

Zur Chemie der Selen—Stickstoffverbindungen, 2. Mitt.:¹

Salze des Triselenimides und der Diimido-triselensäure

Von

Alfred Engelbrecht und **Franz Clementi**

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Innsbruck

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 24. März 1961)

Darstellung und Eigenschaften von Ammonium-, Kalium-, Silber- und Thalliumsalzen des Triselenimides und der Diimido-triselensäure werden beschrieben, Infrarot-Spektren sowie *Debye-Scherrer*-Diagramme einiger dieser erstmalig dargestellten Verbindungen werden zu ihrer Charakterisierung mitgeteilt.

A. Darstellung von Salzen des Triselenimides

Wie in vorstehender Arbeit¹ berichtet wurde, bildet sich als eines der Hauptprodukte der Reaktion von SeO_2F_2 mit Ammoniak das Ammoniumsalz des Triselenimides $(\text{O}_2\text{SeN} \cdot \text{NH}_4)_3$, welches relativ leicht von den gleichzeitig gebildeten Salzen der Poly-imidoselensäure-diamide abgetrennt werden kann.

Man kann entweder das Primärprodukt dieser Umsetzung solange mit Wasser stehen lassen, bis die Umwandlung der Diamide in Monoamide bzw. in die Poly-imidoselenate selbst, deren Unlöslichkeit in flüssigem Ammoniak bewirkt und das zu etwa 2 g/l lösliche Ammoniumsalz des Triselenimides extrahieren, oder aus einer konzentrierten, wäßrigen Lösung der frisch hergestellten Primärsubstanz durch Zugabe eines Überschusses von Kaliumacetat das Kaliumsalz des Triselenimides auskristallisieren lassen. Die Primärsubstanz muß dabei frei von Poly-imidoselenaten sein und darf nur deren viel löslichere Amide enthalten, sonst gelingt es sehr schwer, ein reines Salz daraus zu gewinnen.

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

B. Eigenschaften

Sämtliche untersuchten Salze des Triselenimides erwiesen sich in reinem kristallisiertem Zustand als hochexplosiv und detonieren manchmal bei bloßer Berührung auch unter Wasser. Besonders empfindlich sind das hellgelbe Silber- und weiße Thallium(I)-salz. Alle Verbindungen explodieren bzw. verpuffen heftig beim Übergießen mit konz. Salzsäure.

Folgende Kationen bilden mit dem Anion des Triselenimides relativ schwer lösliche Salze:

Silber (I)	hellgelber Niederschlag, lösl. in NH_3 , unlösl. HNO_3
Thallium (I)	weißer Niederschlag, unlösl. NH_3 , HNO_3
Benzidin	weißer Niederschlag
Hexamin-cobalt (III)	fleischfarbener Niederschlag, unlösl. HNO_3 , NH_3

Leicht löslich sind das Ammoniumsalz, die Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle sowie das Bleisalz.

Durch starke Säuren wird das Triselenimid-ion augenblicklich zu Ammoniumselenat hydrolysiert, während neutrale und nicht extrem alkalische Lösungen auch in der Hitze und bei Gegenwart von Bariumionen stabil sind. Die Lösung des Kaliumsalzes reagiert praktisch neutral, womit die relative Stärke des Triselenimides als dreiwertige Säure erwiesen ist. Molekulargewichtsbestimmungen in solchen Lösungen bestätigen innerhalb der erreichbaren Genauigkeit sowohl für die Ammonium- als auch für die Kaliumverbindung die angegebene Molekülgröße. Obwohl die gefundenen molaren Schmelzpunkts-depressionen geringer waren, als sich bei vollständiger Dissoziation der Salze berechneten, so bestätigt ein Vergleich mit ähnlich dissoziierenden Salzen [Na_3PO_4 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$], daß es sich dabei um eine zu erwartende Beeinflussung des osmotischen Koeffizienten durch das hochgeladene Anion handelt.

Endgültig wurde bestätigt, daß es sich um Tri- und nicht etwa Tetraselenimide handelt, durch das nachstehend beschriebene alleinige, alkalische Abbauprodukt des cyclischen Anions, dessen Identifizierung als Diimido-triselenat zusammen mit dem papierchromatographischen Befund (s. 1. Mitt.¹) eine andere Molekülgröße eindeutig ausschließt.

C. Salze der Diimido-triselenensäure

Wie ebenfalls in der 1. Mit.¹ bereits erwähnt, erfolgt der alkalische Abbau des cyclischen Triselenimides (I) nur unter relativ scharfen Bedingungen und geht unter Ringöffnung über das nur papierchromatographisch erfaßbare Monoamid der Diimido-triselenensäure (II) quantitativ zu dem Salz der Diimido-triselenensäure (III). Beim Rückflußkochen in 3n KOH geht diese Umwandlung in etwa 3 bis 4 Stunden vollständig und unter Freiwerden der berechneten Menge von Ammoniak vor sich (Abb. 1).

