

Zur Chemie der Selen-Stickstoff-Verbindungen, 1. Mitt.:

Die Produkte der Umsetzung von SeO_2F_2 mit Ammoniak

Von

Alfred Engelbrecht und **Franz Clementi**

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Innsbruck

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 14. März 1961)

Bei der Umsetzung von SeO_2F_2 mit NH_3 entsteht unter gewissen Bedingungen ein Gemisch aus den Ammoniumsalzen des cyclischen Triselenimides und der homologen Reihe der kettenförmigen Poly-imidoselensäure-amide. Das Salz des Triselenimides läßt sich heraustrennen und verhält sich in vieler Hinsicht wie die analoge Schwefelverbindung. Die Reihe der Poly-imidoselenat-amide hydrolysiert in wäßrigen Lösungen schnell über die Monoamide zu den Poly-imidoselenaten, ebenfalls eine homologe Reihe. Durch alkalischen Abbau des cyclischen Triselenimides konnte eine Verbindung dieser Reihe, das Diimido-triselenat, rein erhalten werden.

Alle trockenen Substanzen explodieren auf Schlag und beim Erwärmen auf $120\text{--}180^\circ$ sehr heftig.

Die Papierchromatographie erweist sich als sehr geeignetes und unbedingt notwendiges Hilfsmittel für den Nachweis und die Identifizierung der zahlreichen Individuen dieser Verbindungsklassen.

Wie bereits in unserer Arbeit¹ über Selen-dioxy-difluorid, SeO_2F_2 , angekündigt, studierten wir eingehender seine Reaktion mit Ammoniak und suchten eine Aufklärung dieser apparativ wohl einfachen, aber im Hinblick auf die Vielzahl und die besondere Art der Produkte sehr komplizierten Umsetzung. Soweit uns eine Klärung, zumindest der wesent-

* Als vorläufige Mitteilung veröffentlicht anlässlich der XVII. I. U. P. A. C.-Tagung, München 30. 8.—6. 9. 1959, s. Versammlungsbericht, Angewandte Chemie **72**, 43 (1960).

¹ A. Engelbrecht und B. Stoll, Z. anorg. allg. Chem. **292**, 20 (1957).

lichsten Fragen gelungen ist, verdanken wir sie ausschließlich der Anwendung der Papierchromatographie, ohne die das Problem als Ganzes wohl unlösbar gewesen wäre.

Uns interessierten nur Reaktionsprodukte unter Wahrung der Sechswertigkeit des Selen, wie sie entstehen, wenn man für genügende Ableitung der Reaktionswärme sorgt.

Vor Beginn unserer Untersuchungen vermuteten wir, daß diese Reaktion parallel der Umsetzung von Sulfurylfluorid mit Ammoniak², als Hauptprodukt das Diamid der Säure, in unserem Falle also das unbekannte Selen-säure-diamid liefern werde. Es zeigte sich aber sofort, daß nur Substanzen mit wesentlich polarerem Charakter entstehen. Das Problem mußte daher weitgehend unabhängig von den damals bekannten Ergebnissen der analogen Umsetzungen in der Schwefelchemie behandelt werden.

Grundsätzlich ergaben sich drei Möglichkeiten, die Gase SeO_2F_2 und NH_3 unter Vermeidung von Redoxreaktionen zum Umsatz zu bringen:

1. Reaktion in der Gasphase, bei starker Verdünnung beider Komponenten mit Stickstoff.
2. Umsetzung in einem inerten Lösungsmittel, wie Tetrachlorkohlenstoff.
3. Reaktion in flüssigem Ammoniak, mit stark durch Stickstoff verdünntem SeO_2F_2 .

Sorgt man für ausreichende Kühlung, starke Rührung bzw. schnelle Durchmischung der Gase in der Gasphasenreaktion und hält Ammoniak immer in genügendem Überschuß, so entspricht die Zusammensetzung des festen, weißen Reaktionsproduktes genau der Bruttogleichung:



Vergebliche Versuche zur Gewinnung des erwarteten, formelgleichen Selen-säure-amides, $\text{SeO}_2(\text{NH}_2)_2$, aus diesem Gemisch brachten uns zur Überzeugung, daß dieses Primärprodukt aus vielen ähnlichen Verbindungen mit derselben Bruttozusammensetzung besteht, aber vollkommen frei ist von dem erwarteten Sulfamid-Analogon.

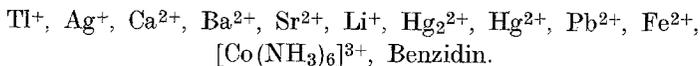
Die Aufschlüsselung war besonders erschwert durch die Labilität der Verbindungen und die sich später ergebende Tatsache, daß es sich um drei, sich ineinander umwandelnde homologe Reihen von Verbindungen handelt. Insbesondere bereiteten uns die Empfindlichkeit der Selenverbindungen gegenüber Hydrolyse und Reduktion sowie manchmal große Neigung zu Explosion auf Schlag oder auch nur Berührung zusätzliche Schwierigkeiten. Außerdem mußte unser Haupthilfsmittel, die Papierchromatographie, dem Problem der Abtrennung homologer Reihen

² W. Traube und E. Reubke, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 1656 (1923).

vielwertiger Anionen mit unterschiedlicher Acidität innerhalb eines Moleküls angepaßt werden; dabei standen überhaupt keine Testsubstanzen zur Verfügung. Die Primärsubstanz erwies sich nämlich als vollkommen frei von Selenat und Amidosenat³, den einzigen damals bekannten Substanzen, mit deren Vorhandensein unter Umständen gerechnet werden konnte. Inzwischen wurde in einer neueren Arbeit⁴ die Möglichkeit der Bildung von Imido-diselensäure-Derivaten im Gemisch mit vielen anderen „Selenoamin“-Verbindungen bei der Oxydation von Selen mit Sauerstoff unter Druck und bei Gegenwart von flüssigem Ammoniak erwähnt, aber keinesfalls die Isolierung einer für uns als Testsubstanz geeigneten reinen Verbindung beschrieben.

