

# Chlorothioureakupfer(II)-Komplexe in nichtwässrigen Lösungen

E. HORVÁTH, J. KOVÁČOVÁ und J. GAŽO

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

Eingegangen am 18. Juli 1968

In der vorliegenden Arbeit werden Systeme von Kupfer(II)-Komplexen mit einer heterogenen Koordinationssphäre, in welcher sich Thioharnstoff, resp. irgendeines seiner Derivate als Ligand befindet, untersucht. Die Entstehung dieser Komplexe kommt durch eine ausgeprägte Farbänderung zum Ausdruck. Die beobachteten Chlorothioureakupfer(II)-Komplexe sind kinetisch wenig stabil, das Zentralatom wird zu Cu(I) reduziert, der Komplex zersetzt sich teilweise und die Farbintensität der Lösung nimmt ab. Die optischen Eigenschaften der untersuchten Systeme wurden für das Studium und die Zusammensetzung der Chlorothioureakupfer(II)-Komplexe, ebenso auch für das Studium der substitutionellen und innerkomplexen Redox-Veränderungen nutzbar gemacht.

In the present work, copper(II) complexes with heterogeneous coordination sphere in which thiourea or some of its derivatives form ligands, are investigated. Formation of these complexes is always accompanied by a remarkable change of colour. The investigated chlorothioureacopper(II) complexes are kinetically rather unstable, the central atom being reduced to Cu(I), the complexes are partly decomposed and the intensity of the colour of the solution is lowered. Optical properties of the studied systems were used for investigation of formation and composition of thioureacopper(II) complexes, as well as for study of substitution and oxidation-reduction changes of the complexes.

In der Arbeit [1] nimmt man auf Grund der Farbänderungen der Lösungen die Entstehung von Chlorothioureakupfer(II)-Komplexen\* an. Falls man das einfache S-Derivat des Thioharnstoffs verwendet hat, so wurde keine Farbänderung der Lösung wahrgenommen, woraus man indirekt den Schluß gezogen hat, daß Thioharnstoff oder irgendeines seiner Derivate an das Kupfer über das Schwefelatom gebunden ist [2, 3]. Die Beschaffenheit und die Struktur der finalen Reaktionsprodukte des Thioharnstoffs mit Chlorokupfer(II)-Komplexen weisen auf einen innerkomplexen Redox-Vorgang über die wahrscheinliche Entstehung von Radikalen [2] hin. Vom Gesichtspunkt der Vorstellungen über innerkomplexe Redox-Vorgänge als die Folge eines gegenseitigen Einflusses der Liganden über das Zentralatom [4] war es wichtig, weitere objektive Angaben über die Entstehung, die Existenz und die Eigenschaften dieser Chlorothioureakupfer(II)-Komplexe zu erhalten. Wie aus dem weiteren zu ersehen ist, bestätigte die Analyse der Ergebnisse der spektralphotometrischen Untersuchungen einiger Systeme von Kupfer(II)-Verbindungen mit Thioharnstoff oder mit einem dessen Derivate die Annahmen über die Entstehung einiger Chlorothioureakupfer(II)-Komplexe oder Komplexionen mit einer verschiedenen Anzahl von schwefelhaltigen Liganden.

\* Die Benennung „Thiourea“ bezeichnet Thioharnstoff oder dessen Derivat.

## Experimenteller Teil

Die Chemikalien wurden in p. a. Reinheit oder je nach Bedarf nach einer Aufbereitung gemäß [5] verwendet. Da die optischen Eigenschaften der untersuchten Systeme mit der Zeit Veränderungen unterliegen, wurden die Lösungen vor jeder Messung frisch zubereitet. Beim Mischen der Lösungen wurde jedesmal dieselbe Reihenfolge eingehalten. Als Lösungsmittel wurde Aceton oder eine 9 vol.-%ige Lösung von Methanol in Aceton benutzt. Die Konzentrationen der Komponenten der untersuchten Systeme wurden nach gebräuchlichen analytischen Methoden bestimmt. Die verwendeten Thioharnstoffderivate wurden gemäß [6–9] oder nach üblichen Methoden der organischen Synthese dargestellt. Die Reinheit der Präparate wurde durch die Bestimmung der Schmelztemperatur und des Schwefelgehalts gravimetrisch oder jodometrisch durch Applikation der Škrumovský-Methode [10, 11] kontrolliert. Es wurde auf einem registrierenden Spektralphotometer SF-10 sowjetischer Erzeugung in einer 1 mm Küvette gemessen. Einige Messungen wurden mit Hilfe des Zeiss-Monochromators durchgeführt, der für eine spektralphotometrische Messung unter Benutzung einer 1,2 mm Durchflußküvette eigener Konstruktion, die in Abb. 1 [3, 12] dargestellt wird, eingerichtet ist. Die asymmetrische Lage der Arme ermöglicht eine abwechselnde Messung der Lichtabsorption der Lösung, resp. des Lösungsmittels (der farblosen Lösung). Die Arme waren mit schwarzem Lack angestrichen und auf den Armen 2 und 3 (Abb. 1) befanden sich abgeschliffene planparallele Flächen.

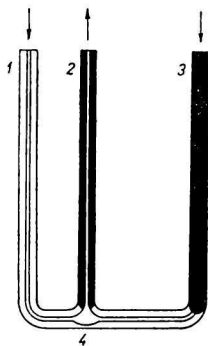


Abb. 1. Durchflußküvette.

1. Zuführung der farbigen Lösung, z. B. Kupfer(II)-chlorid; 2. Abfluß; 3. Zuführung des Lösungsmittels oder der farblosen Lösung, z. B. des Thioharnstoffs;
4. Mischkammer.

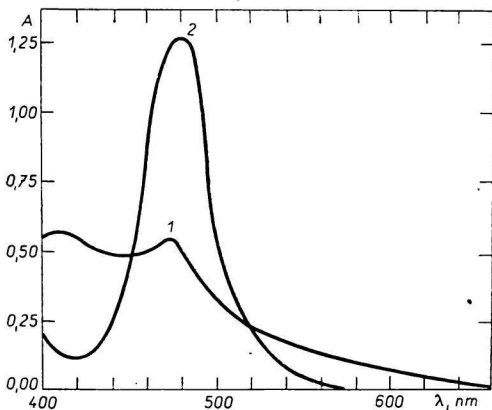


Abb. 2. Absorptionskurve des Systems  $\text{CuCl}_2 - \text{LiCl} - \text{Aceton} - \text{sym. Bis}(o\text{-tolyl})\text{thioharnstoff}$ .

Kurve 1:  $c_{\text{Cu(II)}} = 0,0068 \text{ M}$ ;

$[\text{Cl}^-] : [\text{Cu}^{\text{II}}] \cong 5,5 : 1$ ;

$[\text{Cu}^{\text{II}}] : [\text{tu}] = 1 : 2$ .

Kurve 2: Lösung verdünnt mit Aceton im Volumverhältnis 1 : 1.

Gemessen in einer 0,5 cm Küvette auf dem Gerät SF-10.

Die Systeme der Chlorthioureakupfer(II)-Komplexe sind kinetisch wenig stabil, der Wert der Absorbanz in Abhängigkeit von der Zeit nimmt ab. Aus diesen Gründen wurde in einigen Fällen die Absorptivität nicht bestimmt. Im Hinblick auf die geringe

kinetische Stabilität der untersuchten Systeme wurden für die spektralphotometrischen Messungen solche Thioharnstoffderivate gewählt, bei denen die Geschwindigkeit der Redox-Reaktion mit den Kupfer(II)-Komplexen relativ kleiner war und bei denen sich im Verlauf der Messungen kein Niederschlag gebildet hat, was die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse günstig beeinflußt und in einigen Fällen die Messung auf dem Spektralphotometer ermöglicht hat. Im Falle der Benutzung einer Durchflußküvette wurde in der gleichen (5,5 cm) Entfernung vom Mischungspunkt der Lösungen gemessen. Die dieser Entfernung entsprechende Zeit beträgt etwa 1/20 s vom Augenblick des Mischens der Ausgangslösungen.

Die Kurven der Veränderungen der Absorbanz in Abhängigkeit von der Wellenlänge\* der Systeme  $\text{CuCl}_2$   $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ —LiCl—Aceton—Thioharnstoffderivat werden in den Abb. 2 bis 5 dargestellt.

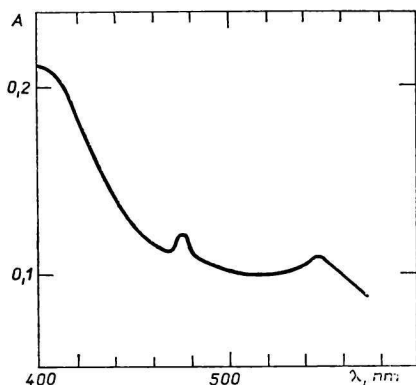


Abb. 3. Absorptionskurve des Systems  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ —LiCl—Aceton—*N-p*-Äthoxyphenylthioharnstoff.

$$c_{\text{Cu(II)}} = 0,0999 \text{ M};$$

$$[\text{Cl}^-] : [\text{Cu}^{II}] \doteq 5,5 : 1;$$

$$[\text{Cu}^{II}] : [\text{tu}] = 1 : 2.$$

Gemessen auf einer Durchflußküvette 0,12 cm auf dem Zeiss-Monochromator. Es wurde in einer Entfernung von 5,5 cm vom Punkte des Mischens der Lösungen gemessen.

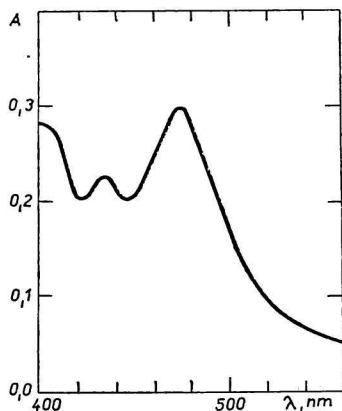


Abb. 4. Absorptionskurve des Systems  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ —LiCl—Aceton—*N*-Phenyl-*N'*-*o*-tolylthioharnstoff.

$$c_{\text{Cu(II)}} = 0,0999 \text{ M};$$

$$[\text{Cl}^-] : [\text{Cu}^{II}] \doteq 5,5 : 1;$$

$$[\text{Cu}^{II}] : [\text{tu}] = 1 : 2.$$

Gemessen auf einer Durchflußküvette 0,12 cm auf dem Zeiss-Monochromator. Es wurde in einer Entfernung von 5,5 cm vom Punkte des Mischens der Lösungen gemessen.

Das System  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ —LiCl—Aceton—Methanol—TMTu\*\* wurde durch eine physikalisch-chemische Analyse untersucht. Die analytische Zusammensetzung des Vierkomponentensystems kann durch Koordinaten in einem Tetraeder erfaßt werden. Mit Rücksicht auf die beiläufig konstante Konzentration des Lösungsmittels kann dieses System als ternär betrachtet werden, dessen Zusammensetzung in dieser Arbeit in einem Dreieckdiagramm zum Ausdruck gebracht wird. Es wurde ein Dreieck mit den Ecken

\* Im weiteren Absorptionskurven.

\*\* TMTu — Tetramethylthioharnstoff.

$\text{Cu(II)}-\text{Cl}^-$ -TMtu gewählt. Durch Erfassung einiger physikalisch-chemischer Charakteristika der Lösung, z. B. der Absorbanz, ist es möglich, auch die relative Vertretung der einzelnen Bestandteile in der inneren Koordinationssphäre der Komplexe, die sich in den untersuchten Systemen [13] bilden, festzustellen.

Zum Gegenstand der physikalisch-chemischen Analyse wurde ein System mit Tetramethylthioharnstoff gewählt, da die relativ geringe Geschwindigkeit der Redox-Reaktionen in diesem System eine spektralphotometrische Untersuchung auch auf dem registrierenden Spektralphotometer SF-10 ermöglichte. TMtu tritt in die Koordinationssphäre des Zentralatoms  $\text{Cu(II)}$  bei einem Verhältnis  $[\text{Cl}^-] : [\text{Cu}^{II}] > 2 : 1$  ein, substituiert in ihr die Chloroliganden, die sich aus der Acetonlösung, wie durch die quantitative Analyse festgestellt wurde, in Form eines kristallischen Niederschlags von  $\text{LiCl}$  [5, 14] ausscheiden. Durch Zusetzen eines kleinen Volumens Methanol in das Aceton löst sich das ausgeschiedene Lithiumchlorid auf. Aus diesem Grund wurde als Lösungsmittel eine 9 vol.-%ige Lösung von Methanol in Aceton benutzt.

Im Bereich um 475 nm ist der Verlauf der Absorptionskurven des Systems  $\text{CuCl}_2-\text{LiCl}-\text{Aceton}$  und  $\text{CuCl}_2-\text{LiCl}-\text{Aceton}-\text{Methanol}$  (9 Vol.%) annähernd gleich. Der Einfluß der im System anwesenden Methanolküme auf die Koordinationssphäre kommt im Bereich von etwa 440 nm zum Ausdruck. Auf der Absorptionskurve wird eine mäßige Deformation wahrgenommen. Durch eine weitere Erhöhung der Methanolkonzentration entsteht eine neue Absorptionsbande mit dem Maximum der Absorbanz zwischen 440–450 nm (Abb. 6) [15].

Im Zusammenhang mit der spektralphotometrischen Untersuchung kann man das System  $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}-\text{LiCl}-\text{Aceton}-\text{Methanol}-\text{TMtu}$  bei einer bestimmten Vereinfachung als ternär ansehen: Im System sind auch Nitrate im konstanten Verhältnis  $[\text{Cu}^{II}] : [\text{NO}_3^-] = 1 : 2$  vorhanden. Die Anwesenheit der Nitratgruppe im Bereich der untersuchten Wellenlängen übt keinen Einfluß auf die Form der Absorptionskurven aus [16, 17], sie beeinflusst jedoch die Geschwindigkeit der Redox-Veränderungen.

Die Gegenwart von Wasser und Methanol wurde gemäß jenen Erkenntnissen beurteilt, die in den Arbeiten [2, 15, 17] erhalten wurden.

Für die Messung wurden 0,075 molare Lösungen von  $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiCl}$  und TMtu als Ausgangslösungen zubereitet, in denen die Summe der Mole  $= 1,5 \cdot 10^{-4}$  ohne Nitrate, mit einer Zusammensetzung, die den im Dreieckdiagramm bezeichneten Punkten entspricht.

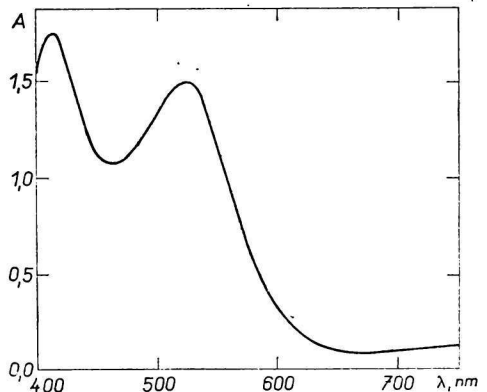


Abb. 5. Absorptionskurve des Systems  $\text{CuCl}_2-\text{Aceton}-\text{Tetramethylthioharnstoff}$ .

$$c_{\text{Cu(II)}} = 0,0111 \text{ M};$$

$$[\text{Cu}^{II}] : [\text{tu}] = 1 : 2.$$

Gemessen in einer 0,1 cm Küvette auf dem Gerät SF-10.

Die Absorbanzwerte der Systeme, deren Zusammensetzung den einzelnen Punkten auf dem Dreieckdiagramm bei den untersuchten Wellenlängen entspricht, wurden durch Extrapolation der Kurven der Abhängigkeiten der Absorbanzveränderung (der Geschwindigkeit der Redox-Veränderungen) von der Zeit, für die Zeit  $t = 0$ , erhalten (Abb. 7). Die Durchschnittszeit, die vom Augenblick des Mischens der Lösung bis zur Aufzeichnung des Geräts SF-10 bei der Wellenlänge  $\lambda = 415$  nm verstrichen war, betrug 1,55 Min., bei 472 nm 2,10 Min. und bei 520 nm 2,50 Min. Über die Zusammensetzung der Komplexe im System  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ —LiCl—Aceton—Methanol—TMTu wurde auf Grund der Auswertung der Kurven (Isochrome) mit dem gleichen Absorbanzwert [13] eine Betrachtung angestellt. In Abb. 8 werden die Isochrome für die Wellenlängen 415 und 472 nm, und in Abb. 9 für die Wellenlänge 520 nm angeführt.

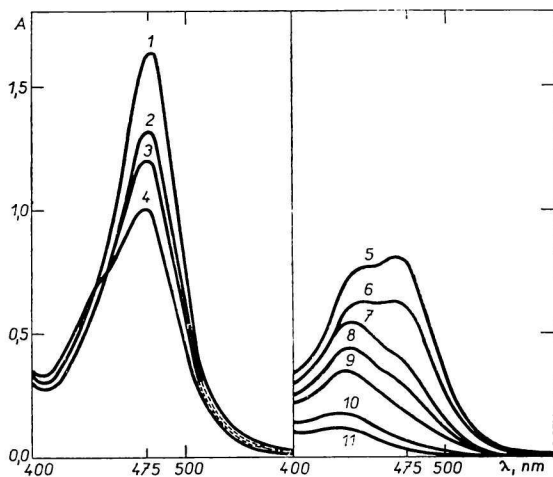


Abb. 6. Änderung des Verlaufs der Absorptionskurven des Systems  $\text{CuCl}_2$ —LiCl—Aceton—Methanol in Abhängigkeit von der Methanolkonzentration.

Kurve	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Vol. % Methanol	6,0	8,0	10,0	13,8	16,0	20,0	24,0	28,0	32,0	40,0	50,0

$c_{\text{Cu(II)}} = 0,02 \text{ M}$ ; gemessen in einer 0,3 cm Kuvette auf dem Gerät SF-10.

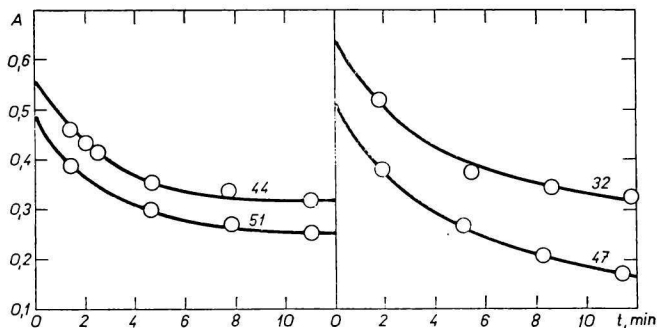


Abb. 7. Kurve der Abhängigkeit der Veränderung der Absorbanz von der Zeit. Der Wert der Absorbanz für die Zeit  $t = 0$  ist durch Extrapolation erhalten.

### Diskussion

Die ausdrucksvolle Farbänderung, die nach dem Zugeben der Acetonlösung des Thioharnstoffs oder dessen Derivates zum System  $\text{CuCl}_2\text{—LiCl—Aceton}$  und  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O—LiCl—Aceton}$  eintritt, stellt den Beweis des Eintritts des Moleküls der gegebenen Verbindung in die Koordinationssphäre des Zentralatoms dar. Der eintretende Ligand substituiert irgendeinen der Liganden in der Koordinationssphäre. Durch einen Vergleich des Verlaufs der Absorptionskurven des Systems  $\text{CuCl}_2\text{—LiCl—Aceton—TMtu}$  (Abb. 5) mit den analogen Kurven der übrigen dem Studium unterworfenen Systeme (Abb. 2 bis 4) kann man konstatieren, daß die Absorptionsbanden, die den Chlorothiureakupfer(II)-Komplexen zugehören, auf sämtlichen erhaltenen Kurven gut identifizierbar sind. Wie aus den Abb. 2 bis 5 zu ersehen ist, absorbieren die untersuchten Systeme der Chlorothiureakupfer(II)-Komplexe das Licht im sichtbaren Bereich des Spektrums im Intervall von etwa 390—430 und 470—540 nm. Die Absorptionskurve des Systems  $\text{CuCl}_2\text{—Aceton—TMtu}$  beim Verhältnis  $[\text{Cu}^{\text{II}}] : [\text{TMtu}] = 1 : 2$  weist zwei Maxima auf, u. zw. beiläufig bei  $\lambda = 415$  nm und  $\lambda = 520$  nm (Abb. 5). Der Verlauf der Absorptions-

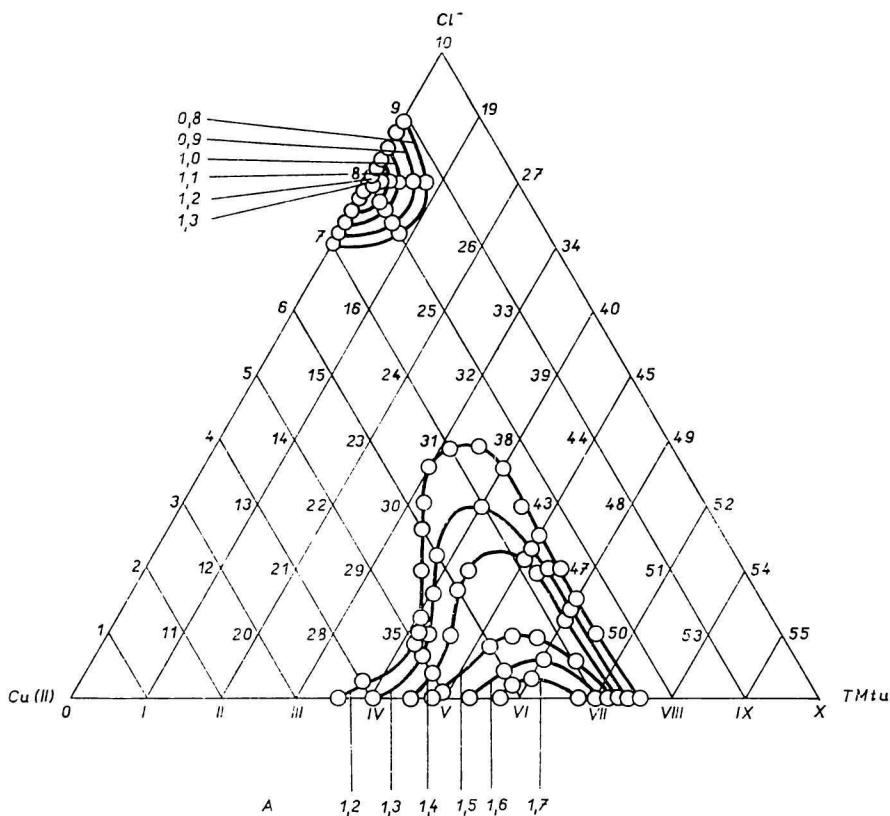


Abb. 8. Isochrome für die Wellenlängen 415 und 472 nm.

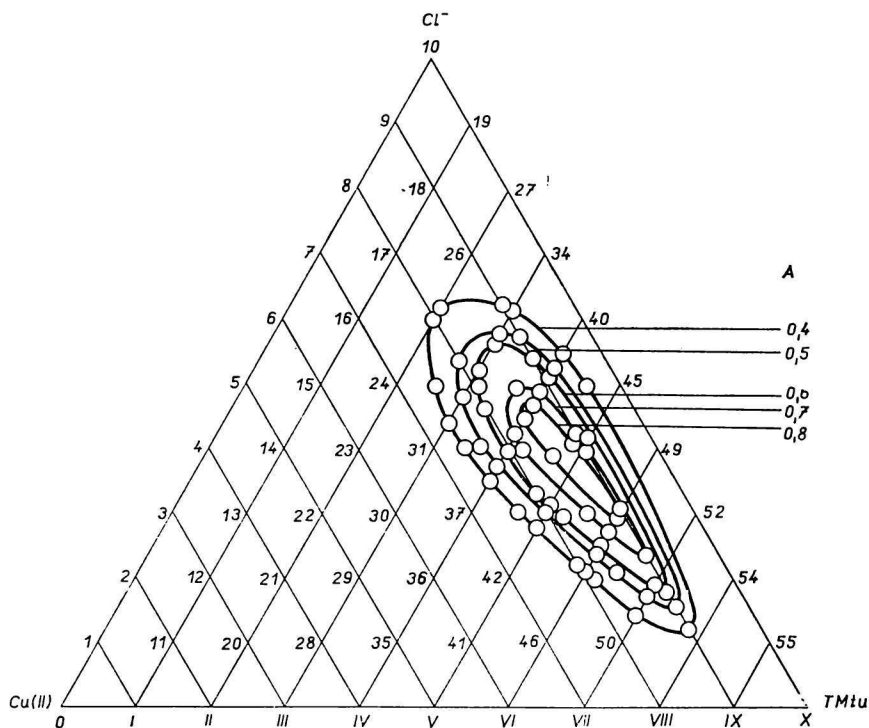


Abb. 9. Isochrome für die Wellenlänge 520 nm.

kurven der untersuchten Systeme im angeführten Wellenlängenbereich deutet darauf hin, daß die Ursache der Lichtabsorption in den Systemen der Chlorokupfer-(II)- und Chlorothiureakupfer(II)-Komplexe im wesentlichen die gleiche ist. Diese Tatsache kann bedeuten, daß die Bande mit dem Maximum im Bereich 470 bis 540 nm in Übereinstimmung mit [18] den  $d-d$  Übergängen auf dem aufgespaltenen  $3d$  Niveau des Zentralatoms zugehört, analog wie die korrespondierende Bande im Spektrum der Chlorokupfer(II)-Komplexe [19]. Die Bande mit dem Maximum im Bereich 390–430 nm könnte man der Ladungsübertragung (charge transfer Bande) zusprechen. Eine genauere Erklärung der Beschaffenheit dieser Banden, resp. deren Differenzierung wird Gegenstand eines weiteren Studiums sein.

Die Absorptionskurven, die den Systemen  $\text{CuCl}_2$  [ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ]– $\text{LiCl}$ –Aceton–Thioharnstoffderivat zugehören, muß man mit einem bestimmten Vorbehalt beurteilen. Es ist wahrscheinlich, daß in diesen Systemen gleichzeitig überwiegend Chlorothiureakupfer(II)-, aber in geringfügigem Maß auch Chlorokupfer(II)-Komplexe vorhanden sein werden. Die gemessenen Werte der Absorbanz muß man deshalb als die Absorbanz eines Systems betrachten, in welchem zwei farbige Komponenten enthalten sind. Im Hinblick auf die sehr niedrige Konzentration der Chlorokupfer(II)-Ionen im System und insbesondere im Falle eines Überschusses an Thioharnstoff oder dessen Derivat kann der Verlauf der Absorptionskurven dem Verlauf der Absorptionskurven jener Systeme sehr ähnlich sein, die nur Chlorothiureakupfer(II)-Komplexe enthalten.

Durch einen Vergleich der Absorptionskurven der isomolaren Systeme, die den einzelnen Punkten des Dreieckdiagramms entsprechen, wurden zwei Kurventypen festgestellt, die Systemen mit einem relativ hohen, resp. niedrigen Gehalt an Cu(II) zugehören (Abb. 10, 11).

Lösungen des Tetramethylthioharnstoffs im sichtbaren Bereich des Spektrums und Kupfer(II)-nitratlösungen bis 560 nm absorbieren das Licht nicht. Auf die Absorptionseigenschaften von Systemen mit einem relativ hohen Gehalt an Cu(II) übt insbesondere die niedrige Anzahl der möglichen Liganden, die auf ein Zentralatom entfallen, einen Einfluß aus. In Systemen mit einem hohen Gehalt an Cu(II) gilt das Lambert–Beersche Gesetz nicht. Es handelt sich um beträchtlich komplizierte Systeme. Die Anwesenheit von Tetramethylthioharnstoff in sämtlichen untersuchten Systemen kommt durch eine markante Erhöhung des Wertes der Absorbanz bei den angeführten Wellenlängen zum Ausdruck.

Der Wert der Absorbanz für Systeme mit einem relativ niedrigen Gehalt an Cu(II), in denen die Anzahl der möglichen Liganden, die auf ein Zentralatom entfallen, größer als 4 ist, ist vom Verhältnis  $[Cl^-] : [TMtu]$  abhängig, das im weiteren mit dem Symbol  $p$  bezeichnet wird. Aus den in Tabelle 1 angeführten Angaben ist zu ersehen, daß durch ein Sinken des Wertes  $p$  die Absorbanz anwächst (eine Ausnahme stellt Pkt. 43 dar). Das Maximum der Absorbanz liegt beim Wert  $p = 0,5$ . Durch eine weitere Erniedrigung des Wertes  $p$ , d. i. durch eine Erhöhung der Tetramethylthioharnstoff-Konzentration sinkt die Absorbanz. Der Wert  $p = 0,5$  gehört dem System (in Pkt. 48) an, in welchem die Verhältnisse der Komponenten (gemäß der analytischen Konzentration)  $[Cu^{II}] : [Cl^-] : [TMtu] = 1 : 3 : 6$  sind. Unter den isomolaren Systemen, in denen die Anzahl der möglichen Liganden gleich vier ist, weist das System mit dem Verhältnis der Komponenten  $[Cu^{II}] : [Cl^-] : [TMtu] = 1 : 2 : 2$  (Pkt. 38) das Maximum der Absorbanz auf.

Die Form der Isochrone der maximalen Absorbanz (Abb. 9) weist auf die Entstehung von Komplexen oder Komplexionen mit einer solchen heterogenen Koordi-

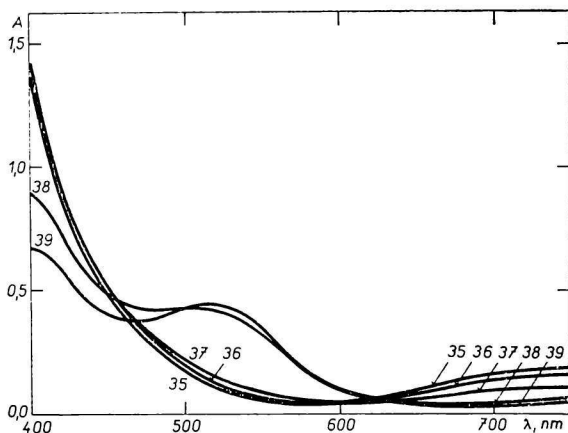


Abb. 10. Absorptionskurven isomolarer Systeme, entsprechend den einzelnen Punkten auf dem Dreieckdiagramm.



Tabelle 1

System, das dem Punkt im Dreieckdiagramm entspricht	<i>A</i>	$p = \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{TMtu}]}$	<i>L</i>
17	0,140	7,00	4
26	0,242	3,50	9
25	0,420	3,00	4
33	0,426	2,00	9
32	0,565	1,66	4
39	0,625	1,25	9
38	0,650	1,00	4
44	0,675	0,80	9
43	0,505	0,60	4
48	0,800	0,50	9
47	0,349	0,33	4
51	0,657	0,286	9
50	0,198	0,143	4

nationssphäre hin, in welcher eine verschiedene Anzahl von Tetramethylthioharnstoff-Molekülen vorhanden sein kann. Unter diesen stabilisiert sich ein thermodynamisches Gleichgewicht. Eine kinetische Unbeständigkeit wenigstens eines von diesen, die durch spontane Redox-Veränderungen der Komplexe bewirkt wird, verursacht eine Verschiebung dieses Gleichgewichts. Deshalb wurde in allen Systemen, in denen auch Tetramethylthioharnstoff zugegen war, die Änderung der Absorbanz in Abhängigkeit von der Zeit untersucht (Diagramm auf Abb. 7). Die Systeme von Chlorotetramethylthioureakupfer(II)-Komplexen in den benutzten nichtwäßrigen Lösungsmitteln sind auch nach einigen Stunden rotviolett gefärbt, die Geschwindigkeit des Sinkens der Absorbanz ist wesentlich geringer. Durch die Reaktion des Tetramethylthioharnstoffs mit Kupfer(II)-Komplexen in Aceton

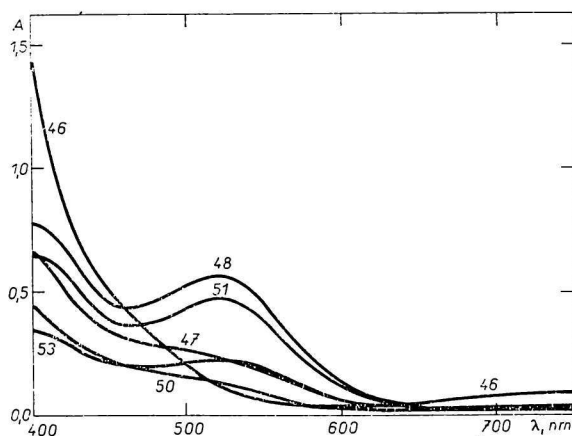


Abb. 11. Absorptionskurven isomolarer Systeme, entsprechend den einzelnen Punkten auf dem Dreieckdiagramm.

scheidet sich nicht aus dem System das entsprechende Disulfid aus, da das Reaktionsprodukt löslich ist. Auf chemischem Wege konnte man sich davon vergewissern, daß das Sinken der Färbungsintensität der Lösung mit der Reduktion des Cu(II) zu Cu(I) [5] zusammenhängt. Falls das Sinken der Absorbanz im Laufe der Zeit in den untersuchten isomolaren Systemen ausschließlich als eine Folge der Redox-Veränderungen angesehen wird, kann angenommen werden, daß die Änderung der Absorbanz in Abhängigkeit von der Zeit die kinetische Beständigkeit des Komplexes charakterisieren wird, der eine Koordinationssphäre einer bestimmten Zusammensetzung aufweist.

Die Geschwindigkeit der Redox-Veränderungen in den Systemen, in denen  $L^* = 4$  oder 9, ist ungefähr gleich (Kurven *a*, *b* auf Abb. 12), mit Ausnahme des Systems oder der Systeme zwischen den Punkten 39 und 44 (die Verhältnisse  $[Cu^{II}] : [Cl^-] : [TMtu] = 1 : 5 : 4$  und  $1 : 4 : 5$ ) und um den Pkt. 32 (mit dem Verhältnis  $2 : 5 : 3$ ). Die größere kinetische Beständigkeit der angeführten Systeme steht vermutlich im Zusammenhang mit der Bildung mehrkerniger Komplexe.

Durch einen Vergleich des Verlaufs der Kurven, welche die Abhängigkeit der Absorbanz von der Zusammensetzung des isomolaren Systems und der Zeit veranschaulichen, geht hervor, daß Systeme mit einem relativ hohen Wert der Absorbanz kinetisch am wenigsten stabil sind, das Sinken der Absorbanz in der Zeiteinheit, ausgedrückt in Prozenten, ist am größten. Der Wert der Absorbanz für die Zeit  $t = 0$ , durch Extrapolation erhalten, wird als 100% angesehen. Es sind dies Systeme mit  $L = 4$  und 9, in denen wahrscheinlich einkernige Komplexe oder Komplexionen anwesend sind.

Die Änderungen der Absorbanz isomolarer Systeme, die den Punkten I bis IX im Dreieckdiagramm zugehören, wurden bei einer Wellenlänge  $\lambda = 415$  nm festgestellt. Die Isochrome mit einem maximalen Wert der Absorbanz im Dreieckdiagramm (Abb. 8) umgibt zwar jenen Punkt, der dem Verhältnis  $[Cu^{II}] : [TMtu] = 1 : 2$  entspricht, aber die unregelmäßige Form der Kurve ist der Beweis dafür, daß in diesen Systemen kompliziertere komplexbildende Reaktionen verlaufen. Eine wichtige Funktion in diesen Prozessen nimmt wahrscheinlich die Nitratgruppe [16, 17] ein.

Die Verfolgung der Abhängigkeit  $\Delta A$  von der Zusammensetzung des isomolaren Systems  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ —Aceton—Methanol—Tetramethylthioharnstoff mittels der Methode nach *Job—Ostrowskij* [20, 21] führte zum gleichen Ergebniss (Abb. 13). Beim Verhältnis  $[Cu^{II}] : [TMtu] = 1 : 2$  ist auf der Kurve ein ausgeprägtes Maximum zu ersehen, aber ihr Verlauf ist beträchtlich asymmetrisch. Beachtenswert ist der Umstand, daß Systeme mit dem Verhältnis  $[Cu^{II}] : [TMtu] = 1 : 1$  (Pkt. V), bei der angenommenen quadratisch-planaren Konfiguration, wenn das Zentralatom die Koordinationssphäre  $[Cu(L_0^{**})_3 TMtu]^{2+}$  haben sollte, kinetisch stabiler sind als Systeme mit dem Verhältnis  $1 : 3$  und mit einer möglichen Koordinationssphäre  $[CuL_0(TMtu)_3]^{2+}$  (Kurve *c* auf Abb. 12). Durch eine weitere Erniedrigung des Verhältnisses  $[Cu^{II}] : [TMtu]$  wird abermals die kinetische Beständigkeit des Systems erhöht, was man mit der Existenz von homogenen koordinierten Komplexen ( $[Cu(TMtu)_4]^{2+}$ ), in denen gemäß [22] geringere Voraussetzungen

\*  $L$  ist die Summe der molaren Konzentration  $[Cl^-]$  und  $[TMtu]$  gegenüber der molaren Konzentration  $[Cu^{II}]$  im System.

\*\*  $L_0$  = sauerstoffhaltiger Ligand der an das Zentralatom über das Sauerstoffatom gebunden ist.

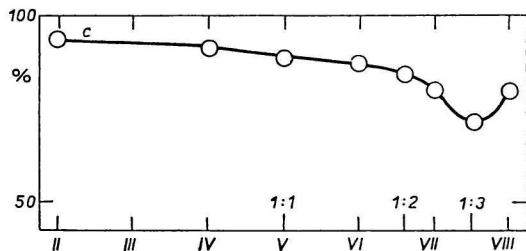
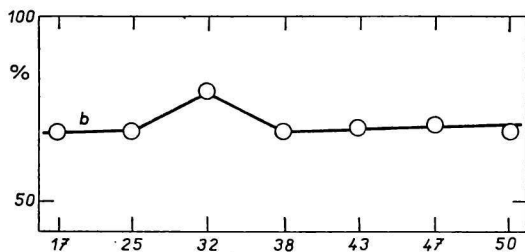
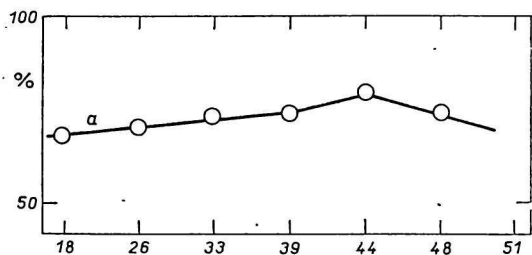
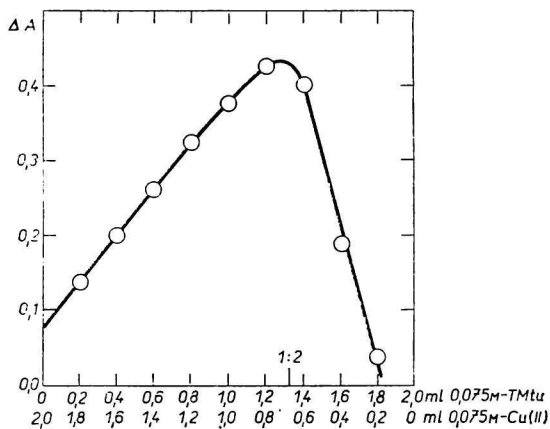


Abb. 12. Werte der Absorbanz isomolarer Systeme nach 2 Minuten vom Mischen der Lösungen (den Wert der Absorbanz in der Zeit  $t = 0$  wird als 100% angesehen). Die Ziffern auf der Achse der Abszissen entsprechen den einzelnen Punkten auf dem Dreieckdiagramm.

Abb. 13. Abhängigkeit der Absorbanz von der Zusammensetzung der isomolaren Lösungen des Systems  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ —Aceton—Methanol—Tetramethylthioharnstoff.



für innerkomplexe Redox-Veränderungen vorhanden sind, in Zusammenhang bringen kann. In diesem Zusammenhang ist es notwendig, an die Möglichkeit des Einflusses der Nitratgruppe auf die innerkomplexen Redox-Änderungen zu erinnern. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß die unterschiedliche kinetische Beständigkeit mit der Existenz von drei dativen  $\pi$ -Bindungen zwischen Cu(II) und den drei Liganden TMTu zusammenhängt, resp. eine Folge des Einflusses solcher Bindungen auf die nichtpolare Spaltung der Bindung  $\text{Cu} \rightarrow \text{L}$  ist, die in einer innerkomplexen Redox-Veränderung (Cu(II) verändert sich zu Cu(I),  $\text{L}^-$  zu  $\text{L}^\bullet$ , resp.  $\text{L}$  zu  $\text{L}^+$ ) zum Ausdruck kommen kann. In diesem Fall würde es sich also auch um den Einfluß des Liganden in *cis*-Stellung auf innerkomplexe Redox-Veränderungen (*cis*-Effekt) handeln. Eine solche Betrachtung würde die ursprüngliche Vorstellung [4] erweitern, welche derartige Redox-Konsequenzen bevorzugt im Zusammenhang mit dem gegenseitigen Einfluß der Liganden auf die *trans*-Koordinate in Erwägung zieht. Die Existenz des *cis*-Effekts in Pt(II)-Komplexen [23, 24] und der ausgesprochene Zusammenhang über die Beziehung der innerkomplexen Redox-Veränderungen und des *trans*-Effekts [25] sind mit den obenangeführten im Einklang.

Die Isochrome für  $\lambda = 472$  nm im Dreieckdiagramm (Abb. 8) umschließen den Pkt. 8, der dem Verhältnis  $[\text{Cl}^-] : [\text{Cu}^{\text{II}}] = 4 : 1$  entspricht. Die Lage des Punktes der maximalen Absorbanz und die Form der Isochrome erbringen den Beweis, daß in der Lösung von Methanol in Aceton als Lösungsmittel vorwiegend das Komplexion  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  entsteht, es wird also die Tendenz zur Bildung von Komplexionen  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  im weniger polaren Aceton, wie in der Arbeit [26] festgestellt wurde, in diesem Lösungsmittel erniedrigt.

### Literatur

1. Gažo J., Serátorová K., Kováčová J., Serátor M., *Chem. Zvesti* **14**, 497 (1960).
2. Kováčová J., Horváth E., Gažo J., *Chem. Zvesti* **23**, 15 (1969)
3. Horváth E., *Diplomarbeit*. Slowakische Technische Hochschule, Bratislava 1962.
4. Gažo J., *Chem. Zvesti* **19**, 826 (1965).
5. Kováčová J., *Dissertation*. Slowakische Technische Hochschule, Bratislava 1967.
6. Billeter O. C., *Ber.* **43**, 1857 (1910).
7. Lecher H., Heuck C., *Justus Liebigs Ann. Chem.* **438**, 181 (1924).
8. Dixon A. E., Hawthorne T., *J. Chem. Soc.* **91**, 124 (1907).
9. Braun J., Beschke E., *Ber.* **39**, 4377 (1906).
10. Škramovský S., *Čas. Čes. Lékár.* **21**, 1 (1941).
11. Horváth E., Kováčová J., unveröffentlichte Ergebnisse.
12. Pliško E., Gažo J., *Chem. Zvesti* **10**, 250 (1956).
13. Babko A. K., *Fiziko-chimičeskij analiz kompleksnych sojedinenij v rastvorach*, S. 298. Izdatelstvo Akademii Nauk Ukrajinskoj SSR, Kijev 1955.
14. Kováčová J., Horváth E., unveröffentlichte Ergebnisse.
15. Gažo J., Trúchly J., *Chem. Zvesti* **18**, 655 (1964).
16. Gažo J., *Ž. Neorg. Chim.* **3**, 116 (1958).
17. Gažo J., *Chem. Zvesti* **16**, 439 (1962).
18. Tsuchida R., *Bull. Chem. Soc. Jap.* **13**, 388 (1938).
19. Rundle R. E., *J. Phys. Chem.* **61**, 45 (1957).

20. Ostromyslenskij I., *Ber.* **44**, 268 (1911).
21. Job P., *Ann. Chim. (Paris)* **9**, 113 (1928).
22. Gažo J., *Chem. Zvesti* **15**, 20 (1961).
23. Grinberg A. A., Dobroborskaja A. J., *Ž. Neorg. Chim.* **1**, 42 (1952).
24. Grinberg A. A., *Chem. Zvesti* **13**, 201 (1959).
25. Gažo J., *Chem. Zvesti* **21**, 937 (1967).
26. Kompišová Z., Gažo J., *Chem. Zvesti* **20**, 105 (1966).

Übersetzt von K. Ullrich