Die Gewinnung der Selenverbindung aus dem Überschuß von Lauge kann am besten durch Ausfällen als Silbersalz nach vorsichtiger Neutralisation mit verdünnter Salpetersäure erfolgen. Das nur schwach hellgelbe Tetra-Silbersalz $O_2Se(N \cdot SeO_3)_2Ag_4$ kann anschließend durch Umsatz mit Kalium- bzw. Ammoniumbromid in die entsprechenden Salze umgewandelt werden. Dabei tritt im Falle des Kaliumbromides, infolge geringer Hydrolyse, schwach alkalische Reaktion auf. Beide Salze sind sehr leicht wasserlöslich, können jedoch durch Ausfällen mit Alkohol leicht kristallin erhalten werden. Nach stärkerem Trocknen im Exsikkator, wobei jedoch die letzten Procente Wasser nicht entfernbar sind, zeigt sich zunehmende Tendenz zu explosivem Zerfall auf Schlag, Erhitzen oder Übergießen mit konz. Salzsäure.

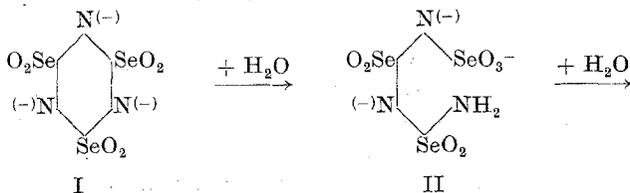
Lösungen dieser Salze geben folgende Fällungsreaktionen:

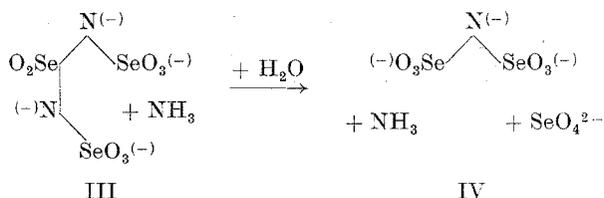
Hg^{2+}	weißer Niederschlag, unlösl. in Salpetersäure
$Co(NH_3)_6^{3+}$	fleischfarbener Niederschlag, unlösl. in Salpetersäure
Ba^{2+}	keine Fällung in neutraler Lösung
Ag^+	weißer Niederschlag, lösl. in viel verd. HNO_3
Tl^+	kristalliner weißer Niederschlag, lösl. in viel Wasser und in verd. HNO_3
Pb^{++} und Benzidin	weiße Fällungen

Man erkennt, daß gegenüber den Reaktionen des cyclischen Triselenimides keine charakteristischen Unterschiede bestehen. Fällt man jedoch ein Gemisch von Poly-imidoselenaten mit Bariumionen aus, so wird auch das Diimido-triselenat fast quantitativ mit den schwer löslichen Salzen der höheren Glieder dieser Reihe mitgefällt, während das Triselenimid weitgehend in Lösung bleibt.

D. Alkalischer Abbau des Diimido-triselenat-Ions

Während in saurer Lösung ebenfalls sofort quantitative Umwandlung zu Selenat erfolgt, ist das Anion (III) auch in starken Laugen relativ stabil und wird erst unter extremen Bedingungen (3—4 Stunden Kochen mit 8 n KOH) weiter zu Imido-diselenat (IV) abgebaut. Damit ergibt sich für Bildung und Abbau dieses Ions folgendes Schema:





Daß diese Reaktionen nicht gleichzeitig, sondern deutlich getrennt erfolgen, beweisen nicht nur die Papierchromatogramme, sondern ebenso die Verfolgung der Ammoniakabgabe, welche in Abb. 1 für die Umwandlungen von (I) zu (II) sowie (II) zu (III) graphisch dargestellt ist.

