

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

93. Jahrg. Nr. 3

S. 561–764

JOCHEN JANDER und VOLKER DOETSCH

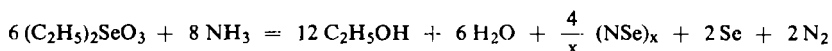
Ein Beitrag zur Kenntnis
des Stickstoffselenids (Selenstickstoffs)^{1,2)}

Aus der Anorganischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums
der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 29. September 1959)

Während Selen selbst nicht mit flüssigem Ammoniak zum Stickstoffselenid reagiert, bilden seine einfachen Verbindungen, wie Selendioxid, Selentetrachlorid und -tetrabromid, mit flüssigem Ammoniak bei 70–80° unter Druck in guter Ausbeute reines Stickstoffselenid, (NSe)_x. Löslichkeit und Farbe sowie Debye-Scherrer-Aufnahme und IR-Spektrum dieser Verbindung werden besprochen.

Unter den verschiedenen Synthesen, nach denen bisher die Darstellung des Stickstoffselenids versucht worden ist^{3–8)}, findet sich nur eine, die reines Stickstoffselenid in nennenswerter Ausbeute liefert. Sie stammt von W. STRECKER und H. E. SCHWARZKOPF⁸⁾ und geht vom Diäthylselenit aus, das in Benzol mit gasförmigem Ammoniak umgesetzt wird. Da Diäthylselenit keine käufliche Verbindung ist, sondern erst aus



Seleninyl(IV)-chlorid gewonnen werden muß⁹⁾, ist das Verfahren umständlich. Sorgfältige Nacharbeit¹⁰⁾, bei welcher wir von Selendioxid ausgingen, welches über Selendioxid-2-Chlorwasserstoff in Seleninyl(IV)-chlorid umgewandelt wurde¹¹⁾, ergab bei einer Arbeitszeit von ca. einer Woche eine Ausbeute von 25% Stickstoffselenid, bezogen auf Selendioxid.

In dem Bemühen, ein Herstellungsverfahren zu finden, welches von elementarem Selen oder einer einfachen, käuflichen Selenverbindung ausgeht und reines Stickstoffselenid mög-

¹⁾ Bezügl. der neuen Nomenklatur vgl. Chem. Ber. **92**, Nr. 7, S. XLVII ff. [1959].

²⁾ Kurzmittel.: J. JANDER und V. DOETSCH, Angew. Chem. **70**, 704 [1958].

³⁾ F. WÖHLER und R. ESPENSCHIED, Liebigs Ann. Chem. **109**, 375 [1859].

⁴⁾ A. VERNEUIL, Bull. Soc. chim. France, Mém. [2] **38**, 548 [1882] und Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 219 [1883].

⁵⁾ V. LENHER und E. WOLESENSKY, J. Amer. chem. Soc. **29**, 215 [1907].

⁶⁾ H. B. VAN VALKENBOURGH und J. C. BAILAR JR., J. Amer. chem. Soc. **47**, 2136 [1925].

⁷⁾ W. STRECKER und L. CLAUS, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 362 [1923].

⁸⁾ Z. anorg. allg. Chem. **221**, 193 [1935].

⁹⁾ W. STRECKER und W. DANIEL, Liebigs Ann. Chem. **462**, 189 [1928].

¹⁰⁾ Wir danken hierfür den Herren cand. chem. D. KLOCKOW und G. TÜRK.

¹¹⁾ Inorganic Syntheses III, 130.

lichtst in einem Arbeitsgang und in guter Ausbeute liefert, untersuchten wir die Umsetzung zwischen elementarem Selen und flüssigem Ammoniak. Rotes, amorphes Selen reagierte jedoch praktisch überhaupt nicht, sondern wandelte sich bei den eingestellten Temperaturen (-33° , $+20^{\circ}$) lediglich in schwarzes, hexagonales Selen um, das wie das rote Selen praktisch unlöslich war¹²⁾ und sich auch bei 50stdg. Aufbewahren nicht mehr veränderte. Das Einleiten von Selendampf in flüssiges Ammoniak führte primär zur Abscheidung roten Selens, das sich bei -33° ebenfalls rasch in Selen(hex.) umwandelte. Auch das vorherige Auflösen von Selen in Kohlendisulfid brachte uns nicht weiter. — Um das Selen dennoch zur Reaktion zu bringen, stellten wir durch Pressen von Selenpulver mit 5–10 Gew.-% Graphit (zur Leitfähigkeitserhöhung) stabförmige Elektroden her, die wir bei der Elektrolyse von Ammoniumazid in flüssigem Ammoniak als Anoden schalteten. A. W. BROWNE, M. E. HOLMES und J. S. KING¹³⁾ haben in entsprechender Weise mit reinen Cu-, Fe- und Sb-Anoden die Metallazide erhalten. Wir beobachteten jedoch (übrigens auch bei Verwendung von Ammoniumbromid als Elektrolyt) keine Reaktion an der Anode, sondern nur Stickstoffentwicklung. Hydrazin als Elektrolyt lieferte anodisch ein Gemisch von Selenid und Polyselenid, und Ammoniumselenid als Elektrolyt brachte uns an der Anode wieder nur die gemischte Abscheidung von rotem Selen und Selen(hex.).