A. Amide der Poly-imidoselenate

Das nach Gleichung (1) entstehende Gemisch ist ein weißes, hygroskopisches Pulver, bis auf einen geringen, schleimigen Rest sehr gut löslich in Wasser. In Alkohol löst sich die Substanz, nur spurenweise, überhaupt nicht in Aceton, Essigester und allen anderen untersuchten organischen Lösungsmitteln. Während in saurer Lösung binnen weniger Sekunden vollständige Umwandlung in Ammoniumselenat erfolgt, ergibt die alkalische Hydrolyse nur eine teilweise Abspaltung des Stickstoffs als Ammoniak. Etwa $\frac{2}{3}$ bis $\frac{3}{4}$ des an Selen gebundenen Stickstoffs werden je nach Bedingungen durch starke Laugen frei gemacht, der Rest bleibt gebunden. Trennversuche ergaben wohl viele wenig lösliche Verbindungen, aber niemals eindeutige, stöchiometrische Zusammensetzung. Selenhaltige Fällungen wurden mit folgenden Kationen erhalten:



Die papierchromatographische Überprüfung der in Ammoniumsalze rückverwandelten Anionen zeigte jedoch immer mehrere Substanzen und nur einen partiellen Trenneffekt.

Es ergab sich weiterhin, daß die Primärsubstanz mit der Zeit einer papierchromatographisch nachweisbaren Umwandlung unterliegt.

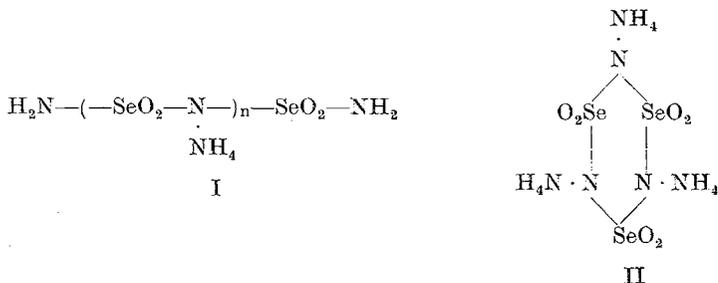
Theoretische Überlegungen ließen auf ein Gemisch von kettenförmigen (I) und ringförmigen (II) Molekülen der gegebenen Bruttozusammensetzung schließen, zwei homologen Reihen, deren Anfangsglieder aus der analogen Schwefelchemie teilweise bekannt sind⁵.

³ K. Dostal und J. Krejci, Z. anorg. allg. Chem. **296**, 29 (1958).

⁴ T. G. Troner und J. M. Belyakov, Zhur. Neorg. Khim. **4**, 1932—35 (1959), C. A. **54**, 11789 b (1960).

⁵ H. A. Lehmann u. G. Kempe, Z. anorg. Chem. **306**, 273 (1960); **307**, 70 (1960); **307**, 79 (1960). Für Zusammenfassungen der analogen Schwefelchemie siehe: L. F. Audrieth u. Mitarbeiter; Sulfamic Acid, Sulfamide, and

Die allgemeine Formel charakterisiert die kettenförmigen Verbindungen als Ammoniumsalze von Poly-imidoselensäurediamiden; die Bruttozusammensetzung entspricht dem analytischen Befund für die Primärsubstanz, $\text{SeO}_2\text{N}_2\text{H}_4$, ebenso wie die der ringförmigen Verbindungen, von denen aus der Schwefelchemie die analogen Verbindungen Trisulfimid und Tetrasulfimid⁶ beschrieben sind.



Chromatographiert man die frisch hergestellte Primärsubstanz mit einem geeigneten Fließmittel, so kann man tatsächlich eine Vielzahl von Verbindungen sehen, welche in ihrer Wanderung die für homologe Reihen⁷ charakteristische, logarithmische Beziehung ihres P_k -Wertes zum Polymerisationsgrad n zeigen (Abb. 1 und 8).

Eine ganz geringe Löslichkeit der Selenverbindungen in Alkohol konnte nicht zur Trennung benutzt werden, da das Ammoniumfluorid ebenfalls löslich ist und bei der weiteren Aufarbeitung der gelösten Substanz immer nur Ammoniumselenat erhalten wurde. Vermutlich geht das Ammoniumfluorid als Hydrogenfluorid in Lösung und verursacht in der Folge die Zersetzung zu Selenat.

Ähnlich, wenn auch etwas besser, war das Ergebnis mit flüssigem Ammoniak, worin zwar die Selenverbindungen in geringem Ausmaße löslich sind, bei vollkommener Unlöslichkeit des Ammoniumfluorides, aber es zeigte sich keine spezifische Trennwirkung. Immerhin gelingt es durch die sofortige Extraktion mit flüssigem Ammoniak eine über längere Zeit stabile Substanz zu erhalten, während die Anwesenheit von Ammoniumfluorid in der Primärsubstanz schon durch seine Hygroskopizität, verbunden mit schwach sauren Eigenschaften, irreversible Veränderungen an dieser verursacht.

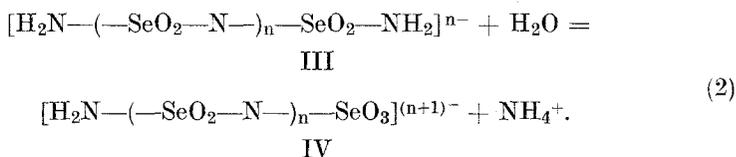
Related Aquo-Ammonosulfuric Acids, Chem. Reviews 1940. Margot Goehring, Ergebnisse und Probleme der Chemie der Schwefelstickstoffverbindungen, Akademie-Verlag, Berlin (1957).

⁶ E. Appel und M. Goehring, Z. anorg. allg. Chem. 271, 171 (1953).

