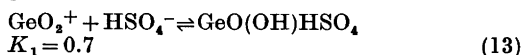


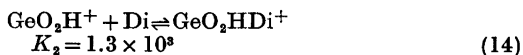
Table 1. The conditional constant for the germanium(IV)-1,1'-dianthrimide complex calculated for different mol concentrations of the hydrogen sulfate ion in concentrated sulfuric acid.

% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	86.4	89.8	93.2	95.8	97.2
C <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub>	11.4	9.4	6.8	4.3	2.8
K <sub>cal</sub>	144	174	221	336	432

(IV)-1,1'-dianthrimide complex are presented. Curves were drawn from the data in Table 1 with  $(C_{\text{H}_2\text{SO}_4})^p$  as ordinate and  $1/K_{\text{cal}}$  as abscissa for  $p=1$  and  $p=2$ . For  $p=1$  the curve is a straight line, for  $p=2$  the line is curved. This shows that one mol of hydrogen sulfate reacts with one mol of germanium dioxide. Using linear least squares analysis the two stability constants were calculated from the intercept on the ordinate axis and the slope of the line. The following reaction may be suggested:



As may be expected the stability constant for the reaction between germanium dioxide and hydrogen sulfate is less than the corresponding constants for arsenic trioxide and selenium dioxide. The 1:1 complex between selenium dioxide and 1,1'-dianthrimide has been studied both in concentrated sulfuric acid and in solid form.<sup>8</sup> This complex did not contain sulfur. The present study indicates a similar reaction for the germanium(IV) complex:



Attempts to isolate the solid germanium(IV)-1,1'-dianthrimide complex failed.

1. Skaar, O. B. and Langmyhr, F. J. *Anal. Chim. Acta* 21 (1959) 370.
2. Langmyhr, F. J. and Norheim, G. *Anal. Chim. Acta* 41 (1968) 341.
3. Lang, R. P. *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 1185.
4. Norheim, G. *Acta Chem. Scand.* 25 (1971) 987.
5. Norheim, G. *Acta Chem. Scand.* 23 (1969) 2808.
6. Gillespie, R. J. and Robinson, E. A. *Can. J. Chem.* 41 (1963) 450.
7. Flowers, R. H., Gillespie, R. J. and Robinson, E. A. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 9 (1959) 155.
8. Langmyhr, F. J. and Myhrstad, J. A. *Anal. Chim. Acta* 35 (1966) 212.

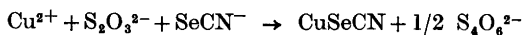
Received October 12, 1973.

## Über Kupferselenocyanate

ERIK SÖDERBÄCK

Chemisches Institut der Universität Uppsala,  
Box 531, S-751 21 Uppsala 1, Schweden

*CuSeCN*. Das CuSeCN ist von V. F. Toropova<sup>1</sup> dargestellt worden und zwar durch Einwirkung von KSeCN in Wasser auf Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Cu<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bevor diese Untersuchung mir bekannt war, hatte ich CuSeCN durch Reaktion von KSeCN mit einer Mischung von CuSO<sub>4</sub> und Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dargestellt. Es bildet sich der Komplex NaCuS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, welcher dann anschliessend mit KSeCN reagiert. Um gute Ausbeuten zu erhalten, ist es notwendig, dass bei Reaktionsende kein Thiosulfat übrig ist. Es wurde deshalb das CuSO<sub>4</sub> mit nur einem Mol Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> versetzt. Die Bruttoreaktion ist:



Das CuSeCN wurde in etwa quantitativer Ausbeute erhalten und war von gräulich weisser Farbe. Es ist dem CuSCN äusserlich sehr ähnlich und wie dieses sehr schwerlöslich in Wasser. Es kann mit diesem ohne Selenabscheidung zum Kochen erhitzt werden. Wie von Toropova beobachtet, löst sich CuSeCN in konzentrierten wässrigen Lösungen von KSeCN. Die Lösungen sind nicht stabil, sondern scheiden bald rotes Selen aus. Die Lösungen in KSCN sind jedoch, wie ich gefunden habe, stabiler.

*Cu(SeCN)<sub>2</sub>*. Eine sehr alte Untersuchung über Cu(SeCN)<sub>2</sub> geht auf Sir William Crookes<sup>2</sup> zurück.\* Mischt man eine Cu<sup>2+</sup>-Lösung mit einer Lösung von KSeCN, entsteht nach diesem Autor zunächst ein brauner Niederschlag von Cu(SeCN)<sub>2</sub>, der bald in schwarzes CuSe übergeht. Analytische Belege fehlen. Bei Wiederholen des Versuches von Crookes wurde eine Lösung von Cu<sup>2+</sup>-Nitrat in Wasser zu einer solchen von KSeCN in äquivalenter Mengen getropft. Jeder Tropfen erzeugte einen hellbraunen Niederschlag, der sich beim Umschütteln mit der Mutterlange in einen ziegelroten verwandelte. Allmählich wurde die Farbe dunkler und war bei Reaktionsende dunkelbraun. Beim Stehen unter gelegentlichem Umschütteln wurde die Farbe schwarz. Nach etwa 12 Stunden Stehens in der Kälte wurde der feinkristalline Niederschlag abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Sowohl qualitative wie quantitative Analysen zeigten, dass das schwarze Produkt nicht aus CuSe, sondern aus Cu(SeCN)<sub>2</sub> bestand. Das Salz ist in Wasser schwerlöslich und geht bei der Behandlung mit wässrigem Chlor oder Brom glatt in Lösung,

\* Später ausgeführte Versuche von Bergstrom<sup>3</sup> und von Watkins und Schütt<sup>4</sup> führten zu nicht einheitlichen Produkten.

wobei sich reichlich Halogenecyan entwickelt und das Selen in  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  oder  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  überführt wird. Diese Reaktion wurde zur quantitativen Bestimmung von Cu und Se verwendet. Wenn man beim obigen Versuch  $\text{KSeCN}$  in grösserem Überschuss, etwa dem Doppelten der äquivalenten Menge verwendet, bleibt die rote Farbe des Niederschlags bis zum Reaktionsende bestehen. Die rote Substanz wurde isoliert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Analysen zeigten, dass hier ein Komplexsalz  $\text{KCu}(\text{SeCN})_3$  vorlag. Mit  $\text{Cu}^{2+}$ -Salzen in Wasser behandelt, geht es in  $\text{Cu}(\text{SeCN})_2$  über. Bei Verwendung von  $\text{CuSO}_4$  in etwa 5 %-igem Überschuss wurde eine praktisch quantitative Ausbeute an  $\text{Cu}(\text{SeCN})_2$  erhalten, und die durch  $\text{H}_2\text{S}$  vom Cu-Überschuss befreite Mutterlauge gab beim Einengen einen Rückstand, der als  $\text{K}_2\text{SO}_4$  identifiziert wurde. Die Reaktion von  $\text{KCu}(\text{SeCN})_3$  mit  $\text{Cu}^{2+}$ -Salzen erklärt den Farbwechsel des Niederschlags bei Zutropfen von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  zu  $\text{KSeCN}$ . In ähnlicher Weise konnte aus  $\text{RbSeCN}$  und  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  das analoge Rubidiumsals dargestellt werden. Wenn bei der Reaktion von  $\text{Cu}^{2+}$ -Salz mit  $\text{SeCN}^-$  im Überschuss statt  $\text{KSeCN}$   $\text{NaSeCN}$  verwendet wird, ist auch dann der zunächst gebildete Niederschlag rot, allmählich wird aber die Farbe dunkler und ist bei Reaktionsende schwarz. Die Stabilität des Na-Komplexes ist offenbar geringer als die des K-Salzes.

*Experimentelles.* Das für die Synthesen gebrauchte  $\text{KSeCN}$  wurde nach der üblichen Methode aus Selenpulver und  $\text{KCN}$  dargestellt, die Wasserlösung auf dem Wasserbade eingetrocknet, der Rückstand in absolutem Äthanol aufgenommen und daraus umkristallisiert. Das  $\text{NaSeCN}$  wurde aus reinstem  $\text{NaCN}$  und Se in abs. Äthanol bereitet und aus der Lösung isoliert. Das Präparat reagierte alkalisch und löste sich nicht klar in Aceton und wurde deshalb aus diesem Lösungsmittel umgelöst.

*Darstellung von  $\text{CuSeCN}$ .* 5,0 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  wurden in 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und mit 5,0 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  versetzt. Die grüne Lösung wurde mit Eis gekühlt und mit einer Lösung von 1,94 g  $\text{KSeCN}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  in kleinen Portionen gemischt. Es entstand zunächst ein blauschwarzer Niederschlag, der beim Rühren weiss wurde. Das Gemisch blieb unter Eiskühlung etwa 20 Minuten stehen, wonach auf einem Glasfilter abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute 2,43 g, gleich der theoretischen. Zur Analyse wurde mit  $\text{Na}_2\text{S}$  in Wasser umgesetzt, der Niederschlag von  $\text{Cu}_2\text{S}$  nach zweitägigem Stehen abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und in Vakuum getrocknet. Gef. Cu 37,67 %. Ber. für  $\text{CuSeCN}$  37,66 %.

*Darstellung von  $\text{Cu}(\text{SeCN})_2$ .* Zu einer Lösung von 4,32 g  $\text{KSeCN}$  in 25 ml  $\text{H}_2\text{O}$  wurde eine

Lösung von 3,72 (theor. 3,62) g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  getropft. Nach etwa 12-stündigem Stehen in der Kälte wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und in Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Ausbeute 3,70 g (theoretisch 4,10) Zur Analyse wurde mit Brom in Wasser behandelt, die Lösung im schwachen Vakuum über konz. Natronlauge bis zum Verschwinden von  $\text{Br}_2$  und  $\text{BrCN}$  aufbewahrt. Aus der verdünnten grünen Lösung wurde Cu als  $\text{CuO}$  ausgefällt und als solches gewogen. Gef. Cu 23,82 %. Ber. für  $\text{Cu}(\text{SeCN})_2$  23,24 %. Die Mutterlauge des  $\text{CuO}$  wurde mit konz.  $\text{HCl}$  angesäuert, mit  $\text{SO}_2$ -Wasser versetzt und nach tagelangem Stehen bei Zimmertemperatur auf dem Wasserbade erhitzt. Das schwarze Selen wurde isoliert, gewaschen, getrocknet und gewogen. Gef. Se 58,01 %. Ber. für  $\text{Cu}(\text{SeCN})_2$  57,73 %. Das Salz wurde auch aus  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NaSeCN}$  in entsprechenden Proportionen und Konzentrationen dargestellt. Gef. Cu 23,74 %, Se 57,62 %.

*Darstellung von  $\text{KCu}(\text{SeCN})_3$ .* 3,62 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  wurden unter Eiskühlung zu einer ebenfalls gekühlten Lösung von 8,64 g  $\text{KSeCN}$  in 25 ml  $\text{H}_2\text{O}$  getropft. Das Reaktionsgemisch blieb unter Eiskühlung etwa 30 Minuten stehen, worauf der Niederschlag abfiltriert, mit eiskaltem Wasser gewaschen und in Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet wurde. Ausbeute 5,03 g (theoretisch 6,26 g). Das Präparat färbt sich beim Trocknen oberflächlich gräulich, die rote Farbe kommt beim Anfeuchten mit Wasser zurück, namentlich, wenn dieses eine Spur von  $\text{Br}_2$  oder  $\text{Cl}_2$  enthält. Die Cu- und Se-Analysen wurden wie beim  $\text{Cu}(\text{SeCN})_2$  ausgeführt. Gef. Cu 15,36; 14,82; Se 57,63. Ber. für  $\text{KCu}(\text{SeCN})_3$ : Cu 15,22; Se 56,72.

1. Toropova, V. F. *Zh. Neorgan. Khim.* 1 (1956) 243.
2. Crookes, W. *J. Chem. Soc.* 4 (1852) 12.
3. Bergstrom, F. W. *J. Amer. Chem. Soc.* 48 (1926) 2319.
4. Watkins, G. und Schütt, R. *Inorg. Syn.* 2 (1941) 188.

Eingegangen am 28. November 1973.