

# Herstellung der *N*-Methylamidosenate

J. KREJČÍ, I. HORSÁK und K. DOSTÁL

*Institut für anorganische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
an der J. E. Purkyně-Universität, Brno*

Eingegangen am 6. April 1970

*Gewidmet Herrn Prof. Dr. Ing. F. Petru, DrSc.,  
zu seinem 65. Geburtstag*

Durch Reaktion des Kaliumdiselenats mit Methylamin, gegebenenfalls mit Dimethylamin wurden die Salze  $[\text{NCH}_3\text{H}_3][\text{O}_3\text{SeNHCH}_3]$  und  $[\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}_2][\text{O}_3\text{SeN}(\text{CH}_3)_2]$  hergestellt, aus denen durch doppelte Umsetzung in wasserfreiem Medium das Kalium-, Ammonium- und Silber-*N*-methyl- und -*N*-dimethylamidosenat erhalten wurden. Die Aminolyse der Methylselenate führt gleichfalls zur Bildung von *N*-substituierten Amidosenaten. Die hergestellten *N*-Methyl- und *N*-Dimethylamidosenate wurden auf Grund von Pulverdiagrammen und Ultrarotspektren charakterisiert. Es sind dies durchwegs thermisch erheblich labile Stoffe, die leicht solvolysiert werden. Die Ionen  $[\text{O}_3\text{SeNHCH}_3]^-$  und  $[\text{O}_3\text{SeN}(\text{CH}_3)_2]^-$  sind nur in schwach basischen wäßrigen Lösungen verhältnismäßig beständig, was zu deren Identifikation und auch zur Kontrolle der Reinheit sämtlicher hergestellten Salze unter Zuhilfenahme der Papierchromatographie nutzbar gemacht wurde.

The salts  $[\text{NCH}_3\text{H}_3][\text{O}_3\text{SeNHCH}_3]$  and  $[\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}_2][\text{O}_3\text{SeN}(\text{CH}_3)_2]$  were prepared by the reaction of potassium diselenate with methylamine or dimethylamine. The binary substitution of these substances in non-aqueous medium gave rise to potassium ammonium, and silver *N*-methyl- or *N*-dimethylamidosenates, respectively. The aminolysis of methylselenates also results in the formation of *N*-substituted amidosenates. *N*-Methyl- and *N*-dimethylamidosenates thus prepared were characterized on the basis of powder diagrams and infrared spectra. They are the substances which are thermally unstable and show a tendency to solvolyse. The  $[\text{O}_3\text{SeNHCH}_3]^-$  as well as  $[\text{O}_3\text{SeN}(\text{CH}_3)_2]^-$  ions are more stable only in weak alkaline aqueous solutions. This fact was used for their identification and for testing the purity of all salts prepared by paperchromatography.

In Verbindungen des Typs  $\text{O}_3\text{SX}^-$  resp.  $\text{O}_3\text{SeX}^-$  wächst mit der Elektronegativität des Substituenten X die Bindungskraft von S—O-, gegebenenfalls von Se—O Bindung [1] an, was mit der Erhöhung der betreffenden Bindungskraftkonstanten verbunden ist. Auf Grund der Schwingungsspektren des Ammoniumamidosenats haben wir jedoch für die Bindungskraftkonstante der Bindung Se—O im Anion  $\text{O}_3\text{SeNH}_2^-$  einen niedrigeren Wert gefunden ( $f_{\text{seo}} = 6,01 \text{ m dyn}/\text{Å}$ ) [2] als Paetzold [3] im Anion  $\text{H}_3\text{C}-\text{SeO}_3^-$  ( $f_{\text{seo}} = 6,07 \text{ m dyn}/\text{Å}$ ) festgestellt hat, obwohl die Elektronegativität der Gruppe  $\text{NH}_2$  größer ist als jene der Gruppe  $\text{CH}_3$  [4]. Wir haben uns

