

## Komplexverbindungen von Germaniumsäure mit ÄDTE und ÄDTE-Analogen, 1. Mitt.\*:

Äthylendiamintetraessigsäure

Von

N. Konopik und P. Mészáros

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Oktober 1967)

Die Verbindung  $\text{GeY} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  wird nach einem Verfahren dargestellt, das die Verwendung von flüchtigem  $\text{GeCl}_4$  vermeidet und direkt von Germaniumsäure-Lösungen ausgeht. Der Komplex, der analysenrein anfällt, wird thermogravimetrisch untersucht. In Wasser gelöst, erweist er sich als einbasige Säure,  $\text{H}[\text{Ge}(\text{OH})\text{Y}]$ . Die Dissoziationskonstante der komplexen Säure wird potentiometrisch bestimmt:  $K_c = 3,99 \cdot 10^{-3}$  ( $\text{p}K_c = 2,40$ ). Die Stabilitätskonstanten der komplexen Säure sowie des komplexen Anions werden ermittelt:  $K_{\text{H}_4\text{Y}} = 6,27 \cdot 10^4$  ( $\log K_{\text{H}_4\text{Y}} = 4,80$ );  $K_{\text{H}_3\text{Y}^-} = 3,34 \cdot 10^4$  ( $\log K_{\text{H}_3\text{Y}^-} = 4,52$ ) ( $25^\circ\text{C}$ ; Ionenstärke  $0,1m$ ).

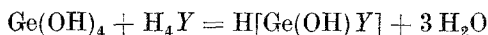
The complex compound  $\text{GeY} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  is prepared directly from germanic acid solutions, avoiding volatile  $\text{GeCl}_4$ . It has been submitted to thermogravimetric analysis. Dissolved in water, it proves to be a monobasic acid,  $\text{H}[\text{Ge}(\text{OH})\text{Y}]$ . The dissoziation constant of the complex acid is determined potentiometrically:  $K_c = 3,99 \cdot 10^{-3}$  ( $\text{p}K_c = 2,40$ ). The stability constants of the complex acid as well as of the complex anion are evaluated:  $K_{\text{H}_4\text{Y}} = 6,27 \cdot 10^4$  ( $\log K_{\text{H}_4\text{Y}} = 4,80$ );  $K_{\text{H}_3\text{Y}^-} = 3,34 \cdot 10^4$  ( $\log K_{\text{H}_3\text{Y}^-} = 4,52$ ), at  $25^\circ