Einfache Verbindungen des vierwertigen Selens können dagegen im Autoklaven mit flüssigem Ammoniak von $70-80^{\circ}$ (entsprechend 40–50 at) in wenigen Stunden zu reinem Stickstoffselenid solvolysiert werden. Selendioxyd liefert auf diese Weise in 10 Stdn. die Stickstoffverbindung neben Selen mit einer Ausbeute von 25%. Dieser Reaktionsverlauf ist bisher nicht beobachtet worden, obgleich die Reaktion zwischen Selendioxyd und gasförmigem Ammoniak bei Normaldruck schon häufig untersucht worden ist^{14–16)}. Nur bei H. J. EMELÉUS und H. L. RILEY¹⁷⁾ ergaben sich Anzeichen für die Bildung einer explosiven N–Se-Verbindung. Auch im Autoklaven liefert die Reaktion nur in einem relativ engen Druck/Temperatur-Bereich gute Stickstoffselenidausbeuten. Während sich nämlich bei -78 bis $+25^{\circ}$ (entsprechend 0 bis 10 at) im wesentlichen unvollständige Solvolyseprodukte bilden und bei $+105$ bis $+120^{\circ}$ (80 bis 100 at) offenkundig wegen Zersetzung neben viel Selen wenig bzw. kein Stickstoffselenid entsteht, liegt dazwischen ein Bereich mit optimalen Bildungsbedingungen. — Viel höhere Ausbeuten erhält man, wenn man von Selen-tetrachlorid oder Selen-tetrabromid ausgeht. Diese Verbindungen liefern schon bei Raumtemperatur (entsprechend ca. 10 at) neben Produkten unvollständiger Solvolyse 30–40% Stickstoffselenid (bei Selen-tetrabromid unter besonderen Bedingungen sogar in 1–5 mm langen Nadeln) und ergeben bei $70-80^{\circ}$ in 4–5 Stdn. eine Ausbeute an reiner Stickstoffverbindung von 60 bzw. 75%. Bisher hatte die Umsetzung der beiden Halogenide mit Ammoniak (teils gasförmig, teils flüssig, aber stets bei Normaldruck^{3,4,7,8)} nur zu kleineren Ausbeuten an halogenhaltigem Stickstoffselenid bzw. nur zu Zersetzungsprodukten geführt.

Trockenes Stickstoffselenid, *d* 4.2, neigt, gelegentlich sogar spontan, zu heftigen Explosionen¹⁸⁾. — In folgenden Lösungsmitteln vermochten wir es nicht zu lösen¹⁸⁾:

12) Vgl. hierzu C. HUGOT, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **129**, 301 [1899].

13) J. Amer. chem. Soc. **41**, 1769 [1919].

14) A. MICHAELIS, Z. Chem. [2] **6**, 466 [1870].

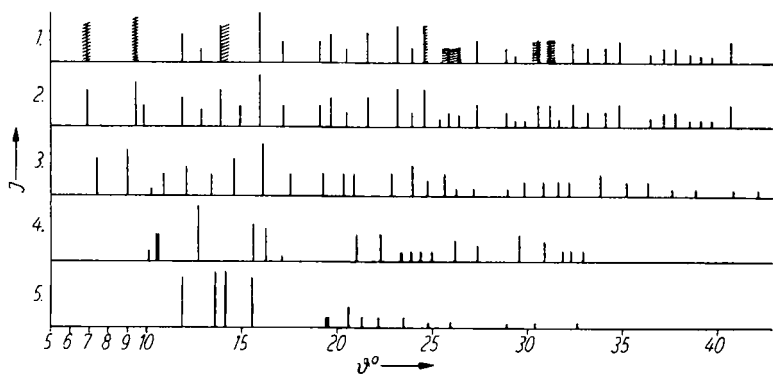
15) C. A. CAMERON und J. MACALLAN, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **44**, 112 [1888].

16) E. DIVERS und S. HADA, Proc. chem. Soc. **15**, 101 [1899].

17) Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **140**, 378 [1933]. 18) Vgl. hierzu auch l.c.⁷⁾.

Acetonitril, Äther, flüssigem Ammoniak, Benzol, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxyd, Dioxan, Mesitylen, geschmolzenem Natriumsulfat-10-Wasser, Nitrobenzol, Phosphortrichlorid, geschmolzenem Schwefel, Tetramethylharnstoff, Wasser, Xylol. — In Seleninyl(IV)-chlorid löst sich Stickstoffselenid sofort mit roter Farbe auf, jedoch unter Zersetzung. — In 25 g reinstem¹⁹⁾ Eisessig gingen bei 60° 3.3 mg Stickstoffselenid mit weinroter Farbe, aber auch hier unter Zersetzung, in Lösung. Dies ist besonders bemerkenswert, weil H. B. VAN VALKENBOURGH und J. C. BAILAR⁶⁾ mit Hilfe der Löslichkeit ihres offenbar nicht ganz reinen Stickstoffselenids in Eisessig (sie lösten ca. 45 mg in 12 g) kryoskopisch die tetramere Formel des Stickstoffselenids, $(\text{NSe})_4$, festlegten. Es ist daher keineswegs sicher, daß diese wirklich zutrifft.