dies durch die Existenz von Wasserstoffbrückenbindungen  $\text{NH}\dots\text{O}$  im Kristallgitter der Amidoselenate zu erklären versucht, welche die Bindungskraft von  $\text{Se}-\text{O}$  Bindung und ebenso deren Bindungskraftkonstante erniedrigen. Im Falle des Ammoniumamidoselenats können sich jedoch an der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen nicht nur die Wasserstoffatome der  $\text{NH}_2$ -Gruppe, sondern auch die Wasserstoffatome aus dem Ammoniumion beteiligen. Es erweckte deshalb unser Interesse, im Falle der Kaliumsalze die Beeinflussung der Werte der Bindungskraftkonstanten der Bindung  $\text{Se}-\text{O}$  durch eine stufenweise Substitution der Wasserstoffatome im Ion  $\text{O}_3\text{SeNH}_2$  durch Methylgruppen zu untersuchen.

Im Hinblick darauf, daß Verbindungen mit den Anionen  $\text{O}_3\text{SeNHCH}_3^-$  und  $\text{O}_3\text{SeN}(\text{CH}_3)_2^-$  bisher nicht beschrieben wurden, beschäftigten wir uns zunächst mit deren Herstellung und Grundcharakteristik, was der Gegenstand der vorliegenden Mitteilung ist. In Analogie mit der Herstellung von Amidoselenaten [5, 6] zeigte es sich als geeignet, zur Gewinnung der Salze der *N*-Methylamidoselenensäure und der *N*-Dimethylamidoselenensäure die Aminolyse des Kaliumdiselenats, evtl. des Kaliummethylselenats zu benutzen.

## Experimenteller Teil

### *Herstellung der Ausgangsstoffe*

Kaliumdiselenat wurde durch Kondensation des Kaliumhydrogenselenats bei  $290^\circ\text{C}$  und bei einem Druck von etwa 1 Torr hergestellt. Kaliummethylselenat wurde durch Methanolyse des Kaliumdiselenats erhalten [7].

### *Analytische Methoden*

$\text{Se(VI)}$  wurde jodometrisch [8, 9], Gesamtselen gravimetrisch nach der Reduktion mittels Hydroxylammoniumchlorid bestimmt. Die Stickstoffbestimmung wurde volumetrisch gemäß Dumas oder acidimetrisch [10] durchgeführt. Kalium wurde nach dem Abrauchen der Probe mit überschüssiger Schwefelsäure gravimetrisch als  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , Silber gravimetrisch als  $\text{AgCl}$ , Kohlenstoff und Wasserstoff mittels der Mikroverbrennungsmethode bestimmt. Die Röntgenogramme der Pulverpräparate wurden in einer Röntgenkammer mit einem Durchmesser von 114 mm unter Verwendung der  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung (Ni Filter), 30 kV, 30 mA, Exposition 6 Stdn. angefertigt. Hygroskopische Präparate wurden in dünnwandigen Glaskapillaren mit einem Durchmesser von 0,5 mm aufgenommen.

### *Herstellung von N-Methylamidoselenaten*

#### *Methylammonium-N-methylamidoselenat* $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{O}_3\text{SeNHCH}_3$

35 g  $\text{K}_2\text{Se}_2\text{O}_7$  wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit mit etwa 70 ml tiefgekühltem ( $-70^\circ\text{C}$ ) flüssigen Methylamin übergossen, das Reaktionsgemisch wurde sodann bei Laboratoriumstemperatur dem spontanen Abdampfen des flüssigen Methylamins überlassen. Das ursprünglich kompakte oder klümpchenförmige Kaliumdiselenat zerfiel infolge der Aminolyse in ein feinpulveriges Produkt, aus welchem mittels flüssigen Methylamins das Methylammonium-*N*-methylamidoselenat extrahiert wurde, das nach dem Abdampfen des Methylamins in kristallischer Form erhalten wurde. Die Ausbeute betrug etwa 10 g  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{O}_3\text{SeNHCH}_3$ , d. i. ca. 55% der Theorie.

Das Produkt wurde durch Fällung aus einer methanolischen Lösung mittels Äther gereinigt.

Für  $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_3\text{O}_3\text{SeNHCH}_3$  (180,07) berechnet: 41,76% Se, 14,82% N, 12,71% C, 5,32% H; gefunden: 41,70% Se, 14,90% N, 12,40% C, 4,96% H.