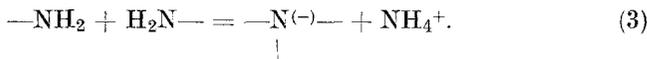
⁷ H. Grunze und E. Thilo, Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphate, Akademie-Verlag, Berlin 1954. G. Biberacher, Z. anorg. allg. Chem. 285, 86 (1956).

Eine Auftrennung der im Primärprodukt vorliegenden Ammoniumsalze der Amide (I) erwies sich als nicht möglich, da außer Wasser und flüssigem Ammoniak kein Lösungsmittel gefunden werden konnte und das Wasser bereits in der Kälte, wenn auch langsame, so doch eindeutige Veränderungen des chromatographischen Bildes ergibt. Bereits nach ganz kurzer Zeit zeigt in Wasser gelöste Primärsubstanz eine deutliche Vergrößerung des Anteiles mit kleinen R_F -Werten, und eine größere Verschommenheit des Chromatogrammes deutet auf Neubildung von weiteren Substanzen. Chromatogramme mit einem Fließmittel auf Basis Dioxan zeigen deutlich diese Veränderungen und das vollkommene Verschwinden gewisser Substanzen, gleichzeitig mit einer Anreicherung der wenig wandernden Teile (Abb. 2).

Wie wir jetzt wissen, entstammen die neu hinzukommenden Substanzen einer neuen homologen Reihe, welche aus den Poly-imidoselensäurediamiden (III) durch Abhydrolyse einer Amidogruppe entsteht, die Monoamide der Poly-imidoselenate (IV) (siehe Kap. C):



Aber auch absolut trocken aufbewahrte Primärsubstanz zeigt im Laufe der Zeit eine allmähliche Veränderung des Chromatogrammes unter Vergrößerung der weniger weit wandernden Anteile und der Bildung von am Startfleck zurückbleibender Substanz, was wohl nur so zu deuten ist, daß eine in fester Phase vor sich gehende Kondensationsreaktion allmählich immer höher kondensierte Produkte bildet, entsprechend dem Schema:



Eine einzige Reinsubstanz war aus der Primärsubstanz isolierbar, ein Salz mit einem gegen Wasser relativ stabilen Anion und etwas geringerer Löslichkeit als Kaliumverbindung. Wie anschließende Versuche bewiesen, handelte es sich dabei um das trimere, ringförmige $(\text{SeO}_2\text{---N---NH}_4)_3$ mit der Struktur (II), dessen Analogon in der Schwefelreihe, das Trisulfimid-ion, seit langer Zeit bekannt ist.

Das Triselenimid-ion kann auf zwei Arten aus dem Primärprodukt gewonnen werden:

1. Durch Ausfällung aus einer konzentrierten wäßrigen Lösung mit einer-konzentrierten Kaliumacetatlösung, wobei sich das Kaliumsalz abscheidet, welches nach einigen Umfällungen chromatographisch rein ist.

2. Durch Extraktion des Ammoniumsalzes mit flüssigem Ammoniak aus einer Substanz, welche erhalten wird durch Lösen der Primärschubstanz in Wasser, 24stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur und Ausfällen mit Alkohol.

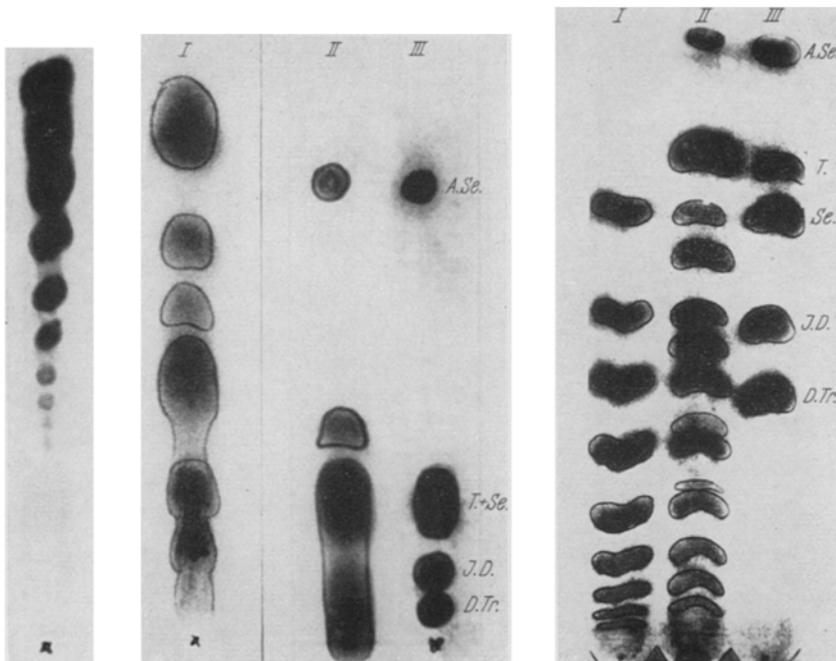


Abb. 1

Abb. 2

Abb. 3

Abb. 1. Primärschubstanz, sofort nach Herstellung in Fm. 1 chromatographiert. Reihe der Diamide der Ammonium-Poly-imidoselenate, allgemeine Formel (I) plus NH_4 -Triselenimid

Abb. 2. Bahn I: Primärschubstanz sofort nach Herstellung in Fm. 4

Bahn II: Primärschubstanz, nach einigen Stunden in Wasser gelöst, in Fm. 4

Bahn III: Testschubstanzen, NH_4 -Amidoselenat (A. Se.), NH_4 -Triselenimid (T.), NH_4 -Selenat (Se), NH_4 -Imido-diselenat (I. D.), NH_4 -Diimidotriseselenat (D. Tr.), Fm. 4

Abb. 3. Bahn I: Ammonium-Poly-imidoselenate, Fm. 3

Bahn II: Ammonium-Poly-imidoselenate plus deren Monoamide und dem NH_4 -Triselenimid, Fm. 3

