

## Umsetzung des Silberamidosenates mit Ammoniak und Darstellung von Imidodiselenaten<sup>1</sup>

Von

**Karel Dostál, Antonín Růžička und Marta Sochorová**

Aus dem Institut für anorganische Chemie der J. E. Purkyně-Universität,  
Brno (ČSSR)

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 25. September 1969)

Im Unterschied zu  $\text{AgSO}_3\text{NH}_2$ , das sich in flüssigem  $\text{NH}_3$  glatt auflöst und quantitativ in den Aminkomplex  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{SO}_3\text{NH}_2$  übergeht, reagiert  $\text{AgSeO}_3\text{NH}_2$  stark exotherm, wobei neben  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{SeO}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{SeO}_3\text{NH}_2$  und sehr kleinen Mengen einer bisher nicht identifizierten Substanz durch Kondensation, die etwa zu 60% verläuft, auch das Trisilbersalz der Imidodiselenensäure als Aminkomplex  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3]$  entsteht.

Nach einem einfachen Reinigungsverfahren wurde aus diesem Komplex  $\text{Ag}_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3]$  erhalten und daraus die Imidodiselenate  $\text{Na}_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3]$  und  $\text{Ba}_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3]_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  als kristalline Substanzen dargestellt, die näher charakterisiert und thermogravimetrisch und differentialthermoanalytisch untersucht wurden.

### *Reaction of Silver Amidosenate with Ammonia and Preparation of Imidodiselenates*

Contrary to  $\text{AgSO}_3\text{NH}_2$ , which dissolves in liquid  $\text{NH}_3$  with quantitat. conversion to  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{SO}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{AgSeO}_3\text{NH}_2$  in a strongly exothermic reaction yields several products:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{SeO}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{SeO}_3\text{NH}_2$ , small amounts of an as yet unidentified compound, and in a condensation reaction to about 60% the amine complex of the trisilver salt of imido-diselenic acid.

A simple purification gives  $\text{Ag}_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3]$ , and from this the crystalline imido-diselenates  $\text{Na}_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3]$  and  $\text{Ba}_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3]_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  were prepared and characterized thermogravimetrically, and by the method of differential thermoanalysis.

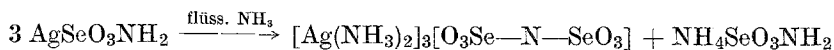
<sup>1</sup> K. Dostál und A. Růžička, Z. Chem. 8, 153 (1968). (Vorläufige kurze Mitteilung).

Durch alkalische Hydrolyse des cyclischen Triselenylimidions  $[\text{NSeO}_2]_3^{3-}$  haben *Engelbrecht* und *Clementi*<sup>2</sup> erstmalig mehrere Salze der Diimido-triselenensäure dargestellt und das Diimidotriselenat-Ion in alkalischer Lösung weiter zu Imidodiselenat-Ion  $[\text{O}_3\text{Se}-\text{N}-\text{SeO}_3]^{2-}$  abgebaut. *Engelbrecht*<sup>3</sup> ist es auch gelungen, die Polyimidosenate, die man aus dem Produkt der Umsetzung von  $\text{SeO}_2\text{F}_2$  mit Ammoniak erhalten kann<sup>4</sup>, durch Kochen mit starker Lauge zu einem Gemisch aus Selenat und dem ebenfalls gegen Alkalien beständigen Imidodiselenat abzubauen und aus diesem Gemisch nach verhältnismäßig kompliziertem Trennungs- und Reinigungsverfahren Silber- und Kaliumimidodiselenat als erste Salze der bisher unbekanntenen Imidodiselenensäure zu isolieren.