#### *Kalium-N-methylamidosenat* $\text{KO}_3\text{SeNHCH}_3$

a) 10 g  $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_3\text{O}_3\text{SeNHCH}_3$  wurden in 25 ml wasserfreiem Methanol aufgelöst und mittels einer methanolischen Lösung von Kaliumacetat (15 g  $\text{CH}_3\text{COOK}$  in 50 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) ausgefällt. Das ausgeschiedene  $\text{KO}_3\text{SeNHCH}_3$  wurde erst mit Methanol, dann mit Äther durchgewaschen und unter vermindertem Druck über wasserfreiem Calciumchlorid getrocknet.

Ausbeute 9 g  $\text{KO}_3\text{SeNHCH}_3$ , d. i. 90% der Theorie.

Für  $\text{KO}_3\text{SeNHCH}_3$  (196,11) berechnet: 19,94% K, 40,26% Se, 7,14% N, 6,13% C, 2,06% H; gefunden: 20,10% K, 40,10% Se, 6,93% N, 6,05% C, 2,10% H.

b) 50 g  $\text{KSeO}_3\text{OCH}_3$  wurden in einem starkwandigen Glasrohr gut mit einem großen Überschuß an flüssigem Methylamin durchgemischt und das Reaktionsgemisch nach dem Zuschmelzen des Rohrs einige Tage bei Laboratoriumstemperatur intensiv durchgeschüttelt. Bereits nach einigen Stdn. verwandelten sich die schuppigen Kristalle des Kaliummethylselenats infolge der verlaufenden Aminolyse nach und nach in ein feinkristallines Pulver. Dieses Produkt wurde nach dem Öffnen des Rohrs filtriert, mit Äther durchgewaschen und unter vermindertem Druck über wasserfreiem Calciumchlorid getrocknet.

Ausbeute 45 g  $\text{KO}_3\text{SeNHCH}_3$ , d. i. etwa 90% der Theorie.

Für  $\text{KO}_3\text{SeNHCH}_3$  (196,11) berechnet: 19,94% K, 40,26% Se, 7,14% N, 6,13% C, 2,06% H; gefunden: 19,70% K, 39,90% Se, 7,02% N, 6,16% C, 2,13% H.

#### *Silber-N-methylamidosenat* $\text{AgO}_3\text{SeNHCH}_3$

Eine Lösung von 10 g  $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_3\text{O}_3\text{SeNHCH}_3$  in 50 ml wasserfreiem Methanol wurde mit einem geringen Überschuß einer 5%igen methanolischen Lösung von Silberperchlorat oder Silbernitrat ausgefällt. Das entstandene weiße, lichtempfindliche, kristalline Fällprodukt wurde mit heißem wasserfreiem Methanol dekantiert, abfiltriert und nach dem Durchwaschen mit Äther unter vermindertem Druck über wasserfreiem Calciumchlorid getrocknet.

Ausbeute 10 g  $\text{AgO}_3\text{SeNHCH}_3$ , d. i. etwa 70% der Theorie.

Für  $\text{AgO}_3\text{SeNHCH}_3$  (264,88) berechnet: 40,71% Ag, 29,80% Se, 5,28% N, 4,53% C, 1,52% H; gefunden: 40,60% Ag, 29,30% Se, 4,93% N, 4,54% C, 1,07% H.

### *Herstellung von N-Dimethylamidosenaten*

#### *Ammonium-N-dimethylamidosenat* $\text{NH}_4\text{O}_3\text{SeN}(\text{CH}_3)_2$

35 g  $\text{K}_2\text{Se}_2\text{O}_7$  wurden bei  $-10^\circ\text{C}$  mit etwa 50 ml wasserfreiem flüssigen Dimethylamin überschichtet. Mit Rücksicht auf die heftig verlaufende Aminolyse war es notwendig, das Reaktionsgemisch intensiv durchzurühren und entsprechend zu kühlen, damit es nicht zu dessen Überhitzung und zur Reduktion des Se(VI) kam. Nach Beendigung der Aminolyse wurde das feinpulverige Reaktionsprodukt durch Abdampfen vom Hauptanteil des überschüssigen Dimethylamins befreit und mit etwa 50 ml flüssigem

Ammoniak extrahiert. Aus dem auf  $-70^{\circ}\text{C}$  abgekühlten Filtrat schieden sich nach etwa 20 Minuten Kristalle des  $\text{NH}_4\text{O}_3\text{SeN}(\text{CH}_3)_2$  aus, die abgesaugt und rasch unter vermindertem Druck über wasserfreiem Calciumchlorid getrocknet wurden.

