

Redox-Reaktionen einiger Kupfer(II)-Komplexe mit Thioharnstoff

J. KOVÁČOVÁ, E. HORVÁTH und J. GAŽO

Institut für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule, Bratislava 1

Eingegangen am 22. April 1968

Es wurden die Redox-Reaktionen von Chlorokupfer(II)-Komplexen mit Thioharnstoff in nichtwäßrigen Lösungen untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß Thioharnstoff an das Zentralatom Cu(II) über das Schwefelatom gebunden ist. Es entsteht ein kinetisch wenig stabiler Kupfer(II)-Komplex mit dem Schwefelliganden in der heterogenen Koordinationssphäre. Die Zusammensetzung der inneren Koordinationssphäre schafft die Bedingungen für die Substitution weiterer Liganden oder für einen innerkomplexen Redox-Vorgang. Es wird einer der Liganden in der inneren Sphäre unter gleichzeitiger Reduktion des Zentralatoms oxydiert. Der Charakter der Endprodukte weist auf die Entstehung von Radikalen hin.

The oxidation-reduction reactions of chlorocopper(II) complexes with thiourea in non-aqueous solutions were investigated. It has been found that thiourea is linked to the central Cu(II) atom through the sulphur atom. Thus, a kinetically rather labile copper(II) complex with sulphur ligand in the heterogeneous coordination sphere is formed. Owing to the composition of the inner coordination sphere, the substitution of further ligands or the oxidation-reduction process in the inner sphere of the complex can take place. One of the ligands in the inner coordination sphere is oxidated under simultaneous reduction of the central atom. The end products are indicative of the formation of radicals.

Das Bestreben, die Erkenntnisse über den Mechanismus der Substitutionsreaktionen von Platin(II)-Komplexen vom Gesichtspunkt der Vorstellungen über den *trans*-Effekt mit analogen Reaktionen von Komplexen anderer Zentralatome zu konfrontieren, führte zu dem Versuch, die Gültigkeit der *Kurnakov*-Regel bei Komplexverbindungen des Cu(II) zu überprüfen. In der Arbeit [1] wurde die Reaktion der Chlorokupfer(II)-Ionen mit Thioharnstoff in nichtwäßrigen Lösungen verfolgt. Aus der Chemie der Platin(II)-Komplexe ist über Thioharnstoff bekannt, daß er *trans*-aktiv ist. Der Verlauf der Reaktion der Chlorokupfer(II)- und der Chloroplatin(II)-Ionen mit Thioharnstoff war nicht analog. Zum Unterschied von den Chloroplatin(II)-Ionen folgte nach der Substitutionsreaktion ein Redox-Vorgang, Cu(II) wurde zu Cu(I) reduziert und unter bestimmten Bedingungen entwich aus dem System Chlor. Es wurde angenommen [1–3], daß durch den Eintritt von Thioharnstoff ein Kupfer(II)-Komplex mit einer heterogenen inneren Sphäre entsteht, auf welche Thioharnstoff in der Weise einwirkt, daß der Chloroligand zu Lasten der Reduktion von Cu(II) zu Cu(I) oxydiert wird.

Ziel unserer Arbeit ist es, experimentell einige Annahmen aus [1] zu überprüfen, Erkenntnisse über die Substitutionsreaktionen als einer primären Interaktion des

Cu(II)-Komplexions mit der organischen Schwefelverbindung zu gewinnen und die Erkenntnisse über den Verlauf der innerkomplexen Redox-Vorgänge als Folge des gegenseitigen Einflusses der Bestandteile der inneren heterogenen Koordinationssphäre des Zentralatoms Cu(II) zu erweitern. Das Grundvorhaben dieser Arbeit ist jedoch ein breiteres. Sie soll zur Lösung der angeführten Problematik auch bei Komplexen anderer Zentralatome beitragen. Die Folgerungen von Redox-Reaktionen in Acetonlösungen von Chlorokupfer(II)-Komplexen durch Einwirkung von Thioharnstoff werden in der vorliegenden Arbeit vor allem auf chemischem Wege untersucht.

Experimenteller Teil

Aceton wurde in p. a. Reinheit ohne vorhergehende Behandlung verwendet. In jenen Versuchen, in denen man den Einfluß von Wasser auf die Menge der isolierten Produkte verfolgt hat, wurde Aceton mit Kaliumpermanganat gereinigt, destilliert, mit wasserfreiem Calciumchlorid getrocknet und rektifiziert [4]. Wasserfreies Kupfer(II)-chlorid und Lithiumchlorid wurden durch Dehydratation deren Hydrate mit p. a. Reinheit in einer Chlorwasserstoffatmosphäre hergestellt [5]. Der Kupfergehalt im wasserfreien Kupfer(II)-chlorid wurde elektrolytisch bestimmt, die Chloride potentiometrisch. Thioharnstoff wurde in p. a. Reinheit verwendet. Für spektralphotometrische Messungen wurde dieser aus einem reinen Präparat erhalten. Die Reinigung erfolgt nach [4]. Die Reinheit des erhaltenen Thioharnstoffs wurde auf der Grundlage des Schwefelgehalts jodometrisch nach der *Škramovský*-Methode [6, 20] oder gravimetrisch [7] überprüft.

Die Produkte der Redox-Reaktionen wurden mit Hilfe der gebräuchlichen analytischen Verfahren analysiert (elektrolytisch, jodometrisch, potentiometrisch, gravimetrisch). Einige Thioharnstoff enthaltende Proben wurden mineralisiert. Nitrate wurden mit Nitron bestimmt [8]. Chlor oberhalb der Systeme wurde durch das in [1] angeführte Verfahren nachgewiesen.

A. System $\text{CuCl}_2\text{—LiCl—Aceton—Thioharnstoff}$

Für die quantitative Untersuchung der Redox-Veränderungen, die durch den Eintritt von Thioharnstoff in die innere Koordinationssphäre der Chlorokupfer(II)-Komplexe hervorgerufen werden, ist man von einem solchen System ausgegangen, das relativ stabil war und in dem es wenigstens im Verlauf eines kürzeren Zeitintervalles nur zu vernachlässigbaren Konzentrationsveränderungen des Cu(II) infolge der spontanen Redox-Veränderungen gekommen war. Aus diesen Gründen bestand im System $\text{CuCl}_2\text{—LiCl—Aceton}$ ein Verhältnis von $[\text{Cl}^-] : [\text{Cu}^{II}] \doteq 5,5 : 1$ [9]. Die bestimmte Konzentration des Kupfers in der nach [1] bereiteten Lösung wurde der Konzentration der Chlorokupfer(II)-Ionen mit einer homogenen Koordinationssphäre identisch gestellt.