Andererseits ähnelt das Stickstoffselenid hinsichtlich seiner Farbe und seiner Debye-Scherrer-Aufnahme ganz auffällig dem Tetrastickstofftetrasulfid, N_4S_4 , dessen tetramere Formel außer Zweifel steht²⁰⁾, und überhaupt nicht dem Distickstoffdisulfid, N_2S_2 , oder dem polymeren Stickstoffsulfid, $(\text{NS})_n$, die beide das gleiche N:S-Atomverhältnis wie das Tetrastickstofftetrasulfid besitzen. Stickstoffselenid hat eine intensiv orangefarbene Farbe, die, mehr nach Gelborange verschoben, auch dem Tetrastickstofftetrasulfid eigentümlich ist. Dagegen ist Distickstoffdisulfid farblos und polymeres Stickstoffsulfid blauschwarz²¹⁾. Stickstoffselenid wird beim Abkühlen in flüssiger Luft gelborange, beim Erhitzen auf ca. 100° rot; analoge Beobachtungen werden auch beim Tetrastickstofftetrasulfid gemacht²⁰⁾. Die Zusammenstellung der Debye-Scherrer-Diagramme in Abbild. 1 zeigt, daß die Linienfolge des Stickstoffselenids weitgehend der des Tetrastickstofftetrasulfids, nicht jedoch der des Distickstoffdisulfids oder des polymeren Stickstoffsulfids entspricht.



Abbild. 1. Strichdiagramme von $(\text{NSe})_x$, N_4S_4 , N_2S_2 und $(\text{NS})_n$ nach Debye-Scherrer-Aufnahmen mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung; Kameraradius 28.7 mm ($\vartheta_{\text{max}} 90^\circ$). 1. $(\text{NSe})_x$, nach W. STRECKER und H. E. SCHWARZKOPF⁸⁾ hergestellt; 2. $(\text{NSe})_x$, im Autoklaven hergestellt; 3. N_4S_4 , von uns hergestellt; 4. und 5. N_2S_2 und $(\text{NS})_n$ nach M. GOEHRING und D. VOIGT²¹⁾

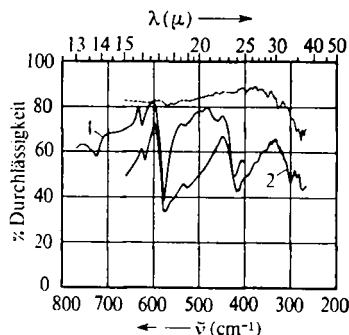
Das Infrarotspektrum des Stickstoffselenids (Abbild. 2) haben wir in zweierlei Hinsicht diskutiert: In Bezug auf die Molekülgröße und den Bindungsgrad. — Eine

¹⁹⁾ W. E. S. TURNER und C. T. POLLARD, J. chem. Soc. [London] **1914**, 1751.

²⁰⁾ M. GOEHRING, Ergebnisse und Probleme der Chemie der Schwefel-Stickstoff-Verbindungen, Akademie-Verlag, Berlin 1957.

²¹⁾ M. GOEHRING und D. VOIGT, Z. anorg. allg. Chem. **285**, 181 [1956].

monomere Struktur scheidet von vornherein aus, da die Anzahl der beobachteten Banden > 1 ist. Für dimere Formen weisen die Erwartungsspektren 2 bzw. 3 IR-aktive Banden auf; da 9 Banden beobachtet wurden, scheiden auch diese Formen aus. Von den trimeren Formen scheiden die 6-Ringe aus, da für den ebenen 6-Ring 4, für den gewellten 6-Ring 7 IR-aktive Banden zu erwarten sind; kettenförmige trimere



Abbild. 2.
IR-Spektren von Nujol (-----) und von
Stickstoffselenid in Nujol (——).
Kurve 1: 770–400/cm mit KBr-Prisma,
Kurve 2: 650–270/cm mit CsBr-Prisma

Formen sind teils ausgeschlossen (zentro-symm. gewinkelte Kette: 6 IR-aktive Banden), teils aus allgemeinen Überlegungen heraus sehr unwahrscheinlich. Auch ein 8-Ring, der entweder eben gebaut ist oder genau die von CHIA-SI LU und J. DONOHUE²²⁾ für Tetrastickstofftetrasulfid angegebene Wannenform besitzt, scheidet angesichts der hierfür zu fordernden 4 bzw. 14 Banden aus; diese Feststellung schließt jedoch andere 8-Ring-Formen nicht aus. — Die Grundschiwingung der Se=O- bzw. Se=C-Gruppe mit Doppelbindung liegt bei 910²³⁾ bzw. 1270²⁴⁾/cm, die der Se—C-Gruppe mit Einfachbindung bei 602²⁵⁾/cm. Die Se—N-Gruppe müßte eine diesen Frequenzen vergleichbare Schwingung aufweisen. Da im Spektrum des Stickstoffselenids als höchste Frequenz eine solche von 770/cm auftritt, ist das Vorliegen von Doppelbindungen sehr unwahrscheinlich. Dieser Befund wird erhärtet durch die näherungsweise Berechnung der symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingung der