Es war von Interesse, die Imidodiselenate durch thermische Kondensation von Amidosenaten darzustellen; Versuche in dieser Richtung haben aber bisher nur wenig befriedigende Ergebnisse gebracht. Es hat sich gezeigt, daß beim Erhitzen der bisher bekannten Amidosenate<sup>5, 6</sup> bei normalem sowie auch bei vermindertem Druck in beträchtlichem Umfang ihre Zersetzung zu Selenit und Selenat erfolgt, während Imidodiselenat-ionen nur in sehr kleinen Mengen gebildet werden. Für präparative Zwecke ist diese Reaktion nicht geeignet. Zur Darstellung der Imidodiselenate kann aber, wie wir festgestellt haben, vorteilhaft die Umsetzung des  $\text{AgSeO}_3\text{NH}_2$  mit flüssigem Ammoniak verwendet werden.

### Die Reaktion des $\text{AgSeO}_3\text{NH}_2$ mit Ammoniak

In seinem Verhalten zu flüssigem Ammoniak weist das  $\text{AgSeO}_3\text{NH}_2$  gewisse Unterschiede gegenüber  $\text{AgSO}_3\text{NH}_2$  auf. Während sich  $\text{AgSO}_3\text{NH}_2$  darin glatt auflöst und quantitativ in den Amminkomplex  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{SO}_3\text{NH}_2$  übergeht, reagiert  $\text{AgSeO}_3\text{NH}_2$  mit flüssigem  $\text{NH}_3$  stark exotherm, wobei letzteres durch die freiwerdende Reaktionswärme schnell verdampft und dann infolge Überhitzung des Reaktionsgemisches die Reduktion des sechswertigen Selen eintritt. Diese Überhitzung und Reduktion kann aber durch Einsatz eines großen Überschusses an fl.  $\text{NH}_3$  in die Reaktion vermieden werden. Bei diesen Bedingungen wird aus dem  $\text{AgSeO}_3\text{NH}_2$ , neben dem in flüssigem  $\text{NH}_3$  löslichen Diamminkomplex  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{SeO}_3\text{NH}_2$ , durch die Kondensationsreaktion:



<sup>2</sup> A. Engelbrecht und F. Clementi, Mh. Chem. **92**, 572 (1961).

<sup>3</sup> A. Engelbrecht, Mh. Chem. **92**, 1269 (1961).

<sup>4</sup> A. Engelbrecht und F. Clementi, Mh. Chem. **92**, 555 (1961).

<sup>5</sup> K. Dostál und L. Zbořilová, Z. anorg. allgem. Chem. **316**, 335 (1962).

<sup>6</sup> K. Dostál und A. Růžička, Z. anorg. allgem. Chem. **337**, 325 (1965).

auch das Trisilbersalz der Imidodiselsensäure in Form des unlöslichen Amminkomplexes gebildet. Diese Kondensationsreaktion verläuft zu etwa 50—70%. Papierchromatographisch wurde festgestellt, daß bei der Reaktion des  $\text{AgSeO}_3\text{NH}_2$  mit flüssigem  $\text{NH}_3$  noch eine sehr kleine Menge einer in flüss.  $\text{NH}_3$  unlöslichen Substanz entsteht, deren Position am Chromatogramm zwischen dem Imidodiselenat und Selenat liegt und die von uns bisher nicht identifiziert wurde.

In wäßrigem Ammoniak löst sich  $\text{AgSeO}_3\text{NH}_2$  vollständig auf, wobei sich  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{SeO}_3\text{NH}_2$ , ggf. auch der von uns kürzlich beschriebene Amminkomplex  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{NSeO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ <sup>6</sup>, bildet.

Mit gasförmigem Ammoniak reagiert  $\text{AgSeO}_3\text{NH}_2$  in ätherischer Suspension nur sehr langsam unter Bildung von  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{SeO}_3\text{NH}_2$ , das mit  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{SO}_3\text{NH}_2$  isostrukturell ist (Abb. 1).