Das System mit dem Verhältnis der Bestandteile $[\text{Cl}^-] : [\text{Cu}^{II}] \doteq 5,5 : 1$ (in Aceton), in welchem überwiegend $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ -Ionen [9] anwesend sind, reagiert mit einer Acetonlösung von Thioharnstoff unter einer ausdrucksvollen Veränderung der Färbung. Die ursprüngliche orangefarbene Färbung der Lösung des Chlorokupfer(II)-Komplexes verändert sich nach Zugabe der Thioharnstofflösung in eine dunkelrotviolette. Die Intensität der rotvioletten Färbung sinkt sehr rasch ab und die Lösung wird trüb. Nach Erreichen des Verhältnisses $[\text{Cu}^{II}] : [\text{tu}] = 1 : 1$ entfärbt sich die Lösung. Der ausgeschiedene weiße Niederschlag wurde nach dem Abfiltrieren und mehrmaligem Durchwaschen mit Aceton bei 35–40°C getrocknet [1]. Gemäß der Elementaranalyse [1] handelt es sich um einen

Stoff der stöchiometrischen Zusammensetzung $[\text{CH}_4\text{ClN}_2\text{S}]_x$. Eine solche stöchiometrische Formel kann das Hydrochlorid des Thioharnstoffs ($x = 1$) [10] oder das Chlorid des Bis(diaminomethyl)disulfids ($x = 2$)* [11] aufweisen.

Der genannte Stoff wurde durch einen Vergleich dessen Absorptionsspektrums im ultraroten Bereich (Abb. 1) mit den Spektren des Thioharnstoffs, des Hydrochlorids des Thioharnstoffs und des synthetisch hergestellten Chlorids des Bis(diaminomethyl)disulfids [11, 12] sowie durch Bestimmung dessen Molekulargewichts identifiziert.

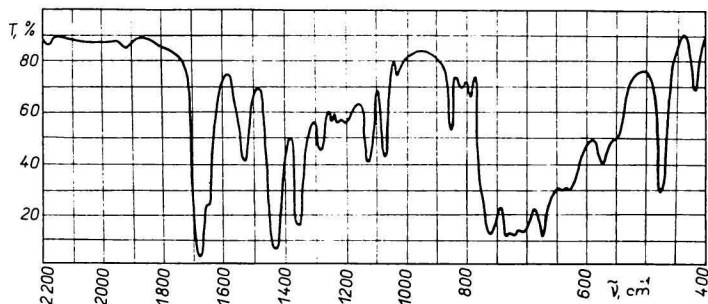


Abb. 1. Ultraschwarzabsorptionsspektrum des Chlorids des Bis(diaminomethyl)disulfids, das aus dem System $\text{CuCl}_2\text{—LiCl—Aceton—Thioharnstoff}$ isoliert wurde. Die Probe wurde durch Pressen mit KBr hergestellt. Die Messung erfolgte auf dem Gerät Zeiss UR-10.

Die Bindung S—S hat eine Absorptionsbande im Bereich $550\text{—}450\text{ cm}^{-1}$ [13]. Im Ultraschwarzabsorptionsspektrum des $[\text{tu—tu}]\text{Cl}_2$ zeigt sich eine scharfe und intensive Bande bei 475 cm^{-1} . Im Bereich $700\text{—}800\text{ cm}^{-1}$ erscheinen vier Banden mit den Lagen der Maxima $720, 740, 760$ und 790 cm^{-1} . Sehr charakteristisch ist die Änderung der Absorptionsbande des Thioharnstoffs mit dem Maximum bei 1083 cm^{-1} [14]. Im Ultraschwarzabsorptionsspektrum des $[\text{tu—tu}]\text{Cl}_2$ spaltet sich diese Bande in zwei Banden. Die ursprüngliche Bande verschiebt sich in Richtung zu höheren Frequenzen mit der Lage des Maximums bei 1110 cm^{-1} mit herabgesetzter Intensität und es erscheint eine neue Bande von größerer Intensität mit dem Absorptionsmaximum bei 1060 cm^{-1} . Da die Absorptionsbande bei 1083 cm^{-1} im Thioharnstoff insbesondere durch die Deformationsschwingung der N—C—N-Gruppe hervorgerufen wird, so verursacht die Vergrößerung des Doppelcharakters der C—N-Bindungen eine Verschiebung der Lage der Bande zu höheren Frequenzen. Eine analoge Verschiebung wird auch dann wahrgenommen, sobald Thioharnstoff als Ligand über den Schwefel koordiniert ist. Auch in diesem Falle verschiebt sich das Maximum der Absorptionsbande in die Lage bei etwa 1100 cm^{-1} [14].

Das Molekulargewicht des aus dem System $\text{CuCl}_2\text{—LiCl—Aceton—Thioharnstoff}$ isolierten Stoffs wurde mittels der kryoskopischen Methode bestimmt, u. zw. durch den Vergleich dessen beobachteten Molekulargewichts mit dem Molekulargewicht des synthetisch hergestellten $[\text{tu—tu}]\text{Cl}_2$. Die Proben wurden in Wasser gelöst, da $[\text{tu—tu}]\text{Cl}_2$ in jenen Lösungsmitteln, die für die kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichts vorteilhafter wären, unlöslich ist. Es wurde der Wert des Molekulargewichts mit $227,80$

* Das Ion $[(\text{NH}_2)_2\text{CS—SC}(\text{NH}_2)_2]^{2+}$ wird mit der Abkürzung $[\text{tu—tu}]^{2+}$ bezeichnet.

ermittelt. Die Summe der Atomgewichte im Molekül des $[tu-tu]Cl_2$ beträgt 223,15, demnach ist also das ermittelte Molekulargewicht um 2,1% höher, was im Genauigkeitsbereich der angewandten Methode ($\pm 5\%$) liegt.

Einige physikalischen und chemischen Eigenschaften des $[tu-tu]Cl_2$ werden in den Arbeiten [11, 12, 15] beschrieben und sind mit den auch bei dem isolierten Stoff gefundenen identisch. Außer den schon bekannten Stoffen oxydiert es im neutralen Milieu Jodide zu Jod, Fe(II) zu Fe(III), einige Mercaptane zu Disulfiden. Durch Jod wird es im alkalischen Milieu bis zum Sulfat oxydiert. Es ist auch in Methanol sehr gut löslich, weniger in Äthanol und nahezu unlöslich in Äther und Aceton. Die wäßrige Lösung von $[tu-tu]Cl_2$ weist eine schwach saure Reaktion auf. Mit Wismut(III)-nitrat gibt es zum Unterschied von Thioharnstoff eine weiße Trübung und keine gelbe Färbung.

Die aus dem System $CuCl_2-LiCl-Aceton$ -Thioharnstoff isolierte Menge an $[tu-tu]Cl_2$ ist nicht vom Verhältnis $[Cu^{II}]:[tu]$ abhängig, wenn dieses kleiner als 1:1 ist. So beträgt z. B. im Falle $[Cl^-]:[Cu^{II}] \doteq 5,5:1$ ($c_{Cu(II)} = 0,277$ M) bei den Verhältnissen $[Cu^{II}]:[tu] = 1:1, 1:2, 1:3$ die Ausbeute an $[tu-tu]Cl_2$ im Durchschnitt 99,33%.

Wasser wirkt auf die optischen Eigenschaften des Chlorokupfer(II)-Komplexes in Aceton nicht ausgeprägter ein, falls es in einer Menge von weniger als 0,75 Vol.% vorhanden ist [16, 17]. Ein solcher Wassergehalt im Aceton übt ebenfalls im gegebenen System auf die Löslichkeit des $[tu-tu]Cl_2$ keinen Einfluß aus. So beträgt die Ausbeute an $[tu-tu]Cl_2$ z. B. im Falle von $[Cl^-]:[Cu^{II}] \doteq 5,5:1$, $[tu]:[Cu^{II}] = 3:1$ ($c_{Cu(II)} = 0,0485$ M, $c_{tu} = 0,1$ M) bei den Verhältnissen $[Cu^{II}]:[H_2O] = 1:1, 1:2, 1:3$ im Durchschnitt 99,80%.

Die Ausbeute an $[tu-tu]Cl_2$ nähert sich dem theoretischen Wert nur dann, wenn der Chlorokupfer(II)-Komplex in Aceton frisch hergestellt wird. Auch die Systeme $CuCl_2-LiCl-Aceton$ mit dem Verhältnis $[Cl^-]:[Cu^{II}] \doteq 5,5:1$ unterliegen, wenn auch

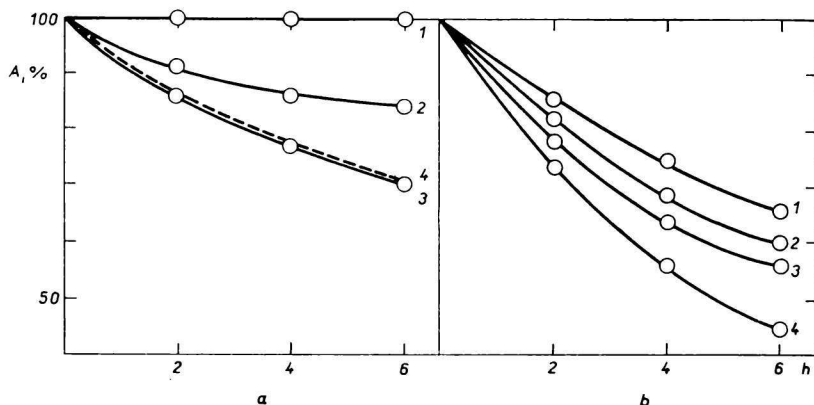


Abb. 2. Änderung der Absorbanz in Abhängigkeit von der Zeit bei folgenden Systemen: 1. $CuCl_2-LiCl-Aceton$, $[Cl^-]:[Cu^{II}] \doteq 5,5:1$; 2. $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O-LiCl-Aceton$, $[Cl^-]:[Cu^{II}] \doteq 5,5:1$; 3. $CuCl_2-Aceton$; 4. $CuCl_2 \cdot 2H_2O-Aceton$. Lösungen im Dunkeln (a) und am Licht (b) gehalten. $c_{Cu(II)} = 0,05$ M, $\lambda = 475$ nm, der Wert A, sofort nach der Herstellung der Lösung gemessen, wurde als 100% betrachtet. Gemessen in einer 1 mm Küvette.

mit einer geringeren Geschwindigkeit, dennoch Redox-Veränderungen [2, 3]. Gleichzeitig mit dem Sinken der Absorbanz des Systems im Laufe der Zeit sollte sich die Konzentration des Cu(II) erniedrigen (Abb. 2b, Kurve 1) und die Ausbeute an $[tu-tu]Cl_2$ sollte abhängig sein von dem im System noch vorhandenen Cu(II).

Tabelle 1

Untersuchung des Einflusses des Tageslichts auf die spontanen Redox-Veränderungen im System $CuCl_2-LiCl-Aceton$.

$c_{Cu(II)}$	Menge $[tu-tu]Cl_2$ (g)		Ausbeute (%)	$[tu-tu]Cl_2$ ausgefällt
	theoretische	isolierte		
A	0,0624	0,1393	99,40	aus frisch zubereiteter Lösung
B	0,0550	0,1225	98,05	aus Lösung A nach 9 Tagen Lichteinwirkung
C	0,0550	0,1225	98,75	aus Lösung A nach weiteren 8 Tagen im Dunkeln

$[Cu^{II}]:[tu] = 1:4$; $[Cl^-]:[Cu^{II}] \doteq 5,5:1$.

Volumen der Lösung des Chlorokupfer(II)-Komplexes 20 ml.

In der Lösung A (Tabelle 1), in der die ursprüngliche Cu(II)-Konzentration 0,0624 m war und die für eine Dauer von 9 Tagen der Wirkung des Tageslichts ausgesetzt wurde, konnte ein Sinken der Cu(II)-Konzentration auf 0,055 m festgestellt werden. Nach der Reaktion mit Thioharnstoff schied sich aus ihr 98,05% der theoretisch vorausgesetzten Menge an $[tu-tu]Cl_2$ aus, u. zw. in bezug auf die 0,055 m Cu(II)-Konzentration. Die Abnahme der Cu(II)-Konzentration nach dem 9-tägigem Stehenlassen am Licht beträgt 11,80%, der Rückgang der Menge an ausgeschiedenem $[tu-tu]Cl_2$ beträgt 13,80%. Die Lösung wurde weitere 8 Tage stehengelassen, aber im Dunkeln. Die Cu(II)-Konzentration erniedrigte sich nicht meßbar und die Ausbeute an $[tu-tu]Cl_2$ betrug 98,75%, wie aus Tabelle 1, Zeile C zu ersehen ist. Das Sinken der Absorbanz im System $CuCl_2-LiCl-Aceton$ ist die Folge der Reduktion des Cu(II) zu Cu(I), wofür gerade die festgestellte Menge des entstandenen $[tu-tu]Cl_2$ den Beweis darstellt. Gleichzeitig mit der Oxydation des Thioharnstoffs reduziert sich Cu(II) zu Cu(I). Dieser Vorgang kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden



Das Reaktionsgleichgewicht wird bereits nach Zugabe eines Äquivalents von Thioharnstoff, zufolge der geringfügigen Löslichkeit des $[tu-tu]Cl_2$ in Aceton, völlig auf die rechte Seite zu verschoben. Bei einem Verhältnis $[Cl^-]:[Cu^{II}] \doteq 5,5:1$ im System besteht ein Überschuß freier Cl^- -Ionen, so daß Bedingungen für die Bildung von Chlorokupfer(II)-Komplexen mit einer höheren Anzahl koordinierter Chloroliganden vorhanden sind.

Die Komplexverbindung $Li_2[CuCl_3]$ ist in Aceton und Wasser löslich. Bei Verhältnissen $[Cu^{II}]:[tu] < 1:1$ bilden sich Chlorothioureakupfer(I)-Komplexe, die in Aceton löslich

sind und deren Zusammensetzung man durch die Formel* $[\text{CuCl}_x\text{tu}_y\text{Ls}_z]^{(+1-x)}$ ausdrücken kann. Diese auch aus der Literatur bekannten Stoffe [18, 19] wurden durch die chemische Analyse identifiziert. Die festgestellte Zusammensetzung liegt sehr nahe zur theoretischen.

B. System $\text{CuCl}_2(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ —Aceton—Thioharnstoff

Der Verlauf der Reaktionen in den beiden Systemen ist analog der Reaktion im System CuCl_2 — LiCl —Aceton—Thioharnstoff, aber bei einem Verhältnis von $[\text{Cu}^{\text{II}}] : [\text{tu}] = 1 : 2$ enthält der Niederschlag $[\text{tu}-\text{tu}]\text{Cl}_2$ und $\{\text{CuCl tu } \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}\}$ im molaren Verhältnis 1 : 2. Bei einem Verhältnis $[\text{Cu}^{\text{II}}] : [\text{tu}] < 1 : 2$ wird der Thioharnstoff für die Bildung der Komplexionen des Typs $[\text{CuCl}_x\text{tu}_y\text{Ls}_z]^{(+1-x)}$ verbraucht. Nach Erreichung des Verhältnisses $[\text{Cu}^{\text{II}}] : [\text{tu}] = 1 : 4$ enthält der Niederschlag lediglich $[\text{tu}-\text{tu}]\text{Cl}_2$.

Die Gewichtsmengen der isolierten Produkte der Reaktionen des Kupfer(II)-chlorids mit Thioharnstoff in Aceton bei verschiedenen Verhältnissen von $[\text{Cu}^{\text{II}}] : [\text{tu}]$ werden in Tabelle 2 angegeben. Bei einem Verhältnis von $[\text{Cu}^{\text{II}}] : [\text{tu}] = 1 : 2$ scheidet sich ein analytisch schwierig zu verarbeitender Niederschlag aus, weshalb es aus praktischen Gründen zweckmäßig ist, einen mäßigen Überschuß an Thioharnstoff zu verwenden. Im Überschuß von Thioharnstoff bildet sich jedoch auch das in Aceton lösliche $[\text{Cu}(\text{tu})_3]\text{Cl}$. Geht man von der Annahme aus, daß bei einem Verhältnis von $[\text{Cu}^{\text{II}}] : [\text{tu}] = 1 : 2$ der Niederschlag in bezug auf $\text{Cu}(\text{II})$ eine äquivalente Menge von $[\text{tu}-\text{tu}]\text{Cl}_2$ und $\{\text{CuCl tu } \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}\}$ enthält, dann wäre dessen theoretische Zusammensetzung bei einem Verhältnis von $[[\text{tu}-\text{tu}]\text{Cl}_2] : [\text{CuCl tu } \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}] = \frac{1}{2} : 1$ die folgende: 21,73% S, 21,18% Cu und 24,01% Cl. Die festgestellte Zusammensetzung beträgt: 21,60% S, 21,30% Cu und 23,96% Cl. Die Verbindungen wurden in einfacher Weise auf Grund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit in Wasser getrennt. Das Filtrat enthielt $[\text{tu}-\text{tu}]\text{Cl}_2$ in praktisch äquivalenter Menge in bezug auf das vorhandene $\text{Cu}(\text{II})$ im System. Der abgetrennte unlösliche

Tabelle 2

Ausbeute des Gemisches von $[\text{tu}-\text{tu}]\text{Cl}_2$ und $\{\text{CuCl tu } \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}\}$, isoliert aus Systemen:

I. CuCl_2 —Aceton—Thioharnstoff; II. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —Aceton—Thioharnstoff

$[\text{Cu}^{\text{II}}] : [\text{tu}]$	Ausbeute des Gemisches (%)	Theoretischer Gehalt an $[\text{tu}-\text{tu}]\text{Cl}_2$ im Gemisch (%)	Gewichtsabnahme nach dem Durchwaschen mit Wasser (%)	$\Delta\%$	
I	1 : 2	97,77	38,62	39,50	+0,88
	1 : 3	—	69,32	70,47	+1,15
	1 : 4	98,75	100,00	100,00	—
II	1 : 2	99,33	38,10	38,10	—
	1 : 3	—	74,71	75,81	+1,10
	1 : 4	98,91	100,00	100,00	—

System I: $c_{\text{Cu}(\text{II})} = 0,05 \text{ M}$, System II: $c_{\text{Cu}(\text{II})} = 0,0481 \text{ M}$; Volumen der Lösung von Kupfer(II)-chlorid 10 ml.

* Ls ist das Molekül des Lösungsmittels (solvent) als Ligand.

Anteil war identisch mit der Verbindung $\{\text{CuCl tu } \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}\}$ ($M = 184,13$), berechnet: 17,85% S, 19,25% Cl, 34,50% Cu; gefunden: 17,77% S, 19,20% Cl, 34,51% Cu. Der Gehalt an Thioharnstoff wurde auf Grund der ermittelten Menge an Schwefel berechnet, Wasser wurde hinzugezählt. Die übrigen Bestandteile wurden mittels gebräuchlicher analytischer Methoden bestimmt. Die gleichen Ergebnisse wurden auch durch die Analyse der Produkte der Redox-Vorgänge des Systems $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Aceton} - \text{Thioharnstoff}$ (Tabelle 2, System II) erhalten.

Die Gewichtsmengen des $[\text{tu}-\text{tu}]\text{Cl}_2$, das aus den Systemen $\text{CuCl}_2 - \text{LiCl} - \text{Aceton} - \text{Thioharnstoff}$, $\text{CuCl}_2 - \text{Aceton} - \text{Thioharnstoff}$ und $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Aceton} - \text{Thioharnstoff}$ in Abhängigkeit von der Cu(II)-Konzentration isoliert wurde, geben die Diagramme in Abb. 3 an.

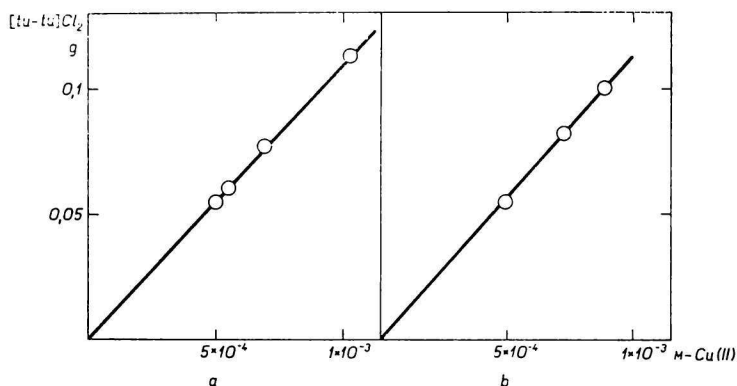


Abb. 3. Gewichtsmenge des entstandenen $[\text{tu}-\text{tu}]\text{Cl}_2$ in Abhängigkeit von der Konzentration des Cu(II) im: a) System $\text{CuCl}_2 - \text{LiCl} - \text{Aceton} - \text{Thioharnstoff}$, $[\text{Cl}^-] : [\text{Cu}^{II}] \doteq \doteq 5,5 : 1$; b) System $\text{CuCl}_2 (\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) - \text{Aceton} - \text{Thioharnstoff}$, $[\text{Cl}^-] : [\text{Cu}^{II}] = 2 : 1$.

C. System $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{LiCl} - \text{Aceton} - \text{Thioharnstoff}$

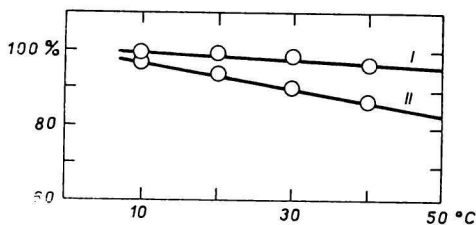
Spektralphotometrische Messungen zeigten [16, 21], daß die in den Abschnitten A, B und C angeführten Systeme bei den gleichen Verhältnissen von $[\text{Cl}^-] : [\text{Cu}^{II}]$ und bei gleichen Cu(II)-Konzentrationen nicht in demselben Ausmaß stabil sind. Die unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der Systeme CuCl_2 , resp. $(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) - \text{LiCl} - \text{Aceton}$ und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{LiCl} - \text{Aceton}$ kommen dann deutlich zum Ausdruck, wenn in der inneren Sphäre, sei es in der homogenen oder heterogenen, ein oder mehrere Liganden durch einen Substituenten mit ausgeprägten Reduktionseigenschaften ersetzt werden, z. B. durch Thioharnstoff.

Nach der Zugabe der Acetonlösung des Thioharnstoffs in das System $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{LiCl} - \text{Aceton}$ wurde oberhalb des Systems freies Chlor nachgewiesen. Auch oberhalb anderer analoger Systeme, in denen die Nitratgruppe anwesend war, wurde Chlor nachgewiesen [1]. Sämtliche Versuche, die darauf abzielten, freies Chlor oberhalb jener Systeme nachzuweisen, in denen keine Nitratgruppe vorhanden war, verliefen erfolglos. Durch das Entweichen von Chlor aus dem System verringert sich die Ausbeute an $[\text{tu}-\text{tu}]\text{Cl}_2$. Die Menge des entstandenen und des entwichenen Chlors ist allerdings nicht identisch, da Chlor im Aceton-Milieu auch Thioharnstoff zu $[\text{tu}-\text{tu}]\text{Cl}_2$ oxydiert.

Das Verhältnis der Menge des entwichenen Chlors zur Ausbeute an $[tu-tu]Cl_2$ ist von der Temperatur abhängig. Zu diesem Zweck wurden die Ausbeuten an $[tu-tu]Cl_2$ verglichen, die bei gleicher Temperatur aus den Systemen $CuCl_2 \cdot 2H_2O - LiCl - Aceton - Thioharnstoff$ (*I*) und $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O - LiCl - Aceton - Thioharnstoff$ (*II*) erhalten wurden. Im System *I* wurde das Dihydrat des Kupfer(II)-chlorids deshalb verwendet, damit die in den beiden Systemen vorhandene Wassermenge annähernd die gleiche ist (im System *II* ist etwa um 0,018 g Wasser mehr enthalten). Die Ausbeute an $[tu-tu]Cl_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur wird graphisch in Abb. 4 veranschaulicht. Die Kurve *I* nimmt einen annähernd geradlinigen Verlauf und liegt beinahe parallel zur x -Achse. Die Genauigkeit der Bestimmung bei 40°C wird in Anbetracht der großen Flüchtigkeit des Acetons bei dieser Temperatur verringert. Die Ausbeute an $[tu-tu]Cl_2$, das aus dem System *II* isoliert wird, sinkt im angeführten Intervall mit steigender Temperatur beiläufig linear (Kurve *II*).

Abb. 4. Gewichtsmengen des entstandenen $[tu-tu]Cl_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

I. System $CuCl_2 \cdot 2H_2O - LiCl - Aceton - Thioharnstoff$; *II.* System $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O - LiCl - Aceton - Thioharnstoff$.

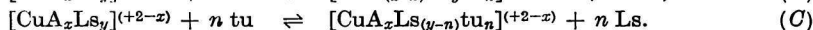
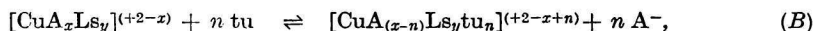


Der Verlauf der Kurve in Abb. 4 bringt lediglich empirische Erkenntnisse zum Ausdruck, er bringt aber keine Informationen über die Menge der oxydierten Chloride, resp. über das Verhältnis des entstandenen Chlors zum entwichenen. Volumkorrekturen wurden nicht vorgenommen, da man diese unter den gegebenen Bedingungen vernachlässigen kann.

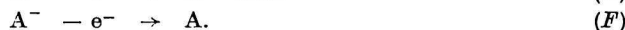
Diskussion

Die Anwesenheit von Thioharnstoff in den untersuchten Systemen von Kupfer(II)-Komplexen kommt durch eine Änderung der Färbung der Lösung zum Ausdruck. Daraus läßt sich der Schluß ziehen, daß sich ein Kupfer(II)-Komplex mit einer heterogenen Koordinationssphäre bildet, in welcher sich Thioharnstoff als Ligand befindet. Es wurde festgestellt [22], daß viele Derivate des Thioharnstoffs in Acetonlösungen von Kupfer(II)-Verbindungen analoge Farbveränderungen hervorrufen. S-Derivate des Thioharnstoffs bewirken unter diesen Bedingungen keine Veränderungen der Färbung [22]. Die Färbung der Lösung kann eine Cu-S-Bindung indizieren.

Die Substitutionsreaktionen können durch irgendeine der folgenden Gleichungen veranschaulicht werden:



Der entstandene Kupfer(II)-Komplex mit einer heterogenen inneren Sphäre ist kinetisch wenig stabil. Die rasche, teilweise Zersetzung des Komplexes erfolgt unter gleichzeitiger Reduktion des Cu(II) zu Cu(I) und Oxydation irgendeiner der Liganden*:



* A = Anion-Ligand (Cl^- , NO_3^-), L = Molekül-Ligand.

Die teilweise Zersetzung des unbeständigen Komplexes mit einer heterogenen inneren Sphäre äußert sich durch ein Sinken der Färbungsintensität der Lösung. Trotz des Umstandes, daß die Existenz des Chlorothioureakupfer(II)-Komplexes als objektiv festgestellt bezeichnet werden kann, ist es schwierig, den Mechanismus der primären Substitutionsreaktion zu erklären, d. i. die Art und Weise und die Stelle des Eintritts des ersten Moleküls des Thioharnstoffs in die innere Koordinationssphäre des Zentralatoms Cu(II). Im System $\text{CuCl}_2\text{—LiCl—Aceton}$ ist es nicht möglich, auch wenn das Gleichgewicht bei einem Verhältnis von $[\text{Cl}^-] : [\text{Cu}^{II}] = 5,5 : 1$ stark in Richtung der Entstehung von Komplexionen $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ verschoben ist [2], die Anwesenheit komplexer Teilchen mit einer niedrigeren Anzahl von Chloro-Liganden, gegebenenfalls die Bildung mehrkerniger Komplexe auszuschließen. Aus diesem Grund und infolge Mangels an objektiven Angaben werden keine Betrachtungen über den Charakter der Bindung Ligand—Zentralatom an den Koordinationsstellen 5 und 6 angestellt, die wahrscheinlich durch Moleküle des Lösungsmittels besetzt sind. Die Frage der Lokalisation des Substitutionsvorgangs bleibt ungelöst. Gleichermassen besitzen wir keine ausreichende Menge objektiver Angaben darüber, wieviel Moleküle des Thioharnstoffs in die Koordinationssphäre des Cu(II) früher eintreten, ehe der vollständige Übergang des Elektrons aus irgendeinem Liganden auf das Zentralatom erfolgt.

Die spontanen Redox-Veränderungen, die in verschiedenen Systemen von Kupfer(II)-Verbindungen in Aceton [2] wahrgenommen wurden, und die relative Beständigkeit der Kupfer(II)-Komplexe mit einer angenommenen homogenen Koordinationssphäre [9] stellen einen überzeugenden Beweis dafür dar, daß diese Redox-Vorgänge die direkte Folge des gegenseitigen Einflusses der Liganden über das Zentralatom in der heterogenen Koordinationssphäre sind. Einstweilen vermögen wir nicht die Zusammensetzung der Koordinationssphäre zu definieren, in den weiteren Betrachtungen müssen wir uns damit begnügen, daß wir deren Komponenten kennen.

Die Elektronenkonfiguration des Zentralatoms Cu(II) ermöglicht den Übergang auf einen genügenden niedrigeren Oxydationszustand. Die gegebene Elektronenkonfiguration des Ions bedingt zum Teil den Charakter der Bindung Ligand—Zentralatom. Es kann erwartet werden, daß die nichtbindenden Orbitale des Cu(II) im Komplex, welche die gleiche Energie wie die ursprünglichen Orbitale d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} aufweisen, zur Bildung schwacher dativer π -Bindungen ($M \rightarrow L$) beitragen können, weil sie voll besetzt sind. Das Zentralatom Cu(II) kann ein π -Donor gegen einen geeigneten Liganden sein, d. i. gegen einen Liganden mit lückenhaft besetzten π -Orbitalen.

Im Fall der Chloro-Ionen besteht die theoretische Möglichkeit, sich mit dem zentralen Cu(II)-Atom durch eine dative π -Bindung zu binden. Praktisch kann jedoch die Möglichkeit einer solchen Bindung außer acht gelassen werden.

Das Molekül des Acetons, sobald es in die Koordinationssphäre eintritt, kann an das Zentralatom über den Sauerstoff mittels einer Donor- σ -bindung gebunden werden. Weil die π -Orbitale des Acetons nicht voll besetzt sind (wozu auch die Bildung einer Donor- σ -bindung beiträgt), kann man über die Bildung einer dativen π -Bindung in Richtung $\pi(M \rightarrow L)$ Erwägungen anstellen. Eine innerkomplexe Oxydation des Sauerstoffs als Donor-Atom ist wenig wahrscheinlich, denn das Sauerstoffatom besitzt eine relativ geringe Polarisierbarkeit und ein beträchtlich hohes Ionisationspotential [23]. Der Beitrag des Acetons als Liganden zur Schaffung von Bedingungen für den innerkomplexen Redox-Vorgang kann erheblich sein. Diese Erwägungen stehen in voller Übereinstimmung mit der Wirklichkeit, denn z. B. wäßrige und

alkoholische (Methanol, Äthanol) Lösungen von Kupfer(II)-chlorid sind hinreichend stabil und auch nach längerem Stehenlassen beobachtet man in ihnen keine Redox-Veränderungen. Acetonlösungen des Kupfer(II)-chlorids unterliegen jedoch derartigen Veränderungen [24].

Die Nitratgruppe ist an das Zentralatom Cu(II) über den Sauerstoff gebunden, u. zw. einzähnig, zweizähnig oder in Brückenbindung, die σ -Donorbindung $O_2NO-Cu(II)$ muß notwendigerweise teilweise kovalenten Charakter aufweisen. Nach der Bildung der σ -Donorbindung tritt in der Nitratgruppe eine neue Verteilung des Elektronensystems ein. Die Bindung $O_2NO-Cu(II)$ könnte man mit der Bindung O_2NO-H im Molekül der Salpetersäure vergleichen. Durch die Bildung einer σ -Donorbindung mit dem Cu(II) verbessern sich jedoch die Bedingungen der Interaktion der lückenhaft besetzten π -Orbitale der Nitratgruppe mit den vollbesetzten, nichtbindenden Orbitalen des Zentralatoms Cu(II). Aus dem Elektronensystem des Nitrat-Anions geht hervor, daß es als Ligand an das Zentralatom Cu(II) durch eine σ -Donorbindung mit einer ausgeprägten Fähigkeit, Elektronen in dativer Bindung $\pi(M \rightarrow L)$ zu akzeptieren, gebunden sein wird. In der letzten Zeit wurden in der Literatur Betrachtungen veröffentlicht [25], die sich auf experimentelle Angaben stützen, nach denen man eine zweizähnige Dreizentrum-Bindung der Nitratgruppe mit dem Zentralatom annehmen kann, z. B. auch mit Cu(II). Hier muß noch hinzugefügt werden, daß die Möglichkeit einer Brückenbindung der Nitratgruppe an zwei Kupferatome [26] deren ausgeprägte π -Akzeptorfähigkeit weiter erhöhen würde.

Aus den bereits angeführten experimentellen Erkenntnissen und den vorhergegangenen theoretischen Erwägungen [27] ist es wahrscheinlich, daß die π -Donor-Akzeptor-Eigenschaften der Liganden in Verbindung mit dem Zentralatom Cu(II) eine erstklassige Bedeutung für die Gestaltung der Bedingungen für den innerkomplexen Redox-Vorgang haben werden. In Acetonlösungen des Cu(II)-chlorids verlaufen die Redox-Veränderungen mit größerer Geschwindigkeit in Gegenwart der Nitratgruppe, woraus also folgerichtig geschlossen werden kann, daß deren Einfluß von ähnlichem Charakter ist wie jener des Acetonmoleküls, aber er kommt in erhöhtem Maße zum Ausdruck [27].

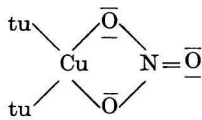
Die Fähigkeiten des S-Atoms als Donor, sich an das Zentralatom Cu(II) durch die $\pi(Cu \rightarrow tu)$ -Bindung zu binden, sind ausgeprägt und deshalb werden wir im weiteren über den Einfluß einer solchen Bindung auf die Eigenschaften der durch uns untersuchten Komplexe Betrachtungen anstellen.

Die bekannte Strukturformel des Thioharnstoffs charakterisiert nur sehr idealisiert, den Zustand des isolierten Moleküls. Unter konkreten Bedingungen, z. B. durch die Bildung der $\sigma(Cu \leftarrow S)$ -Bindung, ändert sich die Besetzung der Molekülorbitale des Liganden mit Elektronen. Durch die Bildung der dativen $\pi(Cu \rightarrow tu)$ -Bindung ändert sich die Elektronendichte am Zentralatom, damit erhöht sich nach Orgel [28] zufolge der Verschiebung der Ladung $\sigma(Cu \leftarrow tu)$ die Festigkeit dieser Bindung. Der Einfluß der Bindung $\pi(Cu \rightarrow tu)$ lokalisiert sich nicht nur auf die $\sigma(Cu \leftarrow tu)$ -Bindung sondern auch auf die übrigen Bindungen Zentralatom—Ligand.

Aus den Eigenschaften des Kupfer(II)-Ions und der Liganden, die vom Gesichtspunkt deren gegenseitigen Einflusses in Betracht kommen, kann man sich über die Spezifikation dieses gegenseitigen Einflusses gemäß der möglichen Zusammensetzung der heterogenen Koordinationssphäre des Zentralatoms in jenen Systemen ein Urteil bilden, in denen sich außer Cu(II) weitere Moleküle und Ionen des Cl^- , NO_3^- , H_2O , CH_3COCH_3 und Thioharnstoff befinden. Die Reaktion von Aceton mit

Kupfer(II)-chlorid behandelt die Arbeit [24]. In den Arbeiten [3, 27] wird der Verlauf der Reaktion durch den gleichzeitigen Einfluß des Acetons und Chlorids auf die Koordinationssphäre des Zentralatoms Cu(II) erläutert. Der Einfluß von NO_3^- und Cl^- wird in den Arbeiten [3, 26, 27] interpretiert.

Der Kombination von Thioharnstoff mit den Liganden Cl^- und NO_3^- wird man notwendigerweise eine außergewöhnliche Aufmerksamkeit zu widmen haben. Auf Grund der Eigenschaften der Liganden nehmen wir die Bildung der dativen Bindungen $\pi(\text{Cu} \rightarrow \text{tu})$ und $\pi(\text{Cu} \rightarrow \text{Nitrat})$ an. Falls in der Koordinationssphäre ein solcher Ligand vorhanden ist, der gegenüber dem Thioharnstoff und der Nitratgruppe eine wesentlich geringere Fähigkeit aufweist, $\pi(\text{Cu} \rightarrow \text{L})$ -Bindungen zu bilden, z. B. Cl^- , kann man eine Verschiebung der Bindungselektronen von diesem Liganden zum Zentralatom annehmen, wozu die Verdünnung der Elektronendichte auf der $3d$ -Ebene des Cu(II) behilflich ist. In ähnlicher Weise kann man darüber eine Betrachtung anstellen, daß sich durch die Bildung der Bindung $\pi(\text{Cu} \rightarrow \text{tu})$ die entstandene Verdünnung der Elektronendichte auf der $3d$ -Ebene des Kupfers kompensiert, u. zw. nicht seitens der Chloride sondern seitens des Nitratliganden, bei dem man auch eine zweizählige Bindung an das Zentralatom annehmen kann



Der Charakter der Bindung $\pi(\text{Cu} \rightarrow \text{tu})$ kann einen vollständigen Übergang eines Elektrons und ein Aufreißen einer Dreizentrum-Bindung Kupfer—Sauerstoff hervorrufen [25]. Das in dieser Weise freigesetzte Nitratradikal $\cdot\text{NO}_3$ ist sehr reaktiv und wird den in der Lösung vorhandenen Thioharnstoff oder die Chloride oxydieren, wobei es selbst zurück zum Nitrat anion reduziert wird. Es ist schwer zu entscheiden, welche der angeführten Alternativen näher zur Wirklichkeit steht. Es muß jedoch neuerlich betont werden, daß bei der Kombination der Liganden Thioharnstoff—Chlorid oder Nitrat—Chlorid kein freies Chlor oberhalb des Systems nachgewiesen werden konnte.

In der Kombination der Liganden Thioharnstoff—Nitratgruppe—Chlorid, falls diese sich in der inneren Sphäre des Cu(II)-Komplexes befinden, kann es durch den gegenseitigen Einfluß der Liganden zu einer primären Oxydation irgendeiner dieser Komponenten kommen. Läßt man jedoch eine primäre innerkomplexe Oxydation der Nitratgruppe gelten, so schließt man damit die Möglichkeit einer analogen Oxydation des Chlorids aus, das sich im freien Zustand in Lösung durch das Nitratradikal oxydieren würde. Unter der Annahme einer primären innerkomplexen Oxydation des Chloro-Liganden sollte, wenigstens oberhalb einiger Systeme, freies Chlor auch in Abwesenheit der Nitratgruppe nachgewiesen werden können.

Die Absorbanz der Systeme $\text{CuCl}_2\text{—LiCl—Aceton}$ und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O—LiCl—Aceton}$, die einer Lichtwirkung ausgesetzt werden, sinkt mit der Zeit. Dies wurde in einen Zusammenhang mit der Reduktion des Cu(II) zu Cu(I) gebracht [29]. Diese Annahme wurde auf chemischem Wege überprüft, u. zw. durch Untersuchung der Menge des Chlorids des Bis(diaminomethyl)disulfids in Abhängigkeit von der Konzentration des Cu(II) in jenen Systemen, die der Einwirkung einer Lichtstrahlung ausgesetzt wurden.

Literatur

1. Gažo J., Serátorová K., Kováčová J., Serátor M., *Chem. Zvesti* **14**, 497 (1960).
2. Gažo J., *Habilitationsschrift*. Slowakische Technische Hochschule, Bratislava 1959.
3. Gažo J., *Chem. Zvesti* **15**, 20 (1961).
4. Keil B. (Herausgeber), *Laboratorní technika organické chemie*, 2. Aufl. Verlag der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag 1963; *Laboratoriums-technik der organischen Chemie*. Akademie-Verlag, Berlin 1961.
5. Vanino L., *Handbuch der präparativen Chemie*, Bd. I. F. Enke, Stuttgart 1925.
6. Škramovský S., *Čas. Čes. Lékár.* **21**, 1 (1941).
7. Jureček M., *Organická analýza*, Bd. 2, S. 416. Verlag der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag 1957.
8. Cope W. C., Barab J., *J. Amer. Chem. Soc.* **39**, 504 (1917).
9. Gažo J., *Dissertation*. Slowakische Technische Hochschule, Bratislava 1956.
10. Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie. Schwefel-, Selen-, Tellur-Verbindungen*. Georg Thieme, Stuttgart 1955.
11. Werner E. A., *J. Chem. Soc.* **101**, 2171 (1912).
12. Preisler P. W., Berger L., *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 322 (1947).
13. Nakamoto K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. J. Wiley, New York 1963; *Infrakrasnyje spektry neorganičeskich i koordinacionnych sojedinenij*. Mir, Moskau 1966.
14. Yamaguchi A., Pentland R. B., Mizushima S., Lane T. J., Curran C., Quagliano V. J., *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 527 (1958).
15. Leitch L. C., Baker B. E., Brickman L., *Can. J. Res.* **23 B**, 139 (1945).
16. Gažo J., *Chem. Zvesti* **16**, 439 (1962).
17. Gažo J., Trúchly J., *Chem. Zvesti* **18**, 655 (1964).
18. Walter G., Storfer E., *Monatsh. Chem.* **65**, 21 (1935).
19. Rathke B., *Ber.* **17**, 297 (1884).
20. Horváth E., Kováčová J., in Vorbereitung.
21. Gažo J., *Ž. Neorg. Chim.* **3**, 1116 (1958).
22. Horváth E., *Diplomarbeit*. Slowakische Technische Hochschule, Bratislava 1962.
23. Vlček A. A., *Struktura a vlastnosti koordinačních sloučenin. (Struktur und Eigenschaften von Koordinationsverbindungen.)* Academia, Prag 1966.
24. Kochi J. K., *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 5274 (1955).
25. Addison C. C., *Coord. Chem. Rev.* **1**, 58 (1966).
26. Gažo J., *Theory and Structure of Complex Compounds*, S. 479. (Herausgeber B. Jeżowska-Trzebiatowska.) Pergamon Press, Oxford; Wydawnictwo naukowo-techniczne, Warszawa 1964.
27. Gažo J., *Chem. Zvesti* **19**, 826 (1965).
28. Lakatos B., *Bevezetés a komplex vegyületek kristálytér és ligandumtér-elméletébe*, S. 132. Akadémiai Kiadó, Budapest 1965.
29. Ondrejovič G., Čislovová J., Gažo J., *Chem. Zvesti* **20**, 729 (1966).

Übersetzt von K. Ullrich