Gruppen $\text{N}=\text{Se}-\text{N}$ bzw. $\text{N}-\text{Se}-\text{N}$, aus denen man sich das Stickstoffselenid aufge-

baut denken kann. Bei Annahme einer Einfachbindung zwischen Selen und Stickstoff ergeben sich für die Valenzschwingungen ν_s bzw. ν_{as} 600 bzw. 800/cm. Diese Werte stimmen recht gut mit den zwei experimentell gefundenen Frequenzen 575 bzw. 770/cm überein. Bei Annahme einer $1\frac{1}{2}$ -fachen Bindung berechnen sich ν_s bzw. ν_{as} zu 650 bzw. 1030/cm; in der Gegend von 1030/cm kann experimentell aber keine Schwingung mehr beobachtet werden. — Auf Grund des experimentellen Materials und der Rechnungen werden wir daher zu der Annahme ketten- bzw. ringförmiger oder netzförmig verzweigter Stickstoffselenid-Molekeln mit weitestgehendem Valenz-

²²⁾ J. Amer. chem. Soc. **66**, 818 [1944].

²³⁾ G. HERZBERG, Molekülstruktur I, Zweiatomige Moleküle, S. 341, Verlag Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1939.

²⁴⁾ E. TREIBER, J. GIERGER, J. REHNSTRÖM und K. E. ALMIN, Acta chem. scand. **28**, 752 [1957].

²⁵⁾ H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. **271**, 65 [1952].

ausgleich geführt. Ein Ring aus 4 Molekeln wie beim Tetrastickstofftetrasulfid²⁶⁾ ist mit diesem Ergebnis vereinbar, jedoch können genauere Strukturvorschläge vorerst noch nicht gemacht werden.

Wir danken den Herren Professoren Dr. J. GOUBEAU und Dr. R. MECKE für die Erlaubnis zur Anfertigung von IR-Aufnahmen in ihren Instituten sowie den Herren Dozenten Dr. W. LÜTTKE und Dr. H. SIEBERT für die Diskussion dieser Aufnahmen. — Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für finanzielle Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Versuche mit Selen in flüssigem Ammoniak

Zur Umsetzung verwendeten wir wegen seiner größeren Reaktionsfähigkeit rotes, amorphes Selen, das wir durch Reduktion kalter, wäßr. Lösungen von seleniger Säure mit Hydraziniumsulfat gewannen und dessen amorpher Zustand durch eine Debye-Scherrer-Aufnahme erwiesen wurde. Das Selendioxid stellten wir uns aus schwarzem, gepulvertem Selen der Fa. Merck durch Oxydation in salpetersäurehaltigem Sauerstoffstrom und mehrfaches Umsublimieren her.

In einem gründlich getrockneten Zweischenkelgefäß, das schon früher abgebildet und beschrieben worden ist²⁷⁾, kondensierten wir auf vorher eingebrachtes, rotes, amorphes Selen über Natrium vorkondensiertes Ammoniak (wenn nicht anders angegeben, wurde immer auf diese Art getrocknet) bei -78° . Außer einer sehr schwachen Verfärbung des NH_3 ins Gelbliche konnte nichts beobachtet werden. Beim Erwärmen bis auf -33° trat im Verlaufe weniger Minuten eine Umwandlung in schwarzes Selen ein, dessen hexagonale Struktur durch eine Debye-Scherrer-Aufnahme bewiesen wurde. Verwendet man statt des Zweischenkelgefäßes ein Bombenrohr, das man i. Vak. abschmilzt und auf Raumtemperatur bringt, so beobachtet man das gleiche. Selbst nach 50stdg. Stehenlassen bleibt das NH_3 nur leicht gelb gefärbt, und das entstandene schwarze Selen bleibt unverändert. — Verdampfte man das Ammoniak nach Abtrennung vom Selen, so hinterblieben hauchzarte, weißliche Beschläge am Kolbenboden, die sich bei Zutritt feuchter Luft rötlich färbten.

Um das Selen in hochaktivem Zustand und feinstmöglicher Verteilung zum Einsatz zu bringen, ließen wir Selendampf auf flüssiges NH_3 einwirken. In ein waagrecht gehaltenes, schwer schmelzbares Rohr wurde von einem Ende Stickstoff eingeleitet. Ein Porzellanschiffchen mit schwarzem Selen befand sich nahe dem anderen Ende, welches auf kürzestem Wege mit dem Einleitungsrohr einer Kühlfalle verbunden war. Kühlfallenansatz und Rohrende waren zur Wärmeisolierung dick mit Asbestschnur umwickelt. Das offene Ende der Kühlfalle war mit einem mit Natriumhydroxid gefüllten Trockenrohr verschlossen. Die Kühlfalle selbst, zu etwa $\frac{1}{3}$ mit flüssigem NH_3 gefüllt, tauchte in Methanol/Kohlendioxid-Mischung von -78° ein. Durch Heizen des Schiffchens wurde Selendampf entwickelt und vom Stickstoff in das flüssige NH_3 eingeblasen. Es entstand rotes Selen, das sich bei -33° rasch in schwarzes Selen umwandelte.