Ausbeute 4,3 g  $\text{NH}_4\text{O}_3\text{SeN}(\text{CH}_3)_2$ , d. i. etwa 20% der Theorie.

Für  $\text{NH}_4\text{O}_3\text{SeN}(\text{CH}_3)_2$  (189,07) berechnet: 41,76% Se, 14,82% N, 12,71% C, 5,32% H; gefunden: 41,40% Se, 14,80% N, 12,80% C, 5,08% H.

#### *Kalium-N-dimethylamidosenat* $\text{KO}_3\text{SeN}(\text{CH}_3)_2$

a) Aus 20 g  $\text{NH}_4\text{O}_3\text{SeN}(\text{CH}_3)_2$  wurden durch Reaktion mit Kaliumacetat in wasserfreiem Methanol 19 g  $\text{KO}_3\text{SeN}(\text{CH}_3)_2$  erhalten, d. i. etwa 80% der Theorie.

Für  $\text{KO}_3\text{SeN}(\text{CH}_3)_2$  (210,14) berechnet: 18,61% K, 37,58% Se, 6,67% N, 11,43% C, 2,87% H; gefunden: 18,10% K, 36,70% Se, 6,13% N, 11,10% C, 2,94% H.

b)  $\text{KO}_3\text{SeN}(\text{CH}_3)_2$  wurde auch in nahezu quantitativer Ausbeute durch die Reaktion von Kaliummethylselenat mit einem Überschuß von flüssigem Dimethylamin in einem zugeschmolzenen Glasrohr unter solchen Bedingungen hergestellt, wie sie im Falle der Herstellung von  $\text{KO}_3\text{SeNHCH}_3$  beschrieben wurden.

Im Hinblick darauf, daß sich  $\text{KO}_3\text{SeN}(\text{CH}_3)_2$  zum Unterschied von  $\text{KO}_3\text{SeNHCH}_3$  bei Laboratoriumstemperatur bereits im Laufe einer verhältnismäßig kurzen Zeit zersetzt, ergibt sich die Notwendigkeit, es in einer trockenen Atmosphäre bei einer Temperatur von  $-20^{\circ}\text{C}$  aufzubewahren.

#### *Silber-N-dimethylamidosenat* $\text{AgO}_3\text{SeN}(\text{CH}_3)_2$

$\text{AgO}_3\text{SeN}(\text{CH}_3)_2$  wurde durch Reaktion von  $\text{NH}_4\text{O}_3\text{SeN}(\text{CH}_3)_2$  mit Silbernitrat oder mit Silberperchlorat unter Anwendung jenes Arbeitsverfahrens erhalten, wie es bei der Herstellung von  $\text{AgO}_3\text{SeNHCH}_3$  beschrieben wurde.

Die Ausbeute entsprach etwa 75% der Theorie.

$\text{AgO}_3\text{SeN}(\text{CH}_3)_2$  ist lichtempfindlich, man kann es jedoch in trockener Atmosphäre längere Zeit auch bei Laboratoriumstemperatur aufbewahren, ohne daß eine bemerkenswerte Zersetzung eintreten würde.

Für  $\text{AgO}_3\text{SeN}(\text{CH}_3)_2$  (278,91) berechnet: 38,68% Ag, 28,31% Se, 5,02% N, 8,61% C, 2,17% H; gefunden: 38,50% Ag, 27,60% Se, 4,99% N, 8,17% C, 1,76% H.

