text{SeO}_2\text{F}_2 + \text{NH}_3$ nur Diamide gebildet.

4. Endprodukte einer gemäßigten Hydrolyse (2 n KOH) sind die relativ stabilen Anionen der Stammsäuren (III).

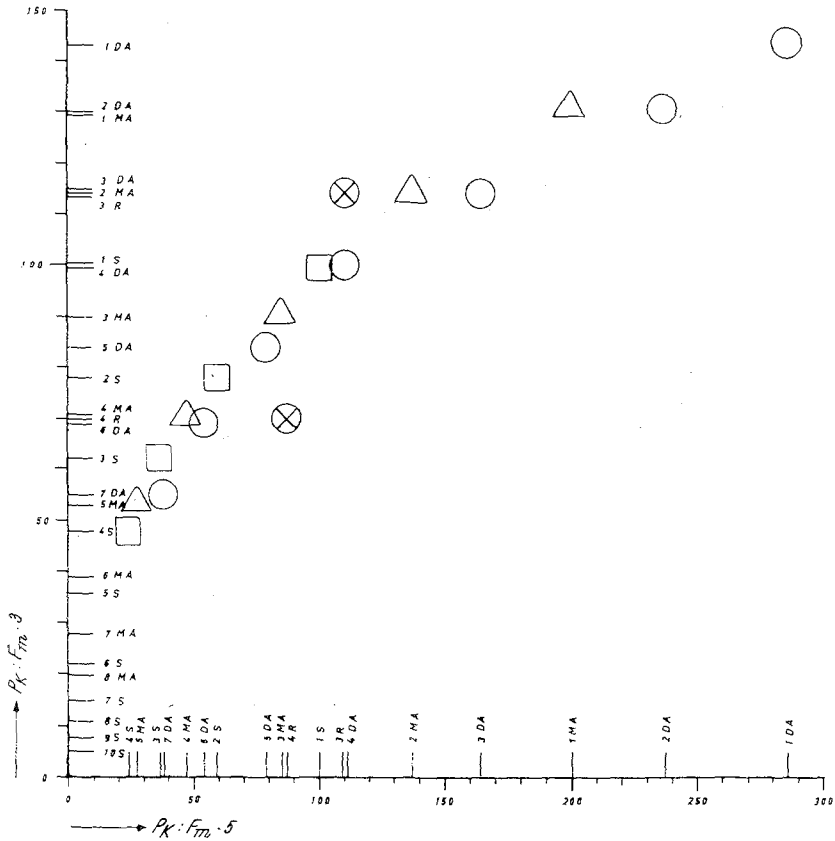


Abb. I. Schema eines zweidimensionalen Chromatogrammes der Umsetzungsprodukte von SeO_2F_2 mit Ammoniak

Substanzbezeichnungen:

- | | | |
|----|--|---|
| DA | Diamide $[\text{H}_2\text{N}(\text{SeO}_2 \cdot \text{N})_n\text{SeO}_2 \cdot \text{NH}_3]^{n-}$ | ○ |
| MA | Monoamide $[\text{O}(\text{SeO}_2 \cdot \text{N})_n\text{SeO}_2 \cdot \text{NH}_3]^{(n+1)-}$ | △ |
| S | Säure-anionen $[\text{O}(\text{SeO}_2 \cdot \text{N})_n\text{SeO}_3]^{(n+2)-}$ | □ |
| R | Cyclische Anionen $(\text{O}_2\text{SeN})_n^{n-}$ | ⊗ |

5. Als Zwischenprodukte der Hydrolyse treten die Monoamide (II) auf, deren Menge bei Hydrolyse der Diamide vorerst zunimmt, dann bei gleichzeitiger Bildung von Säure-Anionen wieder abnimmt.

Auf die Berechnung von R_M -Werten, wie sie für analoge Schwefelverbindungen durchgeführt wurde⁷, wurde deshalb verzichtet, weil sich keine wirklich befriedigende Gesetzmäßigkeit ableiten ließ und eine starke Abhängigkeit der relativen R_M -Werte von dem jeweiligen Fm. sichtbar wurde, wodurch keine allgemein gültige Bedeutung einer solchen Gesetzmäßigkeit gegeben wäre. Vergleicht man die relative Wanderung der Selenverbindungen in Abb. 1 mit den für die Schwefelverbindungen im selben Fm. angegebenen Werten⁷, so zeigt sich, daß die R_F -Werte der Selenverbindungen allgemein kleiner sind, z. B. Selensäure-diamid in Fm. 3 $R_F = 0,77$, in Fm. 5 $R_F = 0,72$, während für das Sulfamid in Fm. 5 als $R_F = 0,91$ angegeben wird.

Auffällig ist jedoch die umgekehrte Reihenfolge in der Wanderung des Imido-diselenates (2 S) und Imido-diselensäuremonoamides (2 MA) gegenüber den Verbindungen Imido-disulfat und Imido-disulfonsäuremonoamid (Sulfamid-monosulfonsäure). Nach *Lehmann* und *Kempe*^{7, 8} soll das Imido-disulfat wesentlich weiter wandern als das Monoamid der Imido-disulfonsäure, was uns im Hinblick auf den allgemeinen Einfluß der Amidogruppen, wie ihn ja auch *Kempe*⁷ selbst formuliert, fraglich erscheint.

Außerdem fallen in der Schwefelreihe das Sulfat und Trisulfimid durch besonders geringe Wanderung auf, während die analogen Selenverbindungen im Vergleich zu den anderen Substanzen wesentlich weiter wandern.

Dem Vorstand dieses Institutes, Herrn Prof. Dr. *Erich Hayek*, danke ich für sein stetes Interesse an dieser Arbeit. Weiters erhielt ich wertvolle Unterstützung von der Pennsalt Chemicals Corporation, Philadelphia, USA, der Firma Bayer, Leverkusen, sowie von der Fluka A.G., Buchs, Schweiz, wofür ich ebenfalls meinen aufrichtigen Dank ausspreche.

⁷ *G. Kempe*, Z. analyt. Chem. **180**, 9 (1961).

⁸ *H. A. Lehmann* und *G. Kempe*, Z. anorg. allg. Chem. **306**, 273 (1960); **307**, 70, 79 (1960).