Bahn III: Testschubstanzen

Bezüglich der Schubstanzbezeichnungen siehe Legende zu Abb. 2

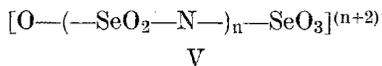
Durch das Wasser werden, wie oben schon erwähnt, die endständige Amidgruppen, auf welchen die Löslichkeit der nicht cyclischen Verbindungen in flüssigem Ammoniak beruht, teilweise hydrolysiert, es entstehen die Monoamide bzw. in weiterer Reaktion die Poly-imidoselenate, welche unlöslich sind, während das ringförmige Triselenimid-ammonium seine ursprüngliche Löslichkeit in flüssigem Ammoniak behält. Geringe Mengen Wasser im flüssigen Ammoniak stören dabei nicht, und es kristallisiert

das Ammoniumsalz in großen, farblosen Kristallen beim Verdunsten des Ammoniaks aus. Eine chromatographische Überprüfung (Abb. 3) zeigt, daß das Triselenimidion in unseren Fließmitteln (Fm.) 1, 2 und 3 (siehe Kap. E) zwischen Selenat und dem nach *Dostal*³ als Testsubstanz hergestellten Amidoselenat liegt, während in den Fm. mit Dioxan (4 und 5) das Amidoselenat wesentlich weiter wandert und eine Trennung vom Selenat nur im Fm. 5 erreicht werden konnte (Abb. 4).

Amidoselenat tritt nur ab und zu als geringe Beimengung von partiell hydrolysiertes Primärschubstanz auf, erwies sich aber als sehr labil, so daß bei etwas schärferer Behandlung schnell Zersetzung zu Selenat eintritt.

B. Die Reihe der Poly-imidoselenate

Die durch Wasser beginnende Verseifung der endständigen Amidogruppen der in der Primärschubstanz enthaltenen Verbindungen kann durch Kochen mit mäßig konzentrierten Alkalien (3 n KOH) wesentlich beschleunigt und vervollständigt werden, ohne daß die Grundketten selbst abgebaut werden. Man erkennt bei der chromatographischen Verfolgung dieser Reaktionen eindeutig ein Verschwinden vieler Punkte und erhält allmählich ein ganz klares Chromatogramm (Abb. 3) einer homologen Reihe von Substanzen, den Poly-imidoselenaten, mit der allgemeinen Formel:



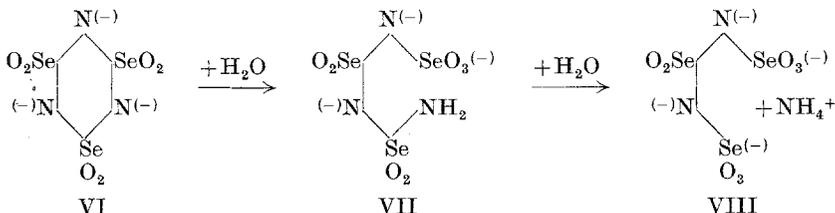
Bei dieser Alkalibehandlung tritt zwar weitgehende Aufspaltung des ringförmigen Triselenimidions ein und es erscheint erstmalig Selenat, jedoch kann man das Selenat als das erste Glied der homologen Reihe (V) mit $n = 0$ betrachten.

Diese Anionen zeigen eindeutig neue Reaktionen gegenüber der Primärschubstanz. Die Barium-Salze sind sehr wenig löslich in neutraler und alkalischer Lösung, die ebenfalls wenig löslichen Silbersalze sind fast farblos im Gegensatz zu den dunkelgelben bis orange-braunen Silbersalzen der Anionen in der Primärschubstanz. Der Imido-Wasserstoff der Poly-imidoselensäuren ist ziemlich stark „sauer“, wenn auch die Alkalisalze infolge Hydrolyse schwach alkalisch reagieren und die Ammoniumsalze immer einen Mindergehalt an Ammonium-Ionen aufweisen. Beide Erscheinungen sind von *Lehmann*⁸ für sein Sulfamidididysulfonat-ion beschrieben, welches unserem Diimidotriselenat analog ist.

Eine Auftrennung in die einzelnen Verbindungen ist vorerst auch hier nicht gelungen, aber es fand sich ein Schlüssel zum Chromatogramm, der die Einordnung in die allgemeine Formel von $n = 0$ (Selenat) bis etwa $n = 10$ ermöglachte.

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

Untersucht man nämlich die alkalische Hydrolyse des Triselenimidions (VI) für sich getrennt, so zeigt sich eindeutig ein stufenweiser Abbau, welcher über eine im Chromatogramm (Abb. 5) als schwacher Punkt auftretende Zwischenverbindung (VII) zum Ion der Diimido-triselenensäure (VIII) führt:



Die quantitative Bestimmung des dabei frei werdenden Ammoniaks stimmt genau mit der berechneten Menge überein. Die Bedingungen sind ziemlich scharfe, 3—4 Stunden Rückflußkochen mit 3 n KOH. Es können leicht größere Mengen dieser Verbindung hergestellt und chromatographisch rein erhalten werden.

Der weitere Abbau des Diimido-triselenat-ions erfolgt erst bei Kochen mit wesentlich konzentrierterer Lauge und führt mit 8 n KOH in 3 1/2 Stdn. zu einem Gemisch von Selenat und Imidodiselenat:



Die Lage des Imidodiselenat-Punktes im Chromatogramm mit Fm. 1, 2, 3 ist aus Abb. 3 zu sehen, er liegt also wie erwartet zwischen Selenat und dem Diimido-triselenat.