Durch Einleiten gasförmigen Ammoniaks in eine ätherische Suspension des  $\text{AgO}_3\text{SeN}(\text{CH}_3)_2$  kann man das Diamminsilbersalz  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{O}_3\text{SeN}(\text{CH}_3)_2$  erhalten, das ziemlich unbeständig ist und bereits bei Laboratoriumstemperatur nach und nach Ammoniak abspaltet.

### Ergebnisse und Diskussion

Aus den beschriebenen Versuchen geht hervor, daß das Kaliumdiselenat mit flüssigem Methylamin und ebenso mit Dimethylamin in analoger Weise reagiert wie mit flüssigem Ammoniak [5], u. zw. unter Aufspaltung der Bindung  $\text{Se}-\text{O}-\text{Se}$  im Diselenat-Anion.

Die entstandenen *N*-substituierten Methylammonium- und Dimethylammoniumamidosenate sind im entsprechenden Amin sehr gut löslich, was man zu deren Abtrennung vom Kaliumselenat nutzbar zu machen vermag. Im Hinblick darauf, daß man aus dem Dimethylammonium-*N*-dimethylamidosenat, das in dieser Weise isoliert worden ist, infolge seiner verhältnismäßig niedrigen thermischen Stabilität die letzten Anteile des adsorbierten Dimethylamins nicht ohne Zersetzung beseitigen kann, ist es zweckmäßig, die Produkte der Reaktion zwischen  $\text{K}_2\text{Se}_2\text{O}_7$

und Dimethylamin nach dem Abdampfen des Hauptanteils des Dimethylamins mittels flüssigen Ammoniaks zu extrahieren und solchermaßen das reine Ammonium-*N*-dimethylamidosenat zu erhalten.

Auch die Aminolyse der Methylselenate führt, wie im Falle des Kaliummethylselenats festgestellt wurde, zur Bildung von *N*-Methyl- und *N*-Dimethylamidosenaten.

Bei diesen Reaktionen kommt es zu einer solvolytischen Aufspaltung der stark polaren Se—O Bindung im Methylselenat-Anion. Demgegenüber verläuft die Aminolyse der Methylsulfate, wie wir festgestellt haben, in der Weise, daß sich analog wie bei der Aminolyse des Dimethylsulfats [11, 12] die C—O Bindung im Methylsulfat-Anion wie folgt aufspaltet



Dies wird offensichtlich durch die niedrigere Polarität und die größere Stabilität der S—O Bindung in diesem Anion im Vergleich mit der Se—O Bindung im Methylselenat-Anion verursacht.

Aus den Ammonium- oder Methylammoniumsalzen der *N*-Methyl- und der *N*-Dimethylamidosenensäure kann man durch doppelte Umsetzung mit Kaliumacetat oder Kaliumperchlorat, evtl. mit Silbernitrat in wasserfreiem Methanol das Kalium- und das Silber-*N*-methyl- bzw. -*N*-dimethylamidosenat erhalten.

Sämtliche Salze der *N*-Methyl- und *N*-Dimethylamidosenensäure wurden in kristallinem Zustand erhalten. In Abb. 1 werden schematisch die Lagen und Intensitäten der Diffraktionslinien deren Pulverröntgenogramme wiedergegeben und mit den Röntgenogrammen der entsprechenden Salze der *N*-Methyl- und *N*-Dimethylamidoschwefelsäure verglichen. Aus dieser Gegenüberstellung geht die strukturelle Verwandtschaft insbesondere zwischen den einander entsprechenden Kalium- und Ammoniumsalzen hervor.