Als wir im Zweischenkelgefäß zu flüssigem NH_3 eine Lösung von Selen in Kohlendisulfid zugaben, um durch die molekulardisperse Verteilung des Selens doch noch eine Umsetzung zu erreichen, konnten wir lediglich die Bildung von Ammoniumdithiocarbaminat beobachten, welches sich in flüssigem NH_3 rubinrot löste und beim Verdampfen des NH_3 gelb

²⁶⁾ I. c. 20), S. 5, Formeln VIII und IX.

²⁷⁾ J. JANDER und E. SCHMID, Z. anorg. allg. Chem. **292**, 186 [1957].

auskristallisierte. Das Selen fiel beim Abdampfen der Kohlendisulfid-Lösung in gemischter Form, teils rot, teils schwarz, wieder aus.

Elektrolyseversuche mit Selen als Anode

In der Hoffnung, Selen durch anodische Oxydation in flüssigem Ammoniak in eine Stickstoff-Selen-Verbindung umwandeln zu können, elektrolysierten wir flüssige Ammoniaklösungen, wobei als Anode ein 2.5 cm langes und 0.5 cm dickes, rechteckiges Selenstäbchen diente, das wir durch Pressen von schwarzem Selenpulver der Firma Merck im Stahlblock bei 120–180 at hergestellt hatten. Da der Widerstand solcher Selenpreßlinge viel zu groß ist, mischten wir dem *Selenpulver* vor dem Pressen 5–10 Gew.-% *Graphit* zu und senkten den Widerstand so auf 200–20 Ω in der Längsrichtung. Als Kathode diente ein Platinblech, als Reaktionsgefäß selbst ein U-Rohr von 12 cm Schenkellänge, dessen seitliche Stutzen mit Natriumhydroxid-Trockenröhrchen versehen waren und das in einem Methanol/Kohlendioxid-Bad von -78° gehalten wurde. Die Elektroden führten wir mittels Kupferdrahts durch festschließende Gummistopfen; die Selenanode wurde von einer Bronzeklammer gehalten. Ein an das Stromnetz angeschlossener Gleichrichter, der Spannungen von 6–12, gelegentlich mehr, Volt lieferte, diente als Stromquelle. Der Stromfluß bewegte sich normalerweise um 0.02 Amp. Alle Versuche führten wir unter bestmöglichem Feuchtigkeitsausschluß durch.

Bei Verwendung von *Ammoniumazid*²⁸⁾ als Elektrolyt zeigte sich Gasentwicklung an beiden Elektroden (Wasserstoff bzw. Stickstoff) und leichte Gelbfärbung im Anodenraum. Es erfolgte keine Abscheidung von Substanz. Machte man durch Umpolen den Selenpreßling zur Kathode, so bildeten sich um ihn herum moosgrüne, später schwärzlich werdende Wolken von Ammoniumpolyselenid, die langsam gegen den Anodenraum wanderten.

Ammoniumbromid als Elektrolyt (Darstellung durch Einleiten von NH_3 in 48-proz. Bromwasserstoffsäure) wirkte nicht, wie erhofft, über die anodische Bildung von Brom, Bromamid und Imen, $\text{NH}_2^{29)}$, als starkes Oxydationsmittel auf das Selen, sondern an der Anode trat nur Stickstoffentwicklung auf, und auch nach mehrstündigem Stromfluß war das Selen völlig unangegriffen.

Eine Elektrolytlösung von *Hydrazin* in flüssigem NH_3 stellten wir dadurch her, daß wir im Zweischenkelgefäß aus Hydraziniumsulfat mit flüssigem NH_3 Hydrazin in Freiheit setzten³⁰⁾. Nach Filtration vom unlöslichen Ammoniumsulfat wurde die reine NH_3 -Lösung des Hydrazins in das Elektrolysegefäß eingegossen. — Während der Elektrolyse bildeten sich an der Anode (neben einer Stickstoffentwicklung) erst gelbe, dann grüne, nach einigen Stunden dunkelbraunrote Wolken aus. Die Aufarbeitung zeigte, daß ein Gemisch von Ammoniumselenid und -polyselenid entstanden war, das aber auch dann entstand, als man ein Selenpreßstück ohne Stromdurchgang in einer Hydrazin/ NH_3 -Lösung liegen ließ. Offenbar reduziert also das Hydrazin das Selen in jedem Falle.

Eine Lösung von *Ammoniumselenid* in flüssigem NH_3 stellten wir durch Einleiten von Selenwasserstoff in flüssiges NH_3 her. Den Selenwasserstoff gewannen wir durch Hydrolyse von Aluminiumselenid³¹⁾. Wir hofften, das bei der Elektrolyse an der Anode abgeschiedene Selen „in statu nascendi“ vielleicht doch mit dem flüssigen NH_3 umsetzen zu können. Aber es kam zu keiner Reaktion; das elektrolytisch abgeschiedene Selen fiel in teils roter, teils schwarzer Form in Schleiern von der Anode ab.

