



Doctoral Thesis

Die Chemie der {mü}-Hydroxo-Dikobalt(III)-Komplexe

Author(s):

Široký Otakar

Publication Date:

1973

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000150364> →

Rights / License:

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

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

**DIE CHEMIE DER μ -HYDROXO-DIKOBALT(III)-
KOMPLEXE**

ABHANDLUNG

zur Erlangung

des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften
der

**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE ZÜRICH**

vorgelegt von

OTAKAR ŠIROKÝ

dipl. Ing. Chem.

der Chemisch-technologischen Hochschule Prag

geboren am 14. Mai 1945

tschechoslowakischer Staatsangehöriger

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. G. Schwarzenbach, Referent

Prof. Dr. G. Geier, Korreferent

aku-Fotodruck

Zürich

1973

ZUSAMMENFASSUNG

Analoga des altbekannten dinuklearen "Triols" $(\text{H}_3\text{N})_3\text{Co}(\text{OH})_3\text{Co}(\text{NH}_3)_3^{3+}$, bei denen die drei koordinierten N einem terdentaten Chelatbildner angehören, sind erstmals in diesem Laboratorium gefasst und untersucht worden [6], [16]. Sie haben den eminenten Vorteil, dass eine Substitution der koordinierten N kaum zu befürchten ist, auch nicht in alkalischer Lösung. Während Bösch [16] das Triol mit dem Triamin VIII (tach) untersuchte, beschreibt diese Arbeit die Triole mit den Liganden VII (dapi) und XI (den). Es wird gezeigt, dass die Triole mit Säure rasch in Dirole übergehen, von denen es verschiedene Typen gibt, da anwesende Anionen in Brückenstellung gehen können anstelle einer der drei μ -OH-Gruppen. Die Bildung von Diaquodiold, Sulfatodiold und Nitratodiold wurde quantitativ untersucht. Studiert wurde ferner die alkalische Aufspaltung der Triole, die analog der sauren Aufspaltung in Stufen erfolgt. Die Zugabe von Alkalihydroxid führt vorerst zu augenblicklicher Deprotonierung, indem μ -Oxodiold (XXVI) entsteht, das dann langsam in Dihydroxodiold (XXVII) übergeht. Sehr viel langsamer erfolgt schliesslich die Aufspaltung zum mononuklearen $\text{N}_3\text{Co}(\text{OH})_3$. Einige dieser Reaktionen konnten quantitativ oder semiquantitativ erfasst werden durch Gleichgewichtsuntersuchungen und orientierende kinetische Studien.