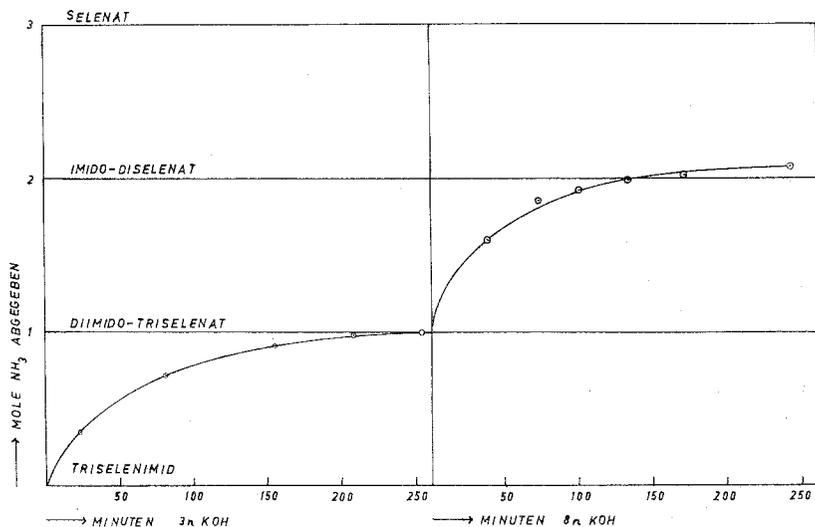


Abb. 1. Alkalischer Abbau des Triselenimides und Diimido-triselenates

Obwohl uns keine quantitative Trennung der sehr ähnlich reagierenden Ionen Selenat und Imido-diselenat gelang, ist dadurch die Richtigkeit des angeführten Abbauschemas sichergestellt.

E. Diskussion

Vergleicht man die angeführten Reaktionen des Triselenimides und Diimido-triselenates mit denen der analogen Schwefelverbindungen², so erkennt man die große Ähnlichkeit dieser beiden Verbindungsklassen,

² G. Heinze und A. Meuwesen, Z. anorg. allg. Chem. **275**, 49 (1954); H. A. Lehmann und G. Kempe, Z. anorg. allg. Chem. **306**, 273 (1960); **307**, 70, 79 (1960).

und es bleiben als einzige charakteristische Unterschiede diejenigen, welche auf der wesentlich höheren Oxydationskraft des sechswertigen Selen beruhen, wie thermische Labilität, Neigung zu Redoxreaktionen sowie zu explosivem Zerfall. Zusätzlich zeigt sich vielleicht eine etwas größere Säureempfindlichkeit der Anionen des Selen. Über die Einwirkung starker, konzentrierter Alkalien auf die analogen Schwefelverbindungen ist uns nichts bekannt, so daß damit kein Vergleich möglich ist.

Experimenteller Teil

1. Triselenimid-Ammonium ($O_2SeN \cdot NH_4$)₃

Das wasserfrei kristallisierende, nicht hygroscopische, farblose Salz ist sehr gut wasserlöslich zu einer angenähert neutralen Lösung, unlöslich in organischen Lösungsmitteln, löst sich aber zu etwa 2 g/l in fl. NH_3 .

MG-Bestimmungen durch Gefrierpunktserniedrigung in Wasser (0,019 molar) ergaben Werte um 120. Unter Annahme vollständiger Dissoziation des Salzes berechnet sich ein Wert von 107,2, jedoch bleibt dabei die Beeinflussung durch das hochgeladene Anion unberücksichtigt. Vergleicht man mit dem ähnlich dissoziierenden Na_3PO_4 , so zeigt sich sehr gute Übereinstimmung der beiden osmotischen Koeffizienten.

Das Salz ist thermisch labil und zersetzt sich langsam bereits beim Trocknen bei 100° C, schnell über 145° unter Selenabscheidung. Getrocknet explodiert es heftig auf Schlag, und größere Kristalle detonieren unter Umständen auf leichten Druck mit der Spatel.

Beim Ansäuern der wäßr. Lösung entsteht sofort Selenat, während neutrale Lösungen auch bei Gegenwart von Ba^{++} in der Siedehitze stabil sind. Auf Berührung des Salzes mit konz. HCl erfolgt explosive Zersetzung unter Chlorentwicklung und Selenabscheidung.

Analyse:	Se	N gesamt	N_{NH_4}
berechnet:	55,24	19,59	9,75
gefunden (Mittel):	54,8	19,62	9,72

2. Triselenimid-Kalium ($O_2SeN \cdot K$)₃

Dieses Salz kristallisiert ebenfalls wasserfrei, ist nicht hygroscopisch und in Wasser zu 27 g/100 ccm bei 20° löslich, unlöslich in fl. NH_3 und organischen Lösungsmitteln.

Die MG-Bestimmung in Wasser (0,05 molar) ergab Werte um 135 an Stelle des unter Annahme der vollständigen Dissoziation berechneten Wertes von 123. Auch hier ergibt sich gute Übereinstimmung mit ähnlich dissoziierenden anderen Salzen.

Beim trockenen Erhitzen explodiert es heftig unter Selenabscheidung zwischen 170 und 180° C, ohne vorher zu schmelzen. Es zeigt ebenfalls große Neigung zu Explosion auf Berührung und Schlag, besonders wenn es grob kristallin vorliegt.