²⁸⁾ Inorg. Syntheses I, 77 und II, 137.

²⁹⁾ J. JANDER und E. KURZBACH, Z. anorg. allg. Chem. **296**, 117 [1958].

³⁰⁾ A. W. BROWNE und T. W. B. WELSH, J. Amer. chem. Soc. **33**, 1728 [1911].

³¹⁾ Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Syst.-Nr. 10, Selen, Teil B, S. 4, Clausthal-Zellerfeld, Gmelin-Verlag 1949.

Die Umsetzung von Selen(IV)-Verbindungen mit flüssigem Ammoniak

Im Zwischenkelgefäß kondensierten wir flüssiges NH_3 bei -78 bis -50° auf Selendioxid (Riedel-de Haën). Ohne daß sich die Menge des Selendioxids merklich veränderte, färbte sich die NH_3 -Lösung dabei gelb bis olivgrün. Nach Abfiltrieren und Abdampfen des Ammoniaks hinterblieb eine dünne, zitronengelbe Kruste, die sich an feuchter Luft schnell unter Abscheidung roten Selen zersetzte. Überläßt man die zitronengelbe Substanz unter NH_3 -Atmosphäre sich selbst, so färbt sie sich in einigen Stunden braun. Die braune Substanz ist in Wasser unlöslich, wird orange, wenn man sie mit Kaliumcyanidlösung behandelt (zum Herauslösen physikalisch beigemengten Selen³²⁾) und zerknistert laut und heftig, wenn man sie in die Flamme bringt. — Wir halten die zitronengelbe Substanz für ein Produkt unvollständiger Ammonolyse, welches sich an feuchter Luft hydrolytisch zersetzt und unter NH_3 -Atmosphäre bei Raumtemperatur in Selen und stickstoffreichere Selenverbindungen übergeht. Untersuchungen hierüber sind im Gange. — Um die Ammonolyse vollständig zu gestalten, kondensierten wir in einem Bombenrohr flüssiges NH_3 auf Selendioxid, schmolzen ab und ließen auf Raumtemperatur (~ 10 at) kommen. Unter dem gelbgefärbten NH_3 bildete sich dabei neben dem nicht umgesetzten Selendioxid über eine gelbe Zwischenstufe ein orangebräunliches Pulver, das spezifisch merklich schwerer als Selendioxid war. Nach Öffnen des Rohres arbeiteten wir die flüssige und die feste Phase getrennt auf. Dabei zeigte das gelbe flüssige Ammoniak die gleichen Erscheinungen, wie oben beschrieben. Von dem festen Rückstand ging der weiße Anteil (unverändertes Selendioxid) mit Wasser sofort in Lösung. Das zurückbleibende, orangebraune Pulver konnte durch Behandeln mit Kaliumcyanidlösung zum Herauslösen von Selen aufgehellt werden und detonierte beim Erhitzen oder auf Schlag. Die Substanz mußte nach den bisher bekannten Beschreibungen bereits Stickstoffselenid sein.

Um die Ausbeute zu erhöhen, arbeiteten wir fortan im Autoklaven unter folgenden *Standardbedingungen*: Selendioxid und ein Überschuß von flüssigem NH_3 (etwa 250 ccm auf 20 g Selendioxid) wurden 10 Stdn. bei $70-80^\circ$ (entspr. 40–50 at) in einem 1-l-Stahlautoklaven geschüttelt. Sodann gossen wir aus dem tiefgeköhlten, geöffneten Autoklaven das gelbgefärbte NH_3 in eine Porzellanschale ab und behandelten den weißen, von roter Substanz durchsetzten Rückstand nach Erreichung der Raumtemperatur mit Wasser (zum Lösen des überschüss. Selendioxids) und 10-proz. wäßriger Kaliumcyanidlösung (zum Lösen des Selen). Nach anschließendem Spülen mit Wasser wurde erst an der Luft, später über Diphosphorpentoxid getrocknet. Die Ausbeute an Stickstoffselenid betrug 23–26%, bezogen auf Selendioxid. Sie war unabhängig von der Größe des Autoklaven und des Ansatzes; als wir nämlich spätere Ansätze, entsprechend kleiner, in einem 40-ccm-Autoklaven durchführten, blieb der prozentuale Umsatz des Selendioxids unverändert. Auch bleibt es ohne Einfluß auf die Ausbeute, ob man das NH_3 über Natrium vorkondensiert oder nur über Kaliumhydroxid leitet. Die Zeitdauer der Reaktion scheint man noch kürzer ansetzen zu können; ein nach $1\frac{1}{2}$ Stdn. unterbrochener Versuch zeigte nämlich schätzungsweise schon fertigen Umsatz. Auch die Temperatur läßt sich noch herabsetzen: Ein Versuch bei $40-50^\circ$ ($\sim 18-25$ at), allerdings auf 110 Stdn. ausgedehnt, ergab ebenfalls 26% Ausb. Diese sinkt dagegen merklich ab, wenn man die Temperatur erhöht: 20stdg. Schütteln des Stahlautoklaven bei $105-120^\circ$ (80–100 at) ergab außer nicht umgesetztem Selendioxid nur wenig Stickstoffselenid neben sehr viel schwarzem Selen und Spuren einer schwarzen, schlickigen Substanz, die sich weder in Kaliumcyanidlösung noch in organischen Lösungsmitteln löste und vom Stickstoffselenid nur teilweise zu trennen war. — Nichtumgesetztes Selendioxid läßt sich aus der wäßr., mit Salpetersäure versetzten Lösung durch vorsichtiges Eindampfen zurückgewinnen. Anschließend trocknet man im Exsikkator über Diphosphorpentoxid.