### Die Imidodiselenate

Der durch die Umsetzung des  $\text{AgSeO}_3\text{NH}_2$  mit flüssigem  $\text{NH}_3$  darstellbare Amminkomplex  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3]$  ist nicht völlig rein und enthält auch nach mehrmaliger Extraktion mit  $\text{NH}_3$  noch kleinere Mengen von adsorbiertem  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{SeO}_3\text{NH}_2$  und  $\text{NH}_4\text{SeO}_3\text{NH}_2$  sowie Spuren der schon erwähnten, bisher nicht identifizierten Substanz. Aus wäßriger ammoniakal. Lösung des so verunreinigten Amminkomplexes kann man aber durch Umsetzung mit  $\text{NH}_4\text{J}$  und Fällung des Filtrates mit Äthanol das reine  $(\text{NH}_4)_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3]$  isolieren und daraus das in Wasser unlösliche  $\text{Ag}_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3]$  in reinem Zustand erhalten.

Aus ammoniakal. wäßrigen Lösungen des  $\text{Ag}_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3]$  oder seiner Suspension in Wasser wurden durch Umsetzung mit entsprechenden Jodiden die Imidodiselenate  $\text{Na}_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ba}_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3]_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  als kristalline Substanzen erhalten.

Aus dem in Abb. 2 wiedergegebenen Vergleich der Pulverdiagramme ist die Isotypie des  $\text{Ag}_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3]$  mit  $\text{Ag}_3[\text{O}_3\text{S—N—SO}_3]$  ersichtlich. Die festgestellte Identität der Pulverdiagramme des von *Engelbrecht*<sup>3</sup> und des von uns dargestellten Kaliumimidodiselenates weist darauf hin, daß es sich in beiden Fällen um das Monohydrat  $\text{K}_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  und nicht um das wasserfreie Salz, wie *Engelbrecht* vermutete, handelt.

Erwartungsgemäß sind das Natrium-, Kalium- und Ammoniumimidodiselenat sehr gut in Wasser löslich; die Löslichkeit des Bariumsalzes beträgt bei 20° C etwa 3,5 g  $\text{Ba}_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3]_2/100$  g Lösung,  $\text{Ag}_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3]$  ist praktisch unlöslich. Das Imidodiselenat ist nicht nur in alkalischer<sup>3</sup>, sondern auch in neutraler wäßriger Lösung gegen Hydrolyse bemerkenswert stabil.

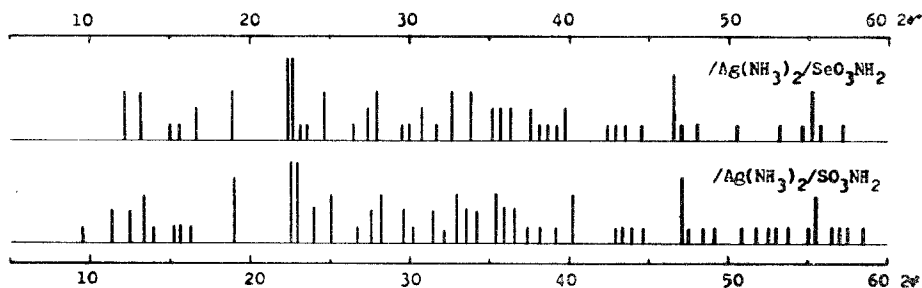


Abb. 1. Pulverdiagramme von  $[Ag(NH_3)_2]SO_3NH_2$  und  $[Ag(NH_3)_2]SeO_3NH_2$  (nach Guinier-Aufnahmen)

