

## Short Communications

### DIFFERENTIALTHERMOANALYTISCHE, DERIVATIV THERMOGRAVIMETRISCHE UND THERMOGRAVIMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN VON BRENZCATECHIN-GERMANIUMSÄURE UND PYRIDIN-GERMANIUM-BRENCATECHINAT

N. KONOPIK, G. LIPTAY,\* H. BLAHA\*\* und S. BACHMAYER

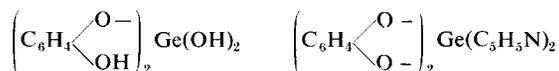
*Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien, Österreich;*

*\*Institut für Angewandte Chemie der Technischen Universität Budapest, Ungarn;*

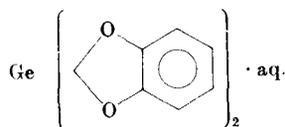
*\*\*Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien, Österreich*

(Eingegangen am 23. Dezember 1972)

According to microanalytical determinations the brutto formula of catechol-germanic acid should be written with two molecules of water. The thermal decomposition of this compound takes place with liberation of catechol; liberation of water can be excluded. Pyridine-germanium catecholate, however, decomposes by liberating pyridine, but no catechol is set free. The results clearly show that these two compounds have different molecular structures:

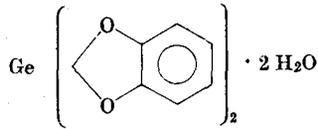


Aus einer wäßrigen Lösung, die Germaniumsäure und Brenzcatechin enthält, kristallisiert als schwerstlösliche Verbindung ein Komplex folgender Zusammensetzung:



Während in der Literatur kein Zweifel darüber besteht, daß das Verhältnis Germanium zu Brenzcatechin in der Verbindung 1 : 2 ist, wird der Wassergehalt entweder mit zwei oder 2.5 H<sub>2</sub>O angegeben. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Analyse Ge-haltiger Verbindungen schwierig ist und daher zu unterschiedlichen Ergebnissen führen kann. Die in unserem Laboratorium\* vorgenommenen zahlreichen Analysen der Verbindung ergaben eindeutig, daß die Summenformel mit 2 Molen Wasser zu formulieren ist:

\* Die Ausführung sämtlicher Elementaranalysen verdanken wir Herrn Dr. J. Zak, Mikroanalyt. Lab. am Institut für Physikal. Chemie der Univ. Wien.



Aber auch die in der Literatur beschriebenen thermogravimetrischen Befunde sind widersprechend. Während Bévillard [1] von einer vollständigen Zersetzung des Komplexes ohne Verlust von Wasser spricht, stellte Antikainen [2] fest, daß der Komplex bis zu 200° stabil ist und anschließend ein Gewichtsverlust einsetzt, der als Abspaltung von Brenzcatechin vermutet wurde.

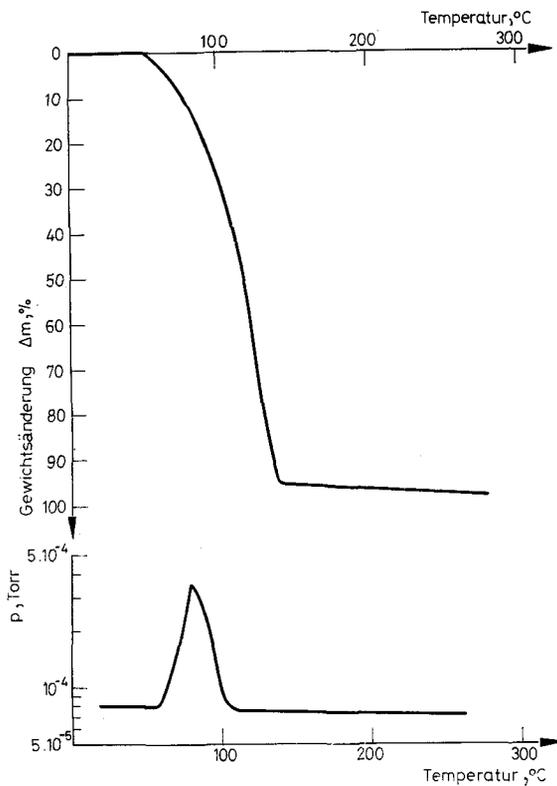


Abb. 1. TG-Kurve des Brenzcatechin-Germaniumsäure-Komplexes

Beide Arbeiten stimmen jedoch in der Feststellung überein, daß kein Wasser abgespalten wird. Man muß daher schließen, daß das Wasser in der Verbindung in chemisch gebundener Form vorliegt.