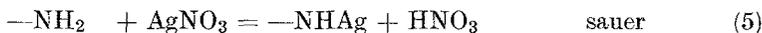
C. Die Monoamide der Poly-imidoselenate

Chromatographiert man eine Lösung von Primärsubstanz vor der vollständigen Hydrolyse sämtlicher Amidogruppen, so zeigt sich zusätzlich eine den Poly-imidoselenaten überlagerte Reihe, Abb. 3. Wie wir indirekt beweisen können, handelt es sich dabei um die Monoamide der Poly-imidoselenate, welche allgemein als Zwischenprodukte bei der Hydrolyse der Diamide auftreten. Daß diesen Verbindungen eine gewisse Beständigkeit zukommt, ergibt der oben diskutierte Abbau des Triselenimidides und ist bereits aus der Schwefelchemie für eine Substanz⁸ nachgewiesen.

Wenn uns auch hier keine direkte Isolierung der Reinsubstanzen gelungen ist, so kann man doch auf Grund des beim Ringabbau auftretenden Zwischenproduktes mit Sicherheit auf die Kettenlänge der einzelnen im Chromatogramm auftretenden Stoffe schließen. Dabei ergibt sich,

daß in den Fm. 1, 2, 3 die Monoamide etwa $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$ Punkt weiter wandern als die Stammsäuren, das Monoamid des Diimido-triselenates also zwischen das Diimido-triselenat und das Imido-diselenat zu liegen kommt.

Daß es sich dabei tatsächlich um Verbindungen mit Amidgruppen handelt, kann man daraus entnehmen, daß bei der Umwandlung der schwerlöslichen, gelben Silbersalze dieser Reihe mit Ammoniumbromid-Lösung in die Ammonium-Salze stark alkalische Reaktion auftritt. Bei der Ausfällung der als Ammonium- oder Kaliumsalze vorliegenden Anionen als Silbersalze mit Silbernitrat tritt dagegen stark saure Reaktion auf, welche, wenn nicht sofort neutralisiert wird, binnen kürzester Zeit alles zu Selenat hydrolysiert. Diesen pH-Effekt erklären wir als das Resultat einer Salzbildung mit dem Silberion an einer NH_2 -Gruppe entsprechend den Gleichungen (5) und (6):



Mit Hilfe dieses Testes gelang es uns, relativ sicher Amidgruppen nachzuweisen, in Übereinstimmung mit den jeweiligen chromatographischen Befunden.

Das erste Glied in der homologen Reihe der Monoamide der allgemeinen Formel (IV) mit $n = 0$ ist das Amidosenat, welches den oben beschriebenen pH-Effekt besonders stark zeigt und von dem wir feststellten, daß es sich relativ rasch auch in alkalischer Lösung zu Selenat abbauen läßt.

D. Höher kondensierte Verbindungen

Bereits frische Primärschubstanz zeigt beim Lösen in Wasser einen Schleier weniglöslicher Verbindungen, deren Anteil nach längerer, trockener Lagerung wesentlich zunimmt. Chromatographiert man diese Anionen, welche auch durch die besondere Unlöslichkeit ihrer Bariumsalze auffallen, so zeigt sich überhaupt keine Wanderung mit unseren Fließmitteln. Es ist uns jedoch trotz wiederholter Umkristallisation nicht gelungen, die letzten Spurer von Poly-imidoselenaten mit $n = 2$ bis etwa 10 zu entfernen, was möglicherweise darauf beruht, daß diese hochkondensierten Verbindungen in Wasser allmählich abgebaut werden. Jedenfalls kann man durch Kochen mit $3n$ KOH diesen Abbau zu einem Gemisch von Poly-imidoselenaten mit $n = 0$ bis 10 leicht vollständig durchführen. Dabei entstehen die kleineren Anionen dieser Reihe etwa in gleich großer Menge (Abb. 6). Sehr wahrscheinlich handelt es sich bei diesen hochkondensierten Verbindungen um die bei unserem Trennverfahren angereicherten höchsten Glieder der Reihe der Poly-imidoselenate. Die analytische Bestimmung des Kondensationsgrades ist naturgemäß relativ ungenau, doch deuten die Analysen allgemein auf eine

durchschnittliche Kettenlänge von etwa 20 Selenatomen hin. Nachdem unsere Analysen nur einen Mittelwert ergeben, sind möglicherweise auch sehr lange Ketten vorhanden.



Abb. 4

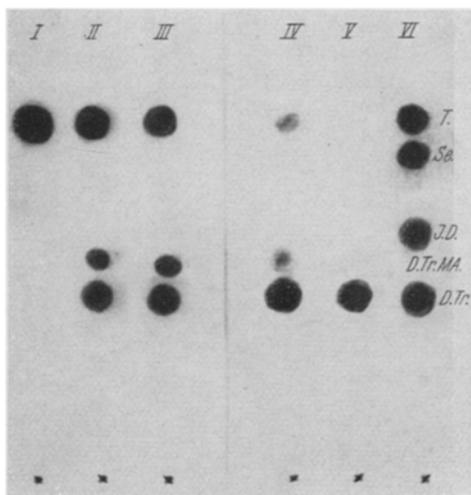


Abb. 5



Abb. 6

Abb. 4. Testsubstanzen in Fm. 5

Bezüglich der Substanzbezeichnungen siehe Legende zu Abb. 2

Abb. 5. Alkalischer Abbau des Triselenimid-ions

- Bahn I: Triselenimid vor der Hydrolyse
 Bahn II—IV: Fortlaufender Abbau durch 3n KOH mit dem Diimido-Triselenat-Monoamid (D. Tr. MA.) als Zwischenprodukt
 Bahn V: Diimide-Triselenat (D. Tr.) als Endprodukt des Abbaues
 Bahn VI: Testsubstanzen

Bezüglich der Substanzbezeichnungen siehe Legende zu Abb. 2

Alle Kaliumsalze in Fm. 2

Abb. 6. Kaliumsalze der Poly-imidoselenate, durch alkalischen Abbau aus hochkondensierten Verbindungen hergestellt. Allgemeine Formel (V) mit $n = 0$ (Selenat) bis $n = 9$ im Chromatogramm getrennt, Fm. 3

Die Kalium- und Ammoniumsalze dieser Anionen sind ebenfalls hygroskopisch und lassen sich im Gemisch schlecht kristallisieren. Sie enthalten auch nach strenger Trocknung einige Prozent Wasser, sind schlagempfindlich und verpuffen heftig beim Überschütten mit konz. Salzsäure, wobei Chlor entwickelt wird und vorübergehend rotes Selen auftritt.