³²⁾ R. ESPENSCHIED, Liebigs Ann. Chem. 113, 101 [1860].

Den Stickstoff der Präparate bestimmten wir durch Zersetzung mit 30-proz. Natriumhydroxidlösung nach KJELDAHL. Das Selen konnte nach Lösen der Proben in verd. Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Perhydrol bei 80° und anschließendes kurzes Aufkochen in Gegenwart eines Platinbleches zur Zerstörung überschüss. Peroxyds nach der Methode von H. HAHN und U. VIOHL³³⁾ bestimmt werden. Wie Testanalysen zeigten, hatten bei unserer Arbeitsweise beide Methoden die Eigenart, Minusfehler zu liefern, die in der Größenordnung der bei unseren Substanzen gefundenen Abweichungen vom theoret. Wert lagen. Daher dürften die Präparate noch reiner sein, als es die im folgenden unkorrigiert wiedergegebenen Analysenwerte schon erscheinen lassen. — Das Ergebnis der Analyse vieler Präparate ist: NSe, Mol.-Gew. 93.0; ber. 84.94% Se, 15.06% N; gef. 84.5% (niedrigster Wert) — 85.0% (höchster Wert) Se, 14.85% (niedrigster Wert) — 15.03% (höchster Wert) N.

Kondensiert man im Zweischenkelgefäß flüssiges NH_3 bei möglichst tiefer Temperatur (Kältebad -78°) auf *Selentetrabromid*, so werden Lösung und Selenverbindung türkisgrün bis gelb. Beim Abdampfen verfärben sie sich nach Rotbraun mit gelben Krüstchen am Rand. Vollständiges Abdampfen und Behandeln mit Wasser und Kaliumcyanidlösung führt zu einer hellorangefarbenen Substanz, die beim Erhitzen oder auf Schlag brisant zerknallt. Auch diese Reaktion untersuchen wir z. Z. näher. — Wurde die gleiche Reaktionsmischung im tiefgekühlten Glasautoklaven hergestellt und anschließend langsam auf 0° erwärmt, so bildeten sich über dem Bodenkörper zwei durch Farbe (oben grün, unten braun) und Dichte voneinander unterscheidbare Schichten aus. Diese gingen oberhalb von 0° in eine einheitliche zitronengelbe Lösung über, die sehr ähnliche Eigenschaften besaß wie die bei den Versuchen mit Selendioxyd beschriebenen. Der hellorangefarbene Bodenkörper lieferte nach der üblichen Aufarbeitung reproduzierbar reines Stickstoffselenid mit Ausbeuten von 35–40%, bez. auf *Selentetrabromid*. — Wenn wir den gleichen Versuch so begannen, daß wir im unverschlossenen Autoklaven flüssiges NH_3 von -78° auf *Selentetrabromid* von der gleichen Temperatur gossen, so war die Reaktion sehr heftig, und es bildete sich eine dicke, rote Qualmwolke. Verschließen und Belassen des Restes auf Raumtemperatur über Nacht führte nach dem Aufarbeiten neben hellrotem, feinstkristallinem Material zu etlichen Dutzend 1–5 mm langer, hellroter Nadeln und Spieße. Die Analyse zeigte, daß es sich um reines Stickstoffselenid handelte. Das Ergebnis war reproduzierbar. — Die Umsetzung im 40-ccm-Stahlautoklaven bei 62° (30 at) und 75° (40–42 at) führte unter Schütteln reproduzierbar zu Ausbeuten von 75–80% reinen Stickstoffselenids, bez. auf *Selentetrabromid*.

Analysen: Ber. 84.94% Se, 15.06% N; gef. 84.6% (niedrigster Wert) — 84.9% (höchster Wert) Se, 14.8% (niedrigster Wert) — 15.0% (höchster Wert) N.

Die Versuche mit *Selentetrachlorid* verliefen analog denen mit *Selentetrabromid*, so daß im einzelnen nicht auf sie eingegangen zu werden braucht. Die Versuche im 40-ccm-Stahlautoklaven führten wir bei 75° (43 at) durch, wobei wir in zwei Versuchen Stickstoffselenid ausbeuten von 60 bzw. 61%, bez. auf *Selentetrachlorid*, erhielten.

Analysen: Ber. 84.94% Se, 15.06% N; gef. 84.7 bzw. 85.0% Se, 14.82 bzw. 14.92% N.

Die Dichte des Stickstoffselenids bestimmten wir unter dest., über Natrium getrocknetem Xylol bei 25° . Als Mittelwert aus 6 Messungen ergab sie sich zu 4.2 g/cm^3 .

Stickstoffselenid erwies sich, wie schon bekannt⁷⁾, als äußerst explosiv; durch Schlag, Kratzen oder Temperaturen oberhalb von ca. 130° detoniert es in jedem Fall und hinterläßt feinteilige Wolken roten Selen sowie kleine Reste der schwarzen Modifikation. Besonders gefährlich ist es in trockenem Zustand. So explodierten uns eines nachts spontan ca. 8 g, die im evakuierten Exsikkator über Diphosphorpentoxid aufbewahrt wurden. In unmittel-

³³⁾ Z. analyt. Chem. **149**, 40 [1956].

barer Nähe des Detonationsortes wurde alles Glas und Porzellan pulverisiert, aber auch etliche Meter entfernte 6 mm starke Fensterscheiben und Flaschen wurden von den Exsikkator-splittern glatt durchschossen. Das Laboratorium wurde auch in tieferen Stockwerken erschüttelt. Kleinere Mengen von Stickstoffselenid (ca. 100 mg) richten beim Detonieren an offener Luft keinen größeren Schaden an, entwickeln aber schon einen enorm lauten Knall. Relativ ungefährlich ist Stickstoffselenid im nassen Zustand, obwohl es auch dann durch gröbere mechanische Einwirkung explodieren kann. Wir haben unsere Vorräte nach den ersten unangenehmen Erfahrungen in aufgeteilten Portionen unter Wasser aufbewahrt. Sie lassen sich für den Gebrauch leicht trocknen, da Stickstoffselenid nicht hygroskopisch ist. Beim Handhaben größerer Mengen (Öffnen der Autoklaven, Aufarbeiten des Reaktionsgutes) trug der Experimentator eine von der Feuerwehr zur Verfügung gestellte lederne Gesichtsmaske, Ohrenwatte, dickes Halstuch und Lederhandschuhe. — Zum Transport rührt man Stickstoffselenid am besten in eine Natriumsulfat-10-Wasser-Schmelze ein und läßt wieder erstarren. Durch die Suspension und damit verbundene Verdünnung des Stickstoffselenids sowie die gleichzeitige Fixierung der einzelnen Teilchen im festen Salz wird die Explosionsgefahr weitgehend herabgesetzt. Für den Gebrauch löst man das Natriumsulfat-10-Wasser mit Wasser einfach wieder heraus.

Die orangerote Farbe des Stickstoffselenids ist von der Teilchengröße abhängig. Sehr feinteilige Präparate, die man nach dem Verfahren von W. STRECKER und H. E. SCHWARZKOPF⁸⁾ gewinnt und deren Debye-Scherrer-Diagramme schon anfangen, diffus zu werden, sehen mehr gelborange aus. Makroskopisch sichtbar kristallisierte Präparate haben ein mehr rotes Aussehen.

Die Debye-Scherrer-Aufnahmen stellten wir mit nickelgefilterter CuK_α -Strahlung her. Bei 25 kV und 32 mA Röhrenbelastung und unter Verwendung von Agfa-Texo-S-Filmen belichteten wir 10 Stdn. Der Kameradurchmesser betrug 57.3 mm. — Eine Strukturaufklärung des Stickstoffselenids ist in Angriff genommen.

Die IR-Aufnahmen wurden mit Perkin-Elmer-Spektrographen, Modell 21, durchgeführt. Für den Bereich von 2000 bis 770/cm verwendeten wir ein Natriumchlorid-, für den Bereich von 770 bis 400/cm ein Kaliumbromid- und für den Bereich von 667 bis 271/cm ein Cäsiumbromid-Prisma. Wir setzten Suspensionen von Stickstoffselenid in Nujol ein; bemerkenswerterweise ließ sich Stickstoffselenid unter Nujol bis zu relativ feiner Konsistenz verreiben, ohne daß Detonation eintrat. Es wurden folgende Banden festgestellt:

ν (in cm^{-1})	277	288	302	434	459	528	575	625	770
Intensität	st	m	st	st	sw	s.sw	s.st	m	sw

Die näherungsweise Berechnung der symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingung

der Gruppen $\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}-\text{Se}-\text{N} \end{array}$ bzw. $\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{N}-\text{Se}-\text{N} \end{array}$ erfolgte nach der Gleichung $\lambda = f(\mu_{\text{N}} \sin^2 \alpha + \mu_{\text{Se}})$ ³⁴⁾.

Jc nach dem angenommenen N-Se-Bindungsgrad N variiert hierin der Valenzwinkel α . Er wurde für $N = 1$ zu einem halben Tetraederwinkel, für $N = 1.5$ zu 60° angesetzt; μ = reziprokes Atomgewicht des durch Index bezeichneten Elementes; f = Kraftkonstante, die wir nach dem Ansatz von H. SIEBERT³⁵⁾ errechneten; $\lambda = 0.05889 \cdot \nu^2$.

³⁴⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH, Der Smekal-Raman-Effekt, Erg. Bd. (1938), S. 65, Z. 20.

³⁵⁾ Z. anorg. allg. Chem. 273, 170 [1953].