Analyse:	Se	N	K
berechnet:	48,13	8,54	23,83
gefunden (Mittel):	47,9	8,55	23,97

3. *Triselenimid-Silber* ($O_2SeN \cdot Ag$)₃

Je nach Fällungsbedingung weißes bis hellgelbes Salz, leicht lösl. in Ammoniak-Lösung, unlösl. in HNO_3 . Im Gegensatz zur analogen Schwefelverbindung und zum Silberselenat konnte auch in heißem Wasser keine nennenswerte Löslichkeit festgestellt werden.

Es ist äußerst explosiv auch in feuchtem Zustand, beim Erwärmen erfolgt detonationsartige Zersetzung manchmal bereits bei 120° , ebenso bei Auftropfen von konz. HCl .

Analyse:	Se	N	Ag
berechnet:	33,91	6,02	45,27
gefunden (Mittel):	33,94	5,96	45,34

4. *Triselenimid-Thallium* ($O_2SeN \cdot Tl$)₃

Dieses Salz fällt zuerst als amorpher Niederschlag, verwandelt sich jedoch schnell in ein schön kristallisiertes, farbloses Salz, wenig lösl. in kaltem H_2O (0,61 g/100 ccm³, 20°), etwas lösl. in der Hitze (4,8 g/100 ccm³, 97°), ebenso lösl. in viel HNO_3 .

Es ist mindest ebenso explosiv wie das Silbersalz und ihm sehr ähnlich in seinem ganzen Verhalten.

Analyse:	Se	N	Tl
berechnet:	23,96	4,25	62,0
gefunden (Mittel):	23,35	4,12	61,5

5. *Ammonium-Diimido-triselenat* $O_2Se(N \cdot SeO_3)_2(NH_4)_4$

Dieses Salz kann, wie in Kap. C beschrieben, aus dem Triselenimid durch Kochen mit KOH gewonnen werden (3 n KOH , 3—4 Stdn.). Aus der überschüssigen Lauge fällt man nach Verdünnen und Neutralisation mit HNO_3 das wenig lösliche Silbersalz und wandelt dieses mit Ammoniumbromid in das Ammoniumsalz um. (Überschüssiges NH_4Br kann dabei mit heißem Methanol extrahiert werden.)

Es ist farblos, extrem wasserlöslich und hygroskopisch. Auch scharf über P_2O_5 getrocknetes Salz enthält noch einige Proz. H_2O , ist dann jedoch ebenfalls etwas schlagempfindlich und verpufft mit konz. HCl . Bei 120° beginnt es Se abzuscheiden und zersetzt sich stürmisch unter teilweisem Schmelzen über 180° .

Die Zusammensetzung des von uns analysierten Salzes entsprach nicht genau einem Tetra-ammoniumsalz, sondern wies einen Mindergehalt an NH_4 -Stickstoff auf. Die molaren Verhältnisse waren: $Se:N_{\text{Gesamt}}:N_{\text{Kette}}:N_{NH_4} = 3:5,63:2:3,63$.

Außerdem enthielt die Verbindung noch 5,7% Wasser, wodurch sich die allgemein zu niedrigen Werte erklären:

Analyse:	Se	N_{Kette}	N_{NH_4}
berechnet:	50,95	6,02	12,04
gefunden (Mittel):	48,1	5,7	10,3
berechnet + 5,7% H_2O :	48,1	6,02	11,33

6. Kalium-Diimido-triselenat $O_2Se(N \cdot SeO_3)_2K_4$

Auch dieses Salz kann aus dem Triselenimid durch Abbau über das Silber-salz gewonnen werden, außerdem jedoch auch aus dem Ammoniumsalz durch Ausfällung aus einer wäbr. Lösung mit Alkohol und bei Gegenwart von überschüssigem KOH. Die sich zuerst als zähe Masse abscheidende Verbindung wird schnell kristallin und ist leicht rein zu erhalten.

Es ist ebenfalls farblos, hygroskopisch und extrem löslich in Wasser. Die Lösung reagiert schwach alkalisch. Vollkommen wasserfrei konnte es auch nach tagelangem Aufbewahren neben P_2O_5 nicht erhalten werden.

Analyse:	Se	N	K
berechnet:	43,1	5,1	28,5
gefunden (Mittel):	40,4	4,8	26,8
berechnet + 6% H_2O :	40,5	4,79	26,8

7. Silber-Diimido-triselenat $O_2Se(N \cdot SeO_3)_2Ag_4$

Aus Lösungen des Kalium- bzw. Ammoniumsalzes fällt mit $AgNO_3$ sehr schwach gelblich gefärbtes, wasserfreies Tetra-silbersalz fast theoretischer Zusammensetzung.