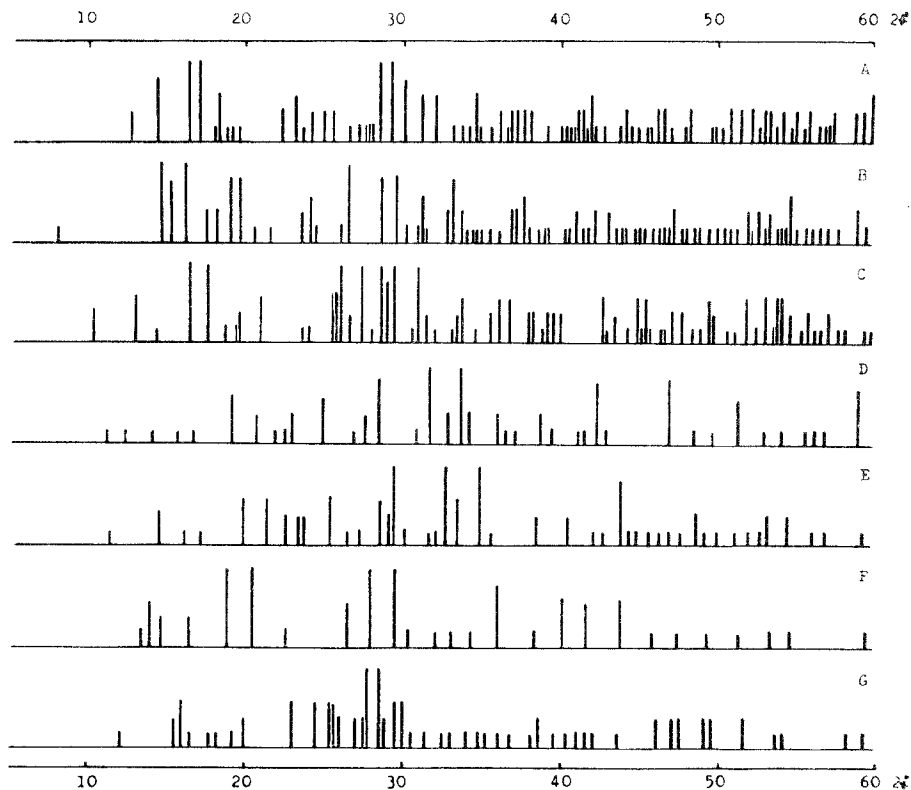


Abb. 2. Pulverdiagramme von A.  $(NH_4)_3[O_3Se-N-SeO_3]$ ,  
 B.  $Na_3[O_3Se-N-SeO_3] \cdot 3 H_2O$ , C.  $K_3[O_3Se-N-SeO_3] \cdot H_2O$ ,  
 D.  $Ag_3[O_3Se-N-SeO_3]$ , E.  $Ag_3[O_3S-N-SO_3]$ ,  
 F.  $[Ag(NH_3)_2]_3[O_3Se-N-SeO_3]$ , G.  $Ba_3[O_3Se-N-SeO_3]_2 \cdot 5 H_2O$

Die wäßrigen Lösungen der Alkali-imidodiselenate können mehrere Stunden gekocht werden, ohne daß das Anion in merkbarem Umfang hydrolysiert wird. Das Bariumimidodiselenat ist gegen die Hydrolyse empfindlicher; die wäßrige Lösung des  $(\text{NH}_4)_3[\text{O}_3\text{Se}-\text{N}-\text{SeO}_3]$  wird beim Kochen infolge allmählicher Ammoniakfreigabe schwach sauer,