E. Die papierchromatographische Analyse

Wie schon angedeutet, verwendeten wir je nach Substanzart verschiedene Fließmittel, deren Grundrezepte für ähnliche Gebiete ausprobiert worden waren^{5, 7}:

- Fm. 1: 20 ml Dimethylformamid, 20 ml Methyläthylketon,
20 ml Isopropanol, 39 ml Wasser, 1 ml 25proz. Ammoniak Lsg.
Fm. 2: Zusammensetzung wie 1, jedoch plus 1% Ammonacetat.
Fm. 3: Zusammensetzung wie 2, jedoch 6 ml 25proz. Ammoniak Lsg. statt nur 1 ml.
Fm. 4: 75 ml Dioxan, 24 ml Wasser, 1 ml 25proz. Ammoniak Lsg.
Fm. 5: 68,5 ml Dioxan, 31,4 ml Wasser, 0,1 ml 25proz. Ammoniak Lsg.

Als Papier verwendeten wir durchweg unausgewaschenes S. u. S. Nr. 2043 a und 2040 a, welche quer zur Pfeilrichtung verwendet wurden, um die Laufgeschwindigkeit etwas zu reduzieren.

Die Vielzahl der meist vorhandenen Substanzen mit sehr unterschiedlichen R_F -Werten machte es in fast allen Fällen notwendig, absteigend zu chromatographieren, weil dadurch eine wesentlich bessere Auftrennung der einzelnen Punkte erreichbar war. Wir benützten dazu eine von der Firma Paul Haack, Wien, angefertigte, handelsübliche Anordnung, welche in einem zu einem Luftthermostaten umgebauten Abzugskasten aufgestellt wurde.

Die Entwicklung der luftgetrockneten Chromatogramme war sehr einfach und erfolgte durch Einbringen in eine Atmosphäre von HCl und SO₂. Die einzelnen Substanzen erscheinen in der Farbe des roten Selen auf rein weißem Grund und wandeln sich manchmal nach jahrelanger Aufbewahrung allmählich in die schwarze Selen-Modifikation um.

Ursprünglich versuchten wir auch, Kalium-Salze mit Fm. 1 zu chromatographieren, mußten jedoch erkennen, daß dabei wesentlich mehr Punkte auftraten, als Substanzen anwesend sein konnten. Auch Kalium-Selenat ergab zwei Punkte, getrennt durch einen verschwommenen Hof (Abb. 7). Erst durch Zugabe von 1% Ammonacetat zum selben Fm., also mit Fm. 2, ergaben auch Kaliumsalze ein eindeutiges Chromatogramm mit jeweils einem klar abge-

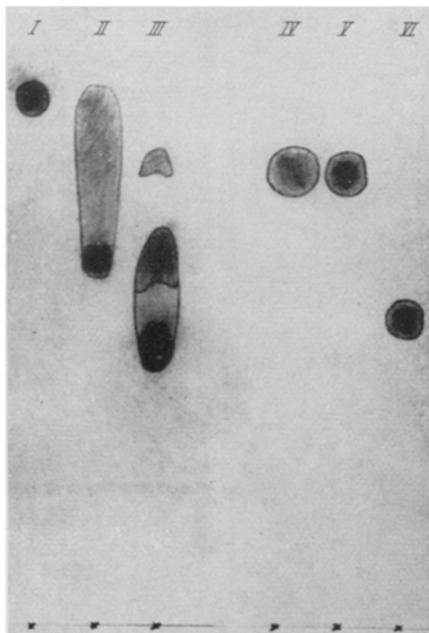


Abb. 7. Chromatographie von K- und NH₄-Salzen:

NH ₄ -Selenat:	Bahn I	in Fm. 1
	Bahn IV	in Fm. 2
K-Selenat:	Bahn II	in Fm. 1
	Bahn V	in Fm. 2
NH ₄ -Diimidotriselenat:	Bahn III	in Fm. 1
	Bahn VI	in Fm. 2

grenzten Punkt pro Anion. Die R_F -Werte in Fm. 2 sind allgemein etwas niedriger als in Fm. 1, und, was besonders wichtig ist, Kalium- und Ammoniumsalze wandern nicht immer gleich weit, manchmal wandert das Ammoniumsalz etwas weiter. Das ist zwar nicht der Fall bei den Selenaten, welche in Fm. 2 nicht unterscheidbar wandern, wohl aber z. B. beim Triselenimid-ion, dessen Ammoniumsalz etwas über das Kaliumsalz hinauswandert.

Wir beschränkten uns daher einige Zeit auf Fm. 1 und nur auf einen Vergleich der Ammoniumsalze, kehrten aber doch wieder zu einem Ammoniacetat-Zusatz zurück, als wir feststellen mußten, daß auch die Ammoniumsalze der Polyimidoselensäuren sogenannte „multispots“ zeigten, der Ammoniacetat-Zusatz jedoch auch in diesem Falle sofort vollkommen klare und eindeutige Chromatogramme ergab (Abb. 7). Fm. 3 ist besonders geeignet zur Trennung der relativ wenig wandernden Poly-imidoselenate und liefert in den meisten Fällen vergleichbare Chromatogramme, sowohl für Kalium- wie auch Ammoniumsalze. Auf Kaliumsalze kamen wir immer wieder deshalb zurück, weil sie auf Grund geringerer Löslichkeit in Wasser wesentlich leichter kristallin und rein zu erhalten sind. Die auf Basis Dioxan beruhenden Fm. 4 und 5 haben Vorteile für die Chromatographie der ganz frischen Primärschubstanz, weil die R_F -Werte der Diamide sich darin besser unterscheiden, dafür wandern die höher kondensierten Imidoselenate darin sehr wenig und werden überhaupt nicht getrennt.