Demgegenüber führen Kondratenko et al. [3] den Gewichtsverlust beim Erhitzen der Komplexverbindung auf die Abgabe von Wasser zurück.

Eigene thermogravimetrische Untersuchungen lieferten folgende Ergebnisse: Im Vakuum sublimiert der Brenzcatechin-Germaniumsäure-Komplex unzersetzt\* (Abb. 1). Die Sublimation beginnt bei  $50^\circ$ , das Ende der Stufe liegt bei  $150^\circ$ . Die IR-Spektren von Ausgangsprodukt und Sublimat sind vollkommen identisch [4]. Die Durchführung dieser Untersuchung erfolgte mit dem Mettler Thermoanalyzer TA 1. Zur Druckmessung wurde eine Balzers Hochvakuum-Ionisationszelle HV 2 verwendet. Versuchsbedingungen: Einwaage 30 mg, Pt-Tiegel, Aufheizgeschwindigkeit  $1^\circ/\text{min}$ , Vakuum ca.  $10^{-4}$  mm Hg.

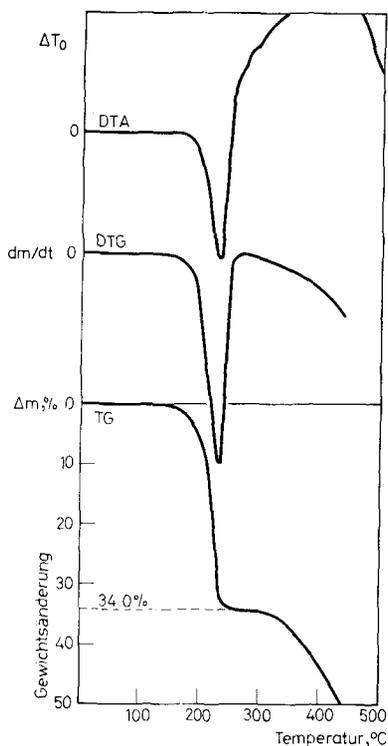


Abb. 2. DTA-, DTG- und TG-Kurven des Brenzcatechin-Germaniumsäure-Komplexes

In Luftatmosphäre (Abb. 2) konnte im Bereich von  $150$  bis  $275^\circ$  ein endothermer Gewichtsverlust von  $34\%$  beobachtet werden, welcher der Abgabe von  $1$  Mol Brenzcatechin entspricht (theor.:  $33,84\%$ ). Diese Untersuchungen wurden mit einem Derivatographen durchgeführt. Versuchsbedingungen: Einwaage  $200$  mg, Pt-Tiegel, Aufheizgeschwindigkeit  $3^\circ/\text{min}$ .

In Argon-Atmosphäre setzt bei  $130^\circ$  eine Gewichtsabnahme ein. Nach einem Gewichtsverlust von  $47,5\%$  ist im Diagramm eine schwache Stufe zu erkennen;

\* Es ist lediglich ein geringer Rückstand von  $\text{GeO}_2$  zu beobachten.

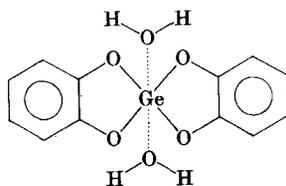
bei 280° ergibt sich ein Gewichtsverlust von 63%, der bis zum Ende der Aufnahme bei 860° auf 68% ansteigt. Die gesamte Gewichtsabnahme entspricht der Abspaltung von 2 Molen Brenzcatechin.

In analoger Weise erfolgt die Zersetzung des Komplexes in Stickstoff-Atmosphäre. Hierbei wurde an den kühleren Stellen der Apparatur ein weißes Sublimat erhalten, das IR-spektroskopisch [4] eindeutig als Brenzcatechin identifiziert werden konnte.

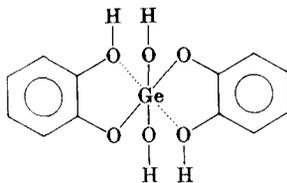
Aus diesen experimentellen Befunden geht hervor, daß der erste Schritt der Zersetzung des Komplexes in der Abspaltung von 1 Mol Brenzcatechin besteht und daß anschließend auch das 2. Mol Brenzcatechin aus dem Komplex entfernt wird.

In Übereinstimmung mit Bévillard [1] und Antikainen [2] – jedoch im Gegensatz zu Kondratenko und Mitarb. [3] – kann daher eine Abspaltung von Wasser mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Trotzdem wurde bisher von allen Autoren der Komplex mit 2 Molekülen koordinativ gebundenen Wassers formuliert:



Auf Grund des thermischen Verhaltens der Verbindung bestehen jedoch berechnete Zweifel an dieser Formulierung. Als Arbeitshypothese wurde daher von uns folgende Struktur des Komplexes vorgeschlagen:



Brenzcatechin ist nur mit je einem Sauerstoff kovalent an das Ge-Atom gebunden. Die zwei weiteren der insgesamt 4 kovalenten Bindungen des Germanium-Atoms stellen die beiden Ge–OH Bindungen dar.

Ein weiterer Hinweis, daß der Brenzcatechin-Germaniumsäure-Komplex nicht entsprechend Formel I aufgebaut sein kann, ergibt sich aus der DTA-, DTG- und TG-Untersuchung von Pyridin-Germanium-Brenzcatechinat\* (Abb. 3). Bei 170° beginnt ein endothermer Prozeß, der bei 250° beendet ist. Die Gewichtsabnahme beträgt 17,4% und entspricht der Abgabe von 1 Mol Pyridin aus der

\* Die Untersuchung erfolgte mit dem Derivatographen. Versuchsbedingungen: Luftatmosphäre, Einwaage 98,1 mg, Pt-Tiegel, Aufheizgeschwindigkeit 5°/min.

Komplexverbindung (theor.: 17.7%). Gleichzeitig mit der weiteren Abgabe von Pyridin tritt Zersetzung des Komplexes ein.

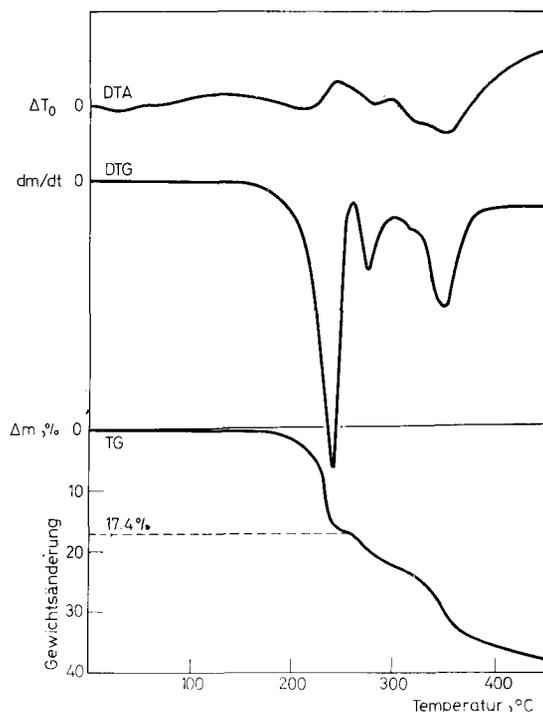


Abb. 3. DTA-, DTG- und TG-Kurven von Pyridin-Germanium-Brenzcatechinat

Dieses Ergebnis zeigt, daß das Pyridin in der Verbindung locker, also koordinativ gebunden ist. Für diese Verbindung ist Formel I zutreffend, wobei die beiden koordinativ gebundenen Wassermoleküle durch Pyridin zu ersetzen sind. Die Tatsache, daß im Gegensatz zu diesem Befund bei der Thermogravimetrie des Brenzcatechin-Germaniumsäure-Komplexes Brenzcatechin und nicht Wasser abgespalten wird, beweist eindeutig, daß Brenzcatechin in den beiden Komplextypen unterschiedlich gebunden ist.

Zur Klärung der Molekülstruktur sollen infrarotspektroskopische Untersuchungen herangezogen werden, worüber jedoch an anderer Stelle berichtet werden wird [4].

\*

Dem Vorstand des Institutes für Physikalische Chemie der Universität Wien, Herrn Prof. Dr. H. Nowotny, danken wir für wertvolle Diskussionen.

#### Literatur

1. P. BÉVILLARD, Bull. Chem. Soc. France 1954, 304.
2. P. J. ANTIKAINEN, Suomen Kemistilehti, B 32 (1959) 211.
3. L. A. KONDRATENKO, I. O. EGOROVA und A. N. ALEKSANDROVA, Khim. Tverd. Topl. 1969, 84.
4. N. KONOPIK und S. BACHMAYER: in Vorbereitung