

**Prom. Nr. 3278**

**Binukleare Chromkomplexe**  
**(Rhodo- und Erythro-Salze von Chrom [III])**

Von der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung  
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften  
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

Vorgelegt von  
**BALÁZS MAGYAR**  
dipl. Ing.-Chem. E.T.H  
ungarischer Staatsangehöriger

Referent: Herr Prof. Dr. G. Schwarzenbach  
Korreferent: Herr Prof. Dr. J. D. Dunitz

Juris-Verlag Zürich  
1962

## ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden die Rhodo- und Erythro-salze des dreiwertigen Chroms präparativ, sowie mit Hilfe von kryoskopischen, potentiometrischen und optischen Messungen untersucht.

Rationelle Vorschriften wurden für die Herstellung von Sulfaten der Acido-Erythro-Reihe angegeben. Es gelang die Herstellung eines neuen Komplexions der Rhodoreihe mit einfach gebundenem Aethylendiamin anstelle eines  $\text{NH}_3$ -Liganden, bei dem sich bemerkenswerterweise kein Chelatring bildet.

Die kryoskopischen Messungen in schmelzendem Natriumsulfatdekahydrat haben den zweikernigen Aufbau dieser Komplexe erneut bestätigt.

Mit pH-Messungen wurde vor allem die Deprotonierung der  $\mu$ -Hydroxo-Brücke studiert und gefunden, dass diese bei den Erythrokationen weniger leicht zu bewerkstelligen ist als bei den Rhodokationen.

Die Lichtabsorptionsmessungen ergaben das Resultat, dass die  $\mu$ -Hydroxo-Brückenkomplexe ähnliche Spektren aufweisen, wie die entsprechenden mononuclearen Chrom(III)-Komplexe. Dagegen besitzen die unstablen deprotonierten Kationen, welche  $\mu$ -Oxo-Brücken-Komplexe sind, ganz andere Lichtabsorptionseigenschaften.

Die Entprotonierung der  $\mu$ -Hydroxo-Brücke löst eine Folgereaktion aus, die im Austritt eines nicht in  $\mu$ -Stellung befindlichen Liganden und seinem Ersatz durch ein Hydroxylion besteht. Bei den Rhodosalzen wird  $\text{NH}_3$  ersetzt und bei den Erythro-salzen stets der Acidorest. Es handelt sich um eine Reaktion mit einer Halbwertszeit von einigen Sekunden bis einigen Minuten, deren Geschwindigkeit dem Gesetz mononuclearer Reaktionen gehorcht.