F. Zusammenfassung und Diskussion

Als Gesamtbild der beschriebenen Reaktion ergibt sich die von experimentellen Details relativ unabhängige Bildung von Triselenimid-Ammonium und den Ammoniumsalzen der Diamide von Poly-imidoselensäuren, welche im Chromatogramm der Primärschubstanz bis zu einer Kettenlänge von 9 Selen deutlich getrennt erscheinen. Bei Lagerung schreitet die Kondensation zu längeren Ketten weiter fort, und es werden relativ bedeutende Mengen mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von etwa 20 Selen gebildet.

Alle Substanzen zeigen neben den für sechswertiges Selen zu erwartenden oxydativen Eigenschaften nur geringe thermische Stabilität und zersetzen sich bereits langsam bei knapp über 100°C , rasch bei höheren Temperaturen zu Selen, Wasser und Stickstoff. Außerdem sind besonders kristalline Substanzen hoch explosiv und explodieren unter Umständen auch unter Wasser, bei bloßer Berührung mit einem Glasstab. Die besonders labilen Silber- und Thalliumsalze sowie kristalline, trockene Kaliumsalze verpuffen auch heftig beim Überschütten mit konz. Salzsäure. Während starke Säuren in kürzester Zeit zu Ammoniumselenat hydrolysieren, zeigt sich relative Stabilität des Grundskeletts $-\text{SeO}_2-\text{N}-\text{SeO}_2-$ gegenüber Alkalien, und es bedarf mehrstündigen Kochens mit 10 n KOH, um vollständigen Abbau zu Selenat und NH_3 zu erzwingen.

Die primär gebildeten, kettenförmigen Diamide gehen in wäßriger Lösung relativ schnell über die Monoamide in die Anionen der Stammsäuren über, während die einzige ringförmige Verbindung, das Triselen-

imid-ammonium, erst durch starke Alkalien unter Ringöffnung zu Di-imido-triselenat abgebaut wird.

Das Vorhandensein homologer Reihen von Verbindungen kann aus den entsprechenden Chromatogrammen mit Sicherheit entnommen werden. Die Grundsubstanzen für die drei homologen Reihen sind Selenat, Amidoselenat und das anscheinend nicht stabile Selsensäurediamid. Die

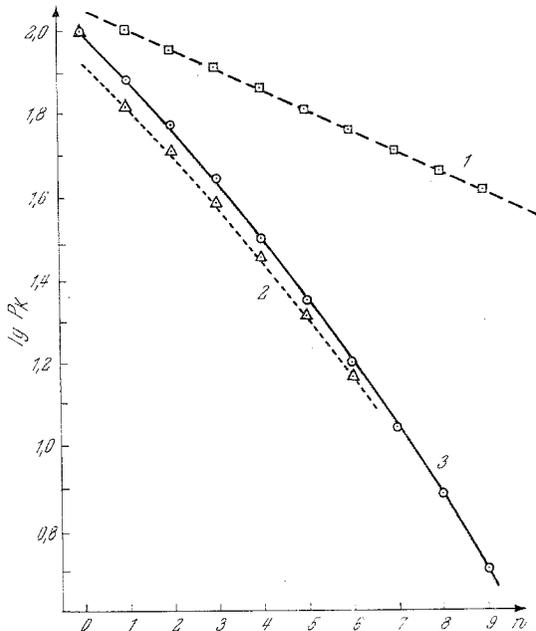


Abb. 8. Graphische Darstellung der logarithmischen Beziehung zwischen R_F -Werten und dem Kondensationsgrad n für die drei Reihen von homologen Verbindungen:

- (1) $[\text{H}_2\text{N} \cdot (\text{SeO}_2 \cdot \text{N})_n \text{SeO}_2 \cdot \text{NH}_2]^{n-}$ Ammoniumsalze, Fm. 1
- (2) $[\text{H}_2\text{N} \cdot (\text{SeO}_2 \cdot \text{N})_n \text{SeO}_3]^{(n+1)-}$ Ammoniumsalze, Fm. 3
- (3) $[\text{O} \cdot (\text{SeO}_2 \cdot \text{N})_n \text{SeO}_3]^{(n+2)-}$ Ammoniumsalze, Fm. 3

für solche Reihen schon bekannte⁷ logarithmische Beziehung zwischen P_k -Werten und Kondensationsgrad n ist für alle drei Verbindungsreihen weitgehend gegeben und ist in Abb. 8 graphisch dargestellt.

Dabei ist der P_k folgendermaßen definiert:

$$P_k = \frac{R_F\text{-Wert der homologen Substanz} \cdot 100}{R_F\text{-Wert einer Bezugssubstanz (n = 0 bzw. 1)}}$$

Im Idealfalle ergibt sich eine Gerade der Gleichung $\log P_k = -a \cdot n + b$, wobei a und b für das Fließmittel charakteristische Konstante sind. Wie man aus Abb. 8 ersieht, ist diese Beziehung für alle drei Reihen nahezu erfüllt, wobei alle im Chromatogramm aufscheinenden Punkte zugeordnet sind.

Ein Vergleich mit den allerletzten Ergebnissen der analogen Schwefelchemie zeigt wieder viele Parallelen, welche vor den soeben erschienenen Arbeiten von *Lehmann* und *Kempe*⁵ keinesfalls bestätigt schienen.