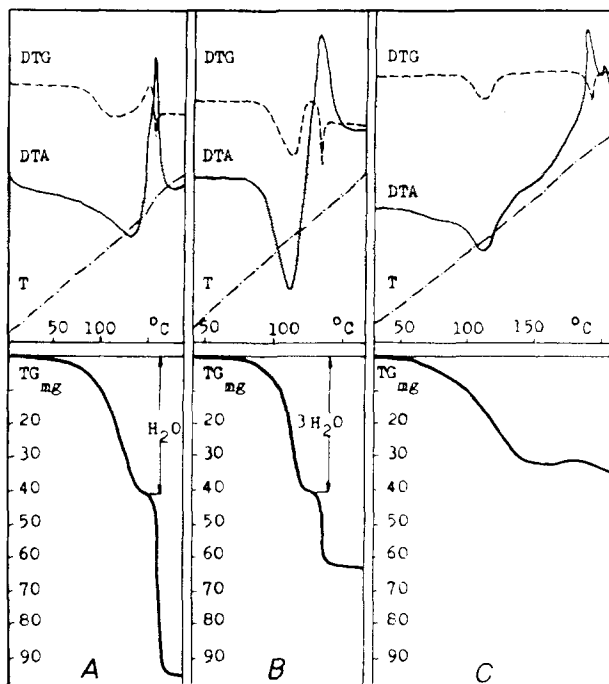


Abb. 3. Thermogramme von A.  $\text{K}_3[\text{O}_3\text{Se}-\text{N}-\text{SeO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; Einwaage = 1,0000 g, B.  $\text{Na}_3[\text{O}_3\text{Se}-\text{N}-\text{SeO}_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ; Einwaage = 0,3016 g, C.  $\text{Ba}_3[\text{O}_3\text{Se}-\text{N}-\text{SeO}_3]_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ; Einwaage = 0,5000 g

was zu verhältnismäßig schneller hydrolytischer Zersetzung unter Selenatbildung führt.

Mit Hilfe des „Derivatographen“<sup>7</sup>, eines Gerätes, das gleichzeitig die Temperatur ( $T$ ), die Gewichtsänderung der Probe ( $TG$ ), die Geschwindigkeit der Gewichtsänderung ( $DTG$ ) sowie die Enthalpieänderung von Umwandlungen ( $DTA$ ) registriert, haben wir das thermische Verhalten der dargestellten Imidodiselenate untersucht.

Aus Abb. 3 geht hervor, daß die Kalium- und Natrium-Imidodiselenate im Temperaturbereich 90–130°C ihr Gesamtkristallwasser abspalten, ohne daß Zersetzung des  $[\text{O}_3\text{Se}-\text{N}-\text{SeO}_3]^{3-}$ -Anions eintritt.

<sup>7</sup> F. Paulik, J. Paulik und L. Erdey, Z. analyt. Chem. **160**, 241 (1958).

Im Falle des  $\text{Ba}_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3]_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  ist der thermogravimetrisch festgestellte Gewichtsverlust kleiner als dem für 5 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  berechneten entspricht, weil dieses Salz schon bei etwa  $100^\circ \text{C}$  durch die Einwirkung des sich absplattendenden Kristallwassers teilweise zu  $\text{BaSeO}_4$  hydrolysiert wird.

Der Amminkomplex  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3]$ , der aus  $\text{Ag}_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3]$  durch Einwirken von flüss. Ammoniak in reinem Zustand darstellbar ist, spaltet unter vermindertem Druck bei  $100^\circ$  koordinativ gebundenes Ammoniak ab und geht in  $\text{Ag}_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3]$  über.

Bei etwa  $150^\circ \text{C}$  weisen die untersuchten Salze der Imidodiselenensäure stark exotherme Zersetzung des Anions auf, wobei das sechswertige Selen überwiegend zu vierwertigem reduziert wird.

Alle von uns dargestellten Imidodiselenate wurden auf Grund der IR-Spektren charakterisiert, die eindeutig zugeordnet wurden. Die Diskussion dieser Spektren und die Rückschlüsse auf die Bildungsverhältnisse des Imidodiselenations werden in einer späteren Arbeit mitgeteilt.

## Experimenteller Teil

### *Analysenmethoden*

Das sechswertige Selen wurde jodometrisch<sup>8</sup>, das Gesamtsele, nach Reduktion mit Hydroxylammoniumchlorid, gravimetrisch bestimmt. Die Stickstoffbestimmung erfolgte volumetrisch nach *Dumas* oder, als  $\text{NH}_3$ , maßanalytisch nach *Parnas*<sup>9</sup>. Zur Silberbestimmung wurden die untersuchten Silbersalze in verd.  $\text{HNO}_3$  aufgelöst und  $\text{Ag}^+$  als  $\text{AgCl}$  gewogen;  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Ba}^{2+}$  wurden als Sulfate bestimmt. Die Menge des Kristallwassers wurde auf Grund der thermogravimetrischen Analyse<sup>7</sup> berechnet.

Die Papierchromatographie wurde absteigend auf dem Papier Schleicher & Schüll 2040a, mit dem Lösungsmittelsystem nach *Engelbrecht* und *Clementi*<sup>4</sup> (20 ml Dimethylformamid, 20 ml Methyläthylketon, 20 ml Isopropylalkohol, 39 ml Wasser, 6 ml 25proz.  $\text{NH}_3$  und 1 g Ammoniumacetat) verwendet. Die Entwicklung der luftgetrockneten Chromatogramme erfolgte durch Besprühen mit einer 10proz., mit  $\text{HCl}$  angesäuerten  $\text{KJ}$ -Lösung. Das Amidosenat und Imidodiselenat werden bereits beim Besprühen sichtbar, während das Selenat erst nach etwa 30 Min. erkennbar wird.

### *Darstellung des Silber-diammin-amidoselenates*

In die äther. Suspension von 5,0 g des nach unseren Angaben<sup>6</sup> hergestellten  $\text{AgSeO}_3\text{NH}_2$  wurde 2 Tage bei Zimmertemp. gasförmiges  $\text{NH}_3$  eingeleitet.

<sup>8</sup> H. A. Pagel und J. C. Miers, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **10**, 334 (1938).

<sup>9</sup> J. K. Parnas, Z. analyt. Chem. **114**, 261 (1938).

Das gebildete  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{SeO}_3\text{NH}_2$  wurde aus flüss.  $\text{NH}_3$  umkristallisiert. Ausb. 5,2 g, d. i. 91,7% d. Th.

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{SeO}_3\text{NH}_2$ .

Ber. Se 27,72, N (gesamt) 14,75, N (in  $\text{NH}_3$ ) 9,83, Ag 37,87.

Gef. Se 27,6, N (gesamt) 14,4, N (in  $\text{NH}_3$ ) 9,5, Ag 38,1.

*Umsetzung des  $\text{AgSeO}_3\text{NH}_2$  mit flüss. Ammoniak*

15 g  $\text{AgSeO}_3\text{NH}_2$  wurden mit etwa 200 ml flüss.  $\text{NH}_3$  überschichtet und das Gemisch etwa 20 Min. gerührt. Das gebildete, in Ammoniak unlösliche  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3]$  wurde abfiltriert, zur Beseitigung der adsorbierten Hauptanteile des  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{SeO}_3\text{NH}_2$  und des  $\text{NH}_4\text{SeO}_3\text{NH}_2$  mehrmals mit flüss.  $\text{NH}_3$  gewaschen und über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  unter vermindertem Druck getrocknet. Ausb. 8,6 g des rohen  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3]$ , d. i. etwa 62% d. Th.

Aus dem Filtrat wurden  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{SeO}_3\text{NH}_2$  und  $\text{NH}_4\text{SeO}_3\text{NH}_2$  nach Abdampf des  $\text{NH}_3$  isoliert.

*Darstellung der Imidodiselenate*

*Ammonium-imido-diselenat*  $(\text{NH}_4)_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3]$

7,4 g des nach oben beschriebenem Verfahren erhaltenen rohen  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3]$  wurden in 30 ml 5proz. wäbr.  $\text{NH}_3$  aufgelöst, mit 5,3 g  $\text{NH}_4\text{J}$  in 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt und  $\text{AgJ}$  abfiltriert. Aus dem Filtrat wurde mit Äthanol das reine  $(\text{NH}_4)_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3]$  gefällt, mit Äthanol und Äther gewaschen und ebenso wie alle weiter beschriebenen Imido-diselenate über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  unter vermindertem Druck getrocknet. Ausb. 2,8 g  $(\text{NH}_4)_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3]$ , d. i. 81,5% d. Th.

$(\text{NH}_4)_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3]$ . Ber. Se 49,04, N 17,39.

Gef. Se 48,9, N 17,3.

*Silber-imido-diselenat*  $\text{Ag}_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3]$

Aus der Lösung von 4,7 g  $(\text{NH}_4)_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3]$  in 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  wurde mit überschüss.  $\text{AgNO}_3$  das orangegelbe  $\text{Ag}_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3]$  gefällt. Ausb. 8,6 g, d. i. 99,6% d. Th.

$\text{Ag}_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3]$ . Ber. Se 26,70, N 2,37, Ag 54,71.

Gef. Se 26,7, N 2,32, Ag 54,6.

*Natrium-imido-diselenat*  $\text{Na}_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

In einer Lösung von 4,2 g  $\text{NaJ}$  in 30 ml  $\text{H}_2\text{O}$  wurden 5,4  $\text{Ag}_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3]$  suspendiert und etwa 1 Stde. gerührt. Aus dem Filtrat nach  $\text{AgJ}$  wurde das  $\text{Na}_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  mit Methanol gefällt. Ausb. 3,3 g, d. i. 92,5% d. Th.

$\text{Na}_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Se 40,40, N 3,58, Na 17,64,  $\text{H}_2\text{O}$  13,82

Gef. Se 40,1, N 3,74, Na 17,3,  $\text{H}_2\text{O}$  13,8

*Kalium-imido-diselenat*  $\text{K}_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$

5 g  $\text{Ag}_3[\text{O}_3\text{Se—N—SeO}_3]$  wurden in 30 ml 5proz. wäbr.  $\text{NH}_3$  aufgelöst und mit der Lösung von 4,3 g  $\text{KJ}$  in 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  vermischt; sofortige Fällung

des Filtrates mit Äthanol gab 3,2 g  $K_3[O_5Se-N-SeO_3] \cdot H_2O$ , d. i. 95% d. Th.

$K_3[O_3Se-N-SeO_3] \cdot H_2O$ . Ber. Se 39,16, N 3,47, K 29,09,  $H_2O$  4,46.  
Gef. Se 38,9, N 3,49, K 28,6,  $H_2O$  3,2.

*Barium-imido-diselenat*  $Ba_3[O_3Se-N-SeO_3]_2 \cdot 5 H_2O$

In einer Lösung von 8,5 g  $BaJ_2 \cdot 2 H_2O$  in 200 ml  $H_2O$  wurden 7,6 g  $Ag_3[O_3Se-N-SeO_3]$  suspendiert und 1 Stde. intensiv gerührt. Nach Abfiltrieren von  $AgJ$  und Fällung des Filtrates mit Methanol betrug die Ausb. an  $Ba_3[O_3Se-N-SeO_3]_2 \cdot 5 H_2O$  6,2 g, d. i. 93% d. Th.

$Ba_3[O_3Se-N-SeO_3]_2 \cdot 5 H_2O$ . Ber. Se 30,43, N 2,69, Ba 39,70,  $H_2O$  8,68.  
Gef. Se 29,6, N 2,84, Ba 39,9,  $H_2O$  6,8.\*

*Silber-diammin-imidodiselenat*  $[Ag(NH_3)_2]_3[O_3Se-N-SeO_3]$

2,12 g  $Ag_3[O_3Se-N-SeO_3]$  wurden in flüss.  $NH_3$  suspendiert und das Reaktionsgemisch etwa 5 Stdn. intensiv gerührt. Nach Abdampfen des Ammoniaks und Trocknen des Rückstandes unter vermindertem Druck über  $P_4O_{10}$  wurden 2,45 g  $[Ag(NH_3)_2]_3[O_3Se-N-SeO_3]$  erhalten, d. i. 98,6% d. Th.

$[Ag(NH_3)_2]_3[O_3Se-N-SeO_3]$ .

Ber. Se 22,8, N (gesamt) 14,1, N (als  $NH_3$  geb.) 12,1,  $NH_3$  14,7, Ag 46,7.  
Gef. Se 22,7, N (gesamt) 13,8, N (als  $NH_3$  geb.) 11,7,  $NH_3$  14,2 (thermo-  
gravimetrisch bei 140° C), Ag 46,5.

\* Bei der Entwässerung trat z. T. Hydrolyse ein.