Zum Unterschied von den Methyl- und Dimethylamidosulfaten sind die *N*-substituierten Amidosenate verhältnismäßig wenig thermostabil. Sie zersetzen sich langsam bereits bei Laboratoriumstemperatur. Werden sie jedoch bei Temperaturen unterhalb  $-20^\circ\text{C}$  in trockener Atmosphäre aufbewahrt, treten keinerlei Anzeichen einer Zersetzung auch nicht nach einigen Tagen in Erscheinung. Aus der qualitativen Gegenüberstellung geht hervor, daß die *N*-Dimethylamidosenate thermisch wesentlich labiler sind als die entsprechenden Salze der *N*-Methylamidosenensäure. Soweit es sich um den Einfluß des Kations auf die Thermostabilität der hergestellten Salze handelt, kann gesagt werden, daß diese Stabilität angefangen von den Silbersalzen über die Kalium- zu den Ammonium- und Methylammoniumsalzen sinkt. Die langsame, spontan verlaufende Zersetzung der *N*-substituierten Amidosenate bei Laboratoriumstemperatur kommt nach einigen Tagen durch eine gelborange Färbung des Präparats zum Ausdruck, sowie durch einen widerwärtigen Geruch der Zersetzungsprodukte. Beim Erhitzen der untersuchten *N*-substituierten Amidosenate auf eine Temperatur von rund  $100^\circ\text{C}$  tritt ein heftiger, exothermer, im Falle der Silbersalze bis explosiver Zerfall ein, der mit einer teilweisen Reduktion des Se(VI) verbunden ist. Das Gemisch der Zersetzungsprodukte weist eine veränderliche Zusammensetzung auf, welche in erheblichem Maße von den Temperaturbedingungen und von der Menge der zersetzten Probe abhängig ist.

Durch Vermischung der Probe mit einem Überschuß an Siliciumdioxid wird die Heftigkeit der exothermen Zersetzung der *N*-substituierten Amidosenate wesentlich

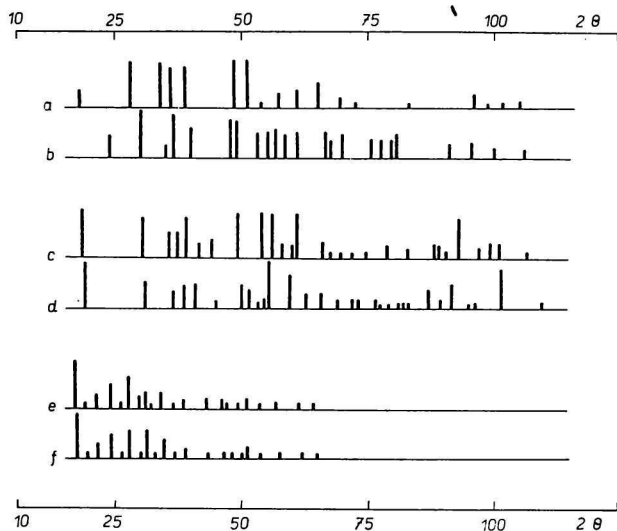


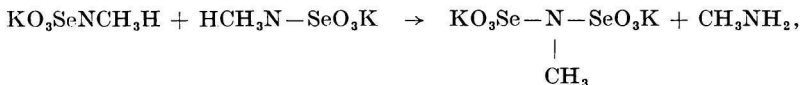
Abb. 1. Pulverdiagramme der *N*-substituierten Amidoselenate und deren Schwefel-Analoga.

a)  $\text{NH}_3\text{CH}_3\text{O}_3\text{SeNHCH}_3$ ; b)  $\text{NH}_3\text{CH}_3\text{O}_3\text{SNHCH}_3$ ; c)  $\text{KO}_3\text{SeNHCH}_3$ ; d)  $\text{KO}_3\text{SNHCH}_3$ ;  
e)  $\text{NH}_4\text{O}_3\text{SeN}(\text{CH}_3)_2$ ; f)  $\text{NH}_4\text{O}_3\text{SN}(\text{CH}_3)_2$ .

herabgesetzt, wodurch es ermöglicht wird, deren Verhalten bei konstant anwachsender Temperatur thermographisch zu verfolgen. Die Ergebnisse dieser Wahrnehmungen waren gut reproduzierbar.

In Abb. 2 wird das Thermogramm des Kalium-*N*-methylamidosenats angeführt, das mittels des Geräts Derrivatograph [13] aufgenommen wurde.

Aus dem Thermogramm ist ersichtlich, daß  $\text{KSeO}_3\text{NHCH}_3$  sich bei etwa  $100^\circ\text{C}$  exothermisch unter gleichzeitigem Gewichtsverlust zersetzt. Im Hinblick auf die Tatsache, daß in den flüchtigen Zersetzungsprodukten neben Formaldehyd und Ammoniak auch das Vorhandensein von Methylamin nachgewiesen wurde, kann angenommen werden, daß bei der thermischen Zersetzung des  $\text{KSeO}_3\text{NHCH}_3$  in kleinem Umfang auch eine Kondensationsreaktion



verläuft, die zur Bildung des offensichtlich thermisch unbeständigen Kalium-*N*-methylimidodiselenats führen könnte. Bei  $160^\circ\text{C}$  tritt eine weitere exothermische Zersetzung der Probe ein; die resultierende feste Phase enthält vor allem Kaliumselenat und elementares Selen.

Es wurde festgestellt, daß die *N*-Methyl- und *N*-Dimethylamidosenat-Ionen gegenüber der Hydrolyse labiler sind als das Amidosenat-Ion [6]. Im sauren Milieu bei Laboratoriumstemperatur werden sie nahezu augenblicklich, im neutralen Milieu bereits nach einigen Minuten hydrolysiert. Schwach alkalische oder ammo-

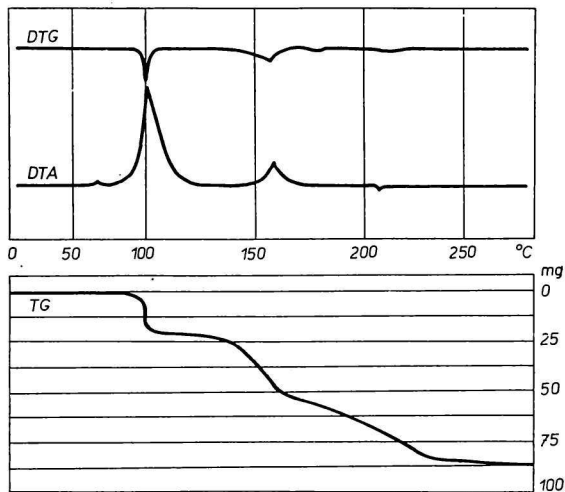


Abb. 2. Thermogramm des Kalium-*N*-methylamidosenats.  
Einwaage 0,3647 g  $\text{KO}_3\text{SeNHCH}_3$  im Gemisch mit  $\text{SiO}_2$  im Verhältnis 1 : 3.

niakalische wäßrige Lösungen von *N*-Methyl- und *N*-Dimethylamidosenaten sind jedoch bei Laboratoriumstemperatur gegen Hydrolyse verhältnismäßig beständig, was zur Identifizierung dieser Salze und zur Kontrolle deren Reinheit mit Hilfe der Papierchromatographie nutzbar gemacht wurde. Unter Anwendung eines ammoniakalischen Lösungsmittels [14] und des früher beschriebenen Arbeitsverfahrens [15] kann man nebeneinander die Ionen  $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $[\text{O}_3\text{Se}-\text{NSeO}_3]^{3-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{O}_3\text{SeNH}_2$ ,  $[\text{O}_3\text{SeNHCH}_3]^-$  und  $[\text{O}_3\text{SeN}(\text{CH}_3)_2]^-$  chromatographisch nachweisen, wobei die Flecken, die zu diesen Ionen gehören, am Chromatogramm in der Richtung vom Start in der angeführten Reihenfolge auftreten.

Die gefundenen  $R_F$ -Werte sind in Tabelle 1 verzeichnet.

Ammonium-*N*-methyl- und -*N*-dimethylamidosenat lösen sich sehr gut in flüssigem Ammoniak, wobei sie durch eine mehrere Tage andauernde Einwirkung dieses Lösungsmittels bei Laboratoriumstemperatur in einem zugeschmolzenen Glasrohr in Ammoniumamidosenat übergehen.

Tabelle 1

Substanz	$R_F$ -Werte	Hergestellt gemäß
$\text{O}_3\text{SeNH}_2$	0,77	[5]
$\text{O}_3\text{SeNHCH}_3^-$	0,87	
$\text{O}_3\text{SeN}(\text{CH}_3)_2^-$	0,91	
$\text{O}_3\text{Se}(\text{NHCH}_3)_2$	0,93	[12]
$\text{O}_2\text{Se}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	0,94	[12]

Diese Reaktion ist reversibel, d. h. durch Einwirkung eines Überschusses flüssigen Methyl-, gegebenenfalls Dimethylamins auf das Ammoniumamidosenat unter analogen Bedingungen kann man die Rückbildung der entsprechenden *N*-substituierten Amidoselenate erreichen.

Durch längeres Kochen der *N*-Methylamido- und *N*-Dimethylamidosenate in wasserfreiem Methanol entstehen Methylselenate; unter dem Einfluß einer erhöhten Temperatur tritt jedoch zugleich auch eine Zersetzung der Ionen  $[\text{O}_3\text{SeNHCH}_3]^-$  und  $[\text{O}_3\text{SeN}(\text{CH}_3)_2]^-$  ein, die vor allem zur Bildung von Selenaten und Seleniten führt.

Sämtliche beschriebenen *N*-Methyl- und *N*-Dimethylamidosenate wurden auf Grund ihrer Ultrarotspektren charakterisiert, deren Absorptionsbanden einzelnen fundamentalen Schwingungen zugeordnet wurden.

Aus den Schwingungsspektren der Salze  $\text{KO}_3\text{SeNH}_2$ ,  $\text{KO}_3\text{SeNHCH}_3$  und  $\text{KO}_3\text{SeN}(\text{CH}_3)_2$  wurde mit Hilfe der Wilsonschen FG-Matrixmethode die Bindungskraftkonstante der Bindung Se—O in den Anionen der angeführten Salze berechnet. Es zeigte sich, daß deren Wert in diesen Anionen in der Reihenfolge  $[\text{O}_3\text{SeNH}_2]^-$ ,  $[\text{O}_3\text{SeNHCH}_3]^-$ ,  $[\text{O}_3\text{SeN}(\text{CH}_3)_2]^-$  ansteigt, obwohl die Elektronegativität der Substituenten in Richtung von  $-\text{NH}_2$  zu  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  sinkt [4]. Diese Feststellung spricht ausdrucksvoll für den zur Geltung gelangenden Einfluß der Wasserstoffbrückenbindungen in den Kristallgittern mit den Anionen  $[\text{O}_3\text{SeNH}_2]^-$  und  $[\text{O}_3\text{SeNHCH}_3]^-$ .

Eine Diskussionsdiskussion der Schwingungsspektren der Amidoselenate und der *N*-substituierten Amidoselenate, sowie die Schlußfolgerungen über die Bindungsverhältnisse in den Anionen dieser Salze und ihre Korrelation mit den Bindungsverhältnissen in den analogen Verbindungen des Schwefels wird Gegenstand einer weiteren Mitteilung sein.

### Literatur

1. Paetzold R., *Z. Chem.* **4**, 321 (1964).
2. Paetzold R., Dostál K., Růžička A., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **347**, 13 (1966).
3. Paetzold R., *Spectrochim. Acta* **24A**, 717 (1968).
4. Pritchard H., Skinner H., *Chem. Rev.* **55**, 745 (1955).
5. Dostál K., Krejčí J., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **296**, 29 (1958).
6. Dostál K., Zbořilová L., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **316**, 335 (1962).
7. Paetzold R., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **323**, 97 (1963).
8. Pagel H. A., Miers J. C., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **10**, 334 (1938).
9. Blanka B., Hudec P., Mošna P., Toužín J., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **28**, 3434 (1963).
10. Parnas J. K., *Z. Anal. Chem.* **114**, 261 (1938).
11. Ephraim F., Gurewitsch M., *Ber.* **43**, 138 (1910).
12. Dostál K., Zbořilová L., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **32**, 2809 (1967).
13. Paulik F., Paulik J., Erdey L., *Z. Anal. Chem.* **160**, 241 (1958).
14. Engelbrecht A., Clementi F., *Monatsh. Chem.* **92**, 555 (1961).
15. Dostál K., Růžička A., Sochorcová M., *Monatsh. Chem.* **101**, 208 (1970).

Übersetzt von K. Ullrich