Ein grundsätzlicher Unterschied scheint die Tatsache, daß in der Reaktion von SeO_2F_2 mit Ammoniak wesentlich bevorzugt höher kondensierte Verbindungen gebildet werden und das Selen säure-diamid nicht stabil erscheint, während für die Reaktion SO_2F_2 mit Ammoniak² fast als alleiniges Produkt Sulfamid angegeben wird. Andererseits wandelt sich auch Sulfamid bei erhöhter Temperatur in Trisulfimid um⁹, eine Reaktion, welche beim Selen anscheinend bereits bei viel niedrigerer Temperatur vor sich geht.

Die von *Lehmann*¹⁰ angedeuteten höheren, unbekannteren Substanzen aus der Reaktion von Sulfurylchlorid mit Ammoniak sind zweifellos die unseren Poly-imidoselenaten analogen Schwefelverbindungen. Sulfurylchlorid verhält sich demnach anscheinend ähnlicher dem SeO_2F_2 als das Sulfurylfluorid. Die schwefelanalogen Verbindungen scheinen allgemein etwas stabiler zu sein, die Verseifung der Amidgruppen schwerer vor sich zu gehen als bei den Selenverbindungen. Einen wesentlichen Unterschied stellt das Fehlen jeglicher Neigung zu explosivem Zerfall dar.

Die relative Unabhängigkeit der Zusammensetzung des primären Reaktionsproduktes bei dem Umsatz von SeO_2F_2 mit NH_3 von den besonderen Reaktionsbedingungen (Gasphase, flüssiger Ammoniak usw.) deutet auf die Wichtigkeit der „sekundären“ Kondensationsreaktionen bei Lagerung der Festsubstanzen für die Bildung der hochkondensierten Verbindungen hin.

Es ist zur Zeit nicht feststellbar, ob als Zwischenprodukt unserer Reaktion nicht doch das nicht nachweisbare Diamid $\text{O}_2\text{Se}(\text{NH}_2)_2$ gebildet wird und in der Folge durch Kondensation wieder vollständig verschwindet oder ob ein mehr radikalischer Mechanismus über ein ebenfalls hypothetisches Selenimid, $\text{O}_2\text{Se}=\text{NH}$ und anschließende Polymerisation und Kettenabbruch durch Ammoniak anzunehmen ist.

Wenn das Ergebnis einer überwiegenden Sulfamid-Bildung in der Reaktion $\text{SO}_2\text{F}_2 + \text{NH}_3$ einer papierchromatographischen Überprüfung standhält, müßte ein allgemeiner Mechanismus nicht nur die Unterschiede zwischen Selen- und Schwefelverbindungen erklären, sondern auch die Unterschiede in der Reaktionsweise zwischen Chlor- und Fluorverbindungen.

G. Experimentelle Daten

Das von uns verwendete SeO_2F_2 wurde nach unseren Angaben¹ hergestellt, gereinigt und in Stahlflaschen unter Druck aufbewahrt.

Präparative Mengen von Primärschubstanz wurden immer durch Umsatz in CCl_4 als Reaktionsmedium hergestellt, da diese Methode am leichtesten für größere Mengen anwendbar ist.

⁹ G. Heinze und A. Meuwesen, Z. anorg. allg. Chem. **275**, 49 (1954).

¹⁰ H. A. Lehmann und G. Kempe, Z. anorg. allg. Chem. **307**, 79 (1960).

Die Apparatur bestand aus einem 3-l-Dreihalskolben mit Rührung, welcher von außen mit Eis gekühlt wurde und mit den Einleitrohren für getrocknetes NH_3 und das mit N_2 stark verdünnte SeO_2F_2 versehen war. Die Ableitung bestand aus einem etwa 5 m langen, 2 cm weiten PVC-Schlauch, da sonst dauernd Verstopfungen durch mitgerissene Festsubstanzen auftraten. Sowohl vor der NH_3 -Zuleitung als auch vor dem Einleitrohr für SeO_2F_2 waren Hg-Sicherheitsmanometer eingebaut, um Verstopfungen innerhalb der Apparatur sofort anzuzeigen. Bei der SeO_2F_2 -Zuleitung erwies es sich überdies als notwendig, über ein T-Stück einen beweglichen Glasstab einzubringen, um häufiger auftretende Verstopfungen dieser Zuleitung schnell beseitigen zu können.

Trotz der Verwendung des großen Kolbens mit 2 l CCl_4 war die maximale Tagesausbeute an Primärprodukt nur etwa 20 bis 30 g. Größere Einleitgeschwindigkeiten für SeO_2F_2 führten sehr schnell zu Rotfärbung des Produktes infolge von Redoxreaktionen.

Das SeO_2F_2 wurde einer Stahlflasche mit Nadelventil entnommen und mit Hilfe eines mit Fluorolube (Hocker Electrochemical Co., Niagara Falls, N. Y.) gefüllten Blasenzählers dosiert.

Nach Beendigung des Einleitens von SeO_2F_2 wurde noch einige Stunden weiter NH_3 durchgeleitet und anschließend abfiltriert. Das rückgewonnene CCl_4 war immer vollkommen frei von gelösten Substanzen. Dem Primärprodukt anhaftendes CCl_4 wurde entweder mit Äther ausgewaschen oder direkt im Vakuum bei Zimmertemperatur abgesaugt.

Es resultiert ein farbloses, hygroskopisches, sehr lockeres Pulver, welches in Wasser unter neutraler Reaktion sehr gut löslich ist.

Weitere experimentelle Daten sowie insbesondere die Beschreibung und Charakterisierung der erhaltenen Reinsubstanzen können der nachstehenden Arbeit entnommen werden.

Unser aufrichtiger Dank gebührt dem Vorstand dieses Institutes, Herrn Prof. Dr. *Erich Hayek*, für wertvolle Anregungen und seine stete Diskussionsbereitschaft. Ebenfalls danken wir der Pennsalt Chemicals Corporation, Philadelphia, USA, für finanzielle und materielle Unterstützung sowie der Firma Bayer, Leverkusen, für die kostenlose Überlassung der für die Herstellung von SeO_2F_2 benötigten Fluorsulfonsäure.