Analyse:	Ag	Se	N
berechnet:	52,3	28,5	3,4
gefunden (Mittel):	52,1	28,4	3,23

8. Silber-diammin-selenat $[Ag(NH_3)_2]_2SeO_4$

Dieses Salz wurde zufällig erhalten, als Silberselenat in Ammoniak-Lösung gelöst wurde und mit einem Überschuß als Diammin-Salz wieder ausfiel. Es ist ein farbloses, schön kristallisiertes Salz, besitzt keinen wahrnehmbaren NH_3 -Dampfdruck, ist leicht lösl. in Wasser, wenig in kalter, konz. NH_3 -Lösung.

Analyse:	Ag	Se	N
berechnet:	50,3	18,5	13,5
gefunden (Mittel):	50,1	18,1	13,4

9. Salze der Amidoselensäure

Ammonium-amidoselenat wurde nach Dostal³ hergestellt und als papierchromatographische Vergleichssubstanz verwendet (s. 1. Mitt.¹). Dabei wurden folgende zusätzliche Beobachtungen gemacht:

Das Amidoselenat-ion ist im Gegensatz zum Amidosulfat-ion auch in alkal. Lösung nicht stabil und wird beim Kochen mit verd. Laugen binnen kurzer Zeit (1 Stde.) vollständig in Selenat verwandelt. Mit $AgNO_3$ fallen je nach pH-Wert verschiedene Salze aus. Fällt man aus einer Lösung des Ammoniumsalzes, so fällt ein gelber Niederschlag, wobei die Lösung gleich-

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

zeitig etwas sauer wird. Neutralisiert man nun mit NH_3 -Lösung, so wandelt sich dieses helle Silbersalz in ein braunrotes um, bei welchem sicher auch die Wasserstoffe der NH_2 -Gruppe durch Silber ersetzt sind.

Wie die von *Dostal* erwähnten Barium- und Bleisalze sind auch die Salze des Tl(I) - und Hexammin-cobalt(III)-ions leicht wasserlöslich.

Explosive Zersetzung auf Schlag wurde an keinem Amidoselenat beobachtet.

10. Durchführung der Analysen

Selen wurde gravimetrisch nach Reduktion mit SO_2 bzw. Hydrazinsulfat in stark salzsaurer Lösung bestimmt.

Gesamtstickstoff wurde nach vorausgegangenem Aufschluß mit verd. HCl bei Gegenwart einer reduzierenden Substanz [KJ , Fe(II) -sulfat] als NH_3 destilliert und acidimetrisch bestimmt. Abwesenheit von Reduktionsmitteln beim HCl -Aufschluß führte manchmal zu Verlusten durch NO -Bildung bei der alkal. Destillation.

Ammonium-stickstoff wurde direkt nach Destillation als NH_3 acidimetrisch bestimmt.

Kalium wurde entweder gravimetrisch, nach Abrauchen mit konz. HCl und anschließend mit konz. H_2SO_4 als K_2SO_4 oder flammenphotometrisch bestimmt.

Silber und *Thallium* wurden gravimetrisch als Chlorid bzw. Jodid bestimmt.

11. Infrarot-Aufnahmen (Abb. 2a—i)

Verwendet wurde ein Perkin-Elmer-Gerät „Infracord Model 137“; alle Substanzen wurden mit KBr verpreßt.

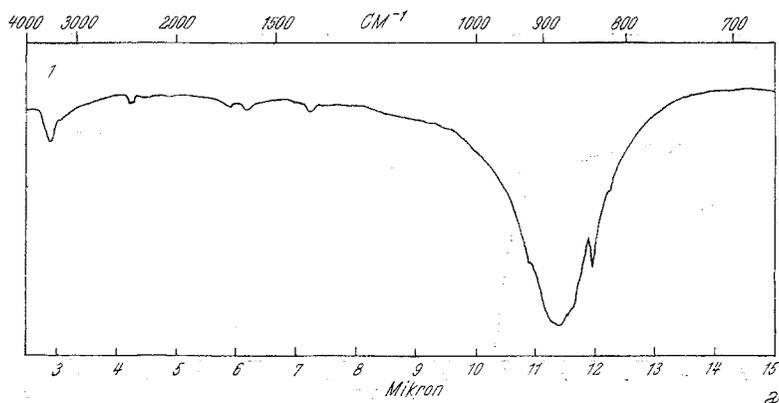


Abb. 2 a.

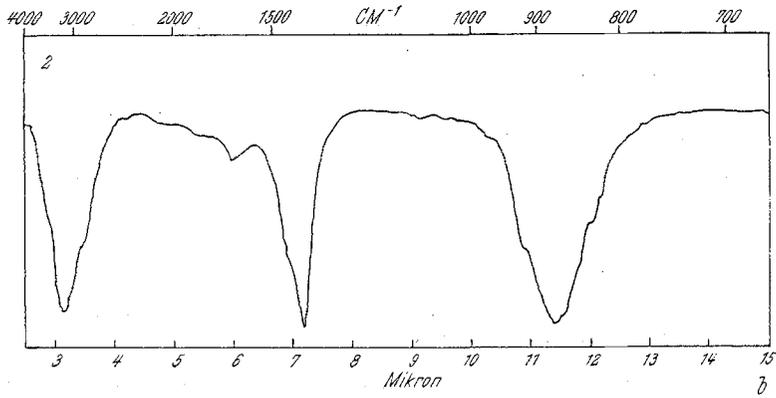


Abb. 2 b

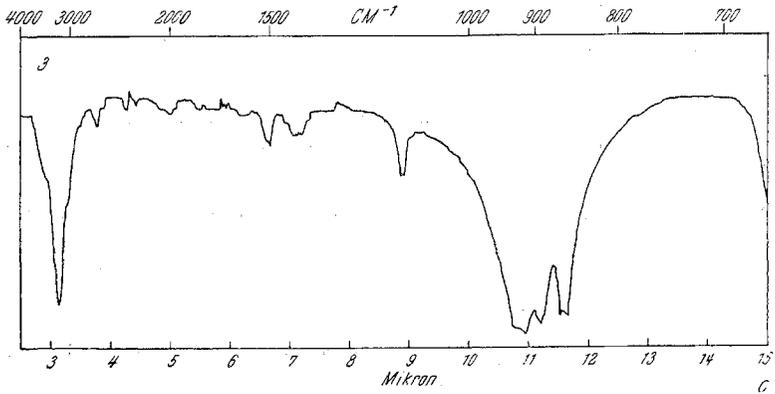


Abb. 2 c

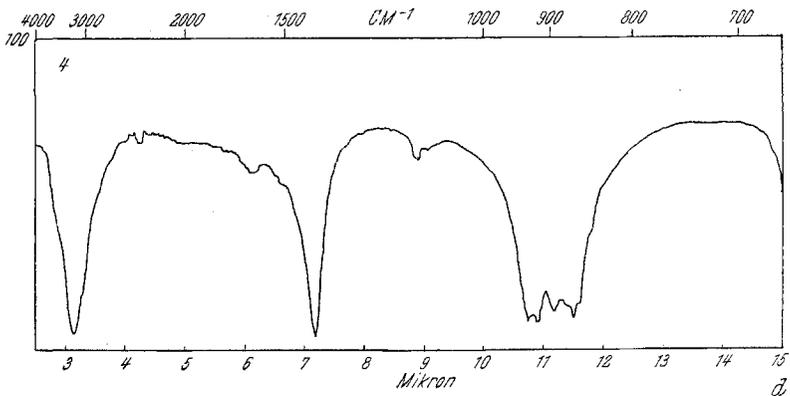


Abb. 2 d

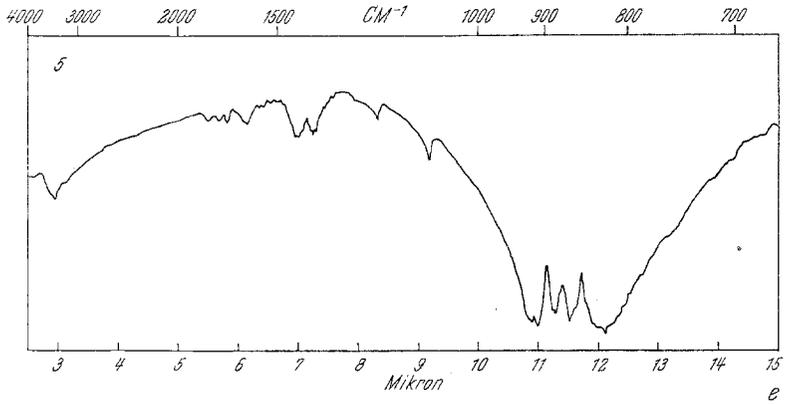


Abb. 2 e

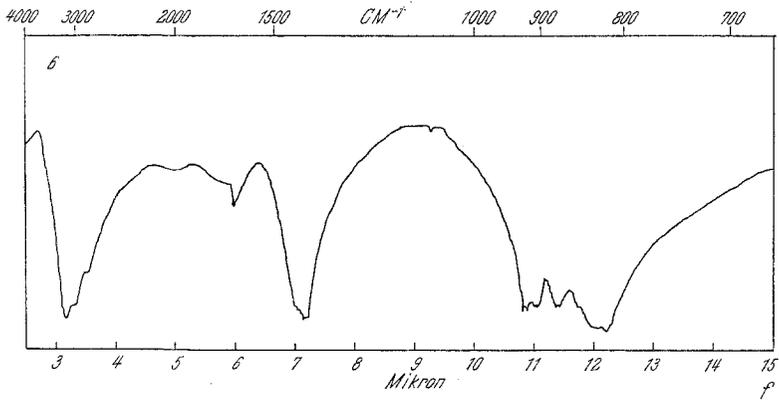


Abb. 2 f

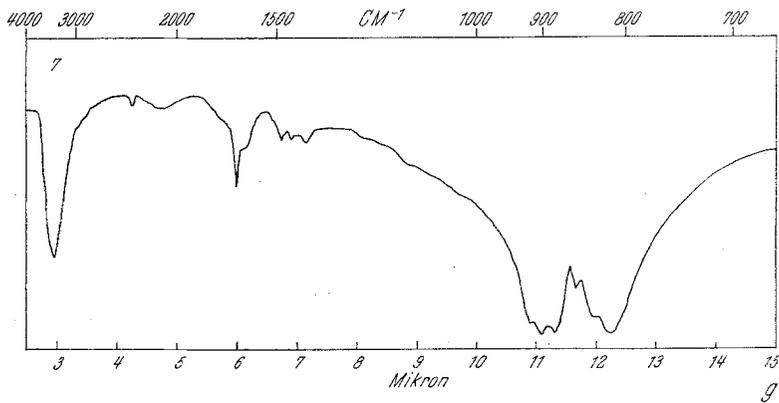


Abb. 2 g

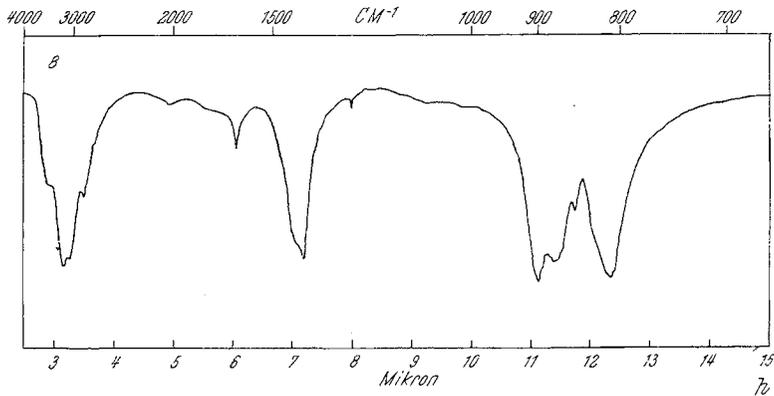


Abb. 2h

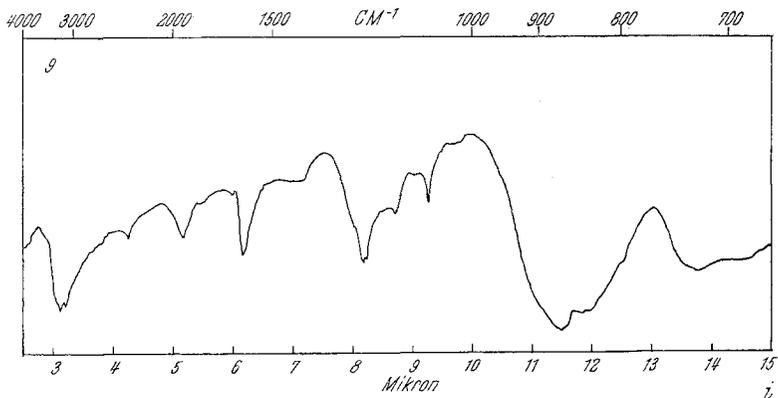


Abb. 2i

Abb. 2. Infrarot-Aufnahmen

- | | |
|---|--|
| a: K-Selenat, K_2SeO_4 | f: NH_4 -Triselenimid, $(NH_4NSeO_2)_3$ |
| b: NH_4 -Selenat, $(NH_4)_2SeO_4$ | g: K-Diimido-triselenat, $K_4(SeO_3NSeO_2NSeO_3)$ |
| c: K-Amidoselenat, $KSeO_3 \cdot NH_2$ | h: NH_4 -Diimido-triselenat, $(NH_4)_4(SeO_3NSeO_2NSeO_3)$ |
| d: NH_4 -Amidoselenat, $NH_4SeO_3 \cdot NH_2$ | i: Ag-Diamminselenat, $[Ag(NH_3)_2]_2SeO_4$ |
| e: K-Triselenimid, $(KNSeO_2)_3$ | |

Die Spektren von Kalium- und Ammoniumselenat bringen wir deshalb, weil *Miller* und *Wilkins*⁴ bei ihrer Publikation eine Verwechslung ihres K_2SeO_4 -Spektrums mit dem einer anderen Substanz unterlaufen sein muß, während das von ihnen verwendete $(NH_4)_2SeO_4$ anscheinend Hydrogenselenat enthielt.

Sämtliche Verbindungen mit einer Selen-Stickstoff-Bindung zeigen neben der Selen-Sauerstoff-Absorptionsbande eine oder mehrere weitere starke Banden, die sicherlich dieser Se-N-Gruppierung zuzuordnen sind.

⁴ *F. A. Miller* und *C. H. Wilkins*, *Analyt. Chem.* **24**, 1253 (1952).

12. Debye-Scherrer-Aufnahmen

In Abb. 3 sind die Hauptlinien der Pulverdiagramme von Salzen des Triselenimides, der Diimido-Triselenensäure sowie des Silber-diamminselenates mit $d/2$ als Abstand der Linien vom Strahlungsmittelpunkt in mm und ihrer relativen Intensität graphisch dargestellt.

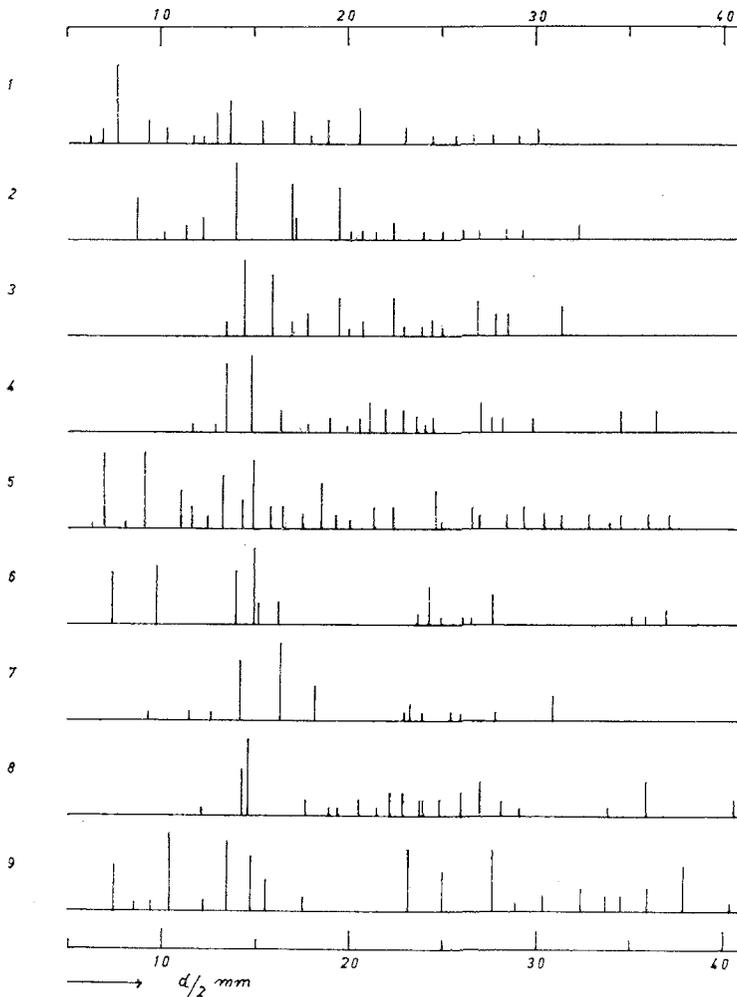


Abb. 3. Debye-Scherrer-Aufnahmen:

Aufnahmebedingungen: Cu-Strahlung, ungefiltert, Kameradurchmesser 57,3 mm, 0,2 mm Markröhrchen, 40 kV, 17 mA

1	NH ₄ -Triselenimid	45 Min.	6	K-Diimido-triselenat	45 Min.
2	K-Triselenimid	45 Min.	7	Ag-Diimido-triselenat	75 Min.
3	Ag-Triselenimid	75 Min.	8	Tl-Diimido-triselenat	90 Min.
4	Tl-Triselenimid	90 Min.	9	Ag-Diamminselenat	75 Min.
5	NH ₄ -Diimido-triselenat	45 Min.			