

Die Oeffnung des Chelat-4-Ringes von Tetrammin-carbonat-kobalt(III)-komplexen

Doctoral Thesis

Author(s):

Scheidegger, Hans Adrian

Publication date:

1966

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000089787>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Diss. Nr. 3878

**Die Öffnung des Chelat-4-Ringes
von Tetrammin-carbonato-kobalt (III)-
komplexen**

ABHANDLUNG

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

HANS ADRIAN SCHEIDEGGER

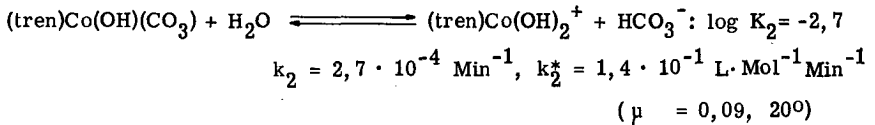
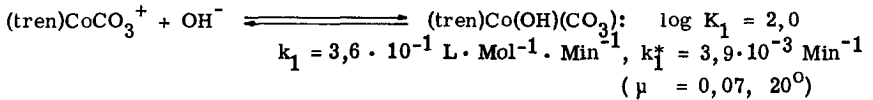
dipl. Ing.-Chem. ETH
geboren am 26. Mai 1938
von Wyssachen (Kt. Bern)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. G. Schwarzenbach, Referent
Prof. Dr. W. Schneider, Korreferent

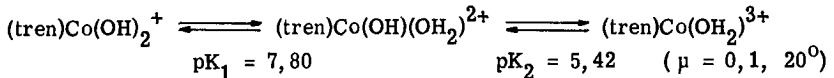
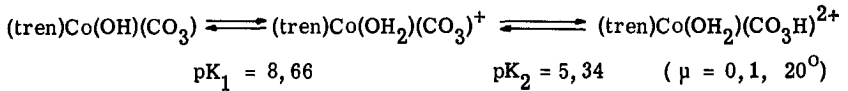
Juris Druck + Verlag Zürich
1966

III. ZUSAMMENFASSUNG

1. Es konnte eindeutig bewiesen werden, dass die Tetrammin-carbonato-kobalt(III)-komplexe auch in wässriger Lösung den geschlossenen Chelat-4-ring aufweisen, wie im Festkörper (Figur 1).
2. Wenn man die Lösungen des Komplexes $N_4CoCO_3^+$ mit Alkalihydroxid versetzt, so bildet sich in langsamer Ringöffnungsreaktion der Hydroxo-carbonatokomplex $N_4Co(OH)(CO_3)$ und anschliessend, noch langsamer der Dihydroxokomplex $N_4Co(OH)_2^+$. Beim Tren-carbonato-kobaltkomplex (bei dem die 4 Stickstoffligandatome die N von Tris-(β -aminoäthyl)amin = Tren bedeuten) sind diese Reaktionen besonders leicht zu untersuchen, weil keine Isomerisierung der Cis-Isomeren zu trans-(tren)Co(OH)(CO₃) bzw. trans-(tren)Co(OH)₂⁺ eintreten kann.
3. Durch eine Kombination von Ionentauschermethoden und den Resultaten von in einer Strömungsapparatur ausgeführten pH-metrischen Rasch-Acidifizierungen, gelang es, sowohl die Gleichgewichte als auch die Kinetik dieser Reaktionen aufzuklären (illustriert durch Figur 10):

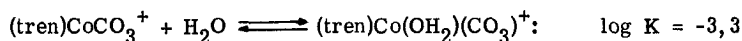


4. Der Carbonato-hydroxo- und der Dihydroxokomplex sind zweiprotonige Basen mit den folgenden pK-Werten:

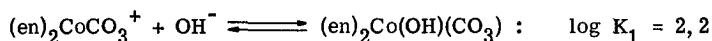


Die erste dieser zwei Protonierungsreaktionen kann nur in der Strömungsapparatur untersucht werden, da der Aquo-carbonato- sich mit einer Halbwertzeit von etwa 10 sec. in den Chelatkomplex zurückverwandelt und der Aquo-hydrogencarbonato-komplex mit einer Halbwertzeit von etwa 0,3 sec. CO_2 verliert.

Dem Gleichgewicht zwischen dem Komplex mit geschlossenem und geöffnetem Chelat-4-ring entspricht folgende Konstante:

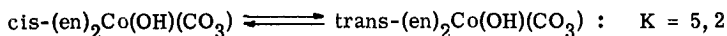


Beim entsprechenden Bisäthylendiamin-carbonatokomplex ist die Ringöffnung mit Alkalihydroxid durch folgende Zahlen charakterisiert:

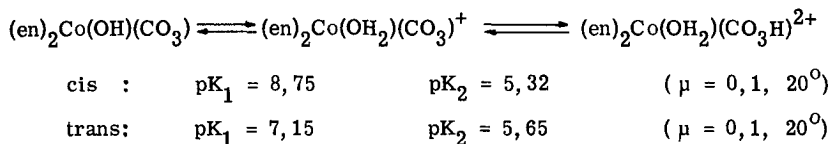


$$k_1 = 2,9 \cdot 10^{-1} \text{ L} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Min}^{-1}, \quad k_1^* = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ Min}^{-1}$$

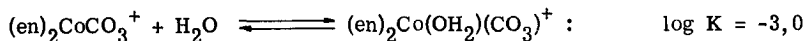
Der bei der Ringöffnung zunächst entstehende cis-Hydroxo-carbonatokomplex verwandelt sich mit einer Halbwertzeit von etwa 9 Tagen (bei $\text{pH} = 11$; $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,08$; 20°) in das Trans-Isomere. Das Gleichgewicht zwischen den Isomeren konnte ebenfalls aufgeklärt werden:



Diese Komplexe sind zweiprotonige Basen mit folgenden pK -Werten:

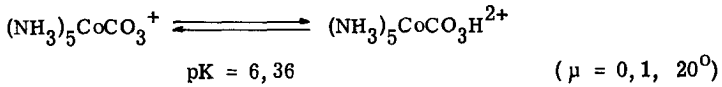


Im Gleichgewicht mit dem Chelatkomplex ist wiederum nur etwa 1 %o Aquo-komplex mit geöffnetem Chelatring vorhanden:



Die Halbwertzeit der Ringschlussreaktion vom Aquo-carbonato- zum Carbonatokomplex beträgt etwa 10 sec.

Für den Pentammin-carbonatokomplex wird in der Strömungsapparatur der folgende pK -Wert erhalten:



10. Die Bestimmung der Dissoziationskonstanten der "wahren" Kohlensäure H_2CO_3 in der Strömungsapparatur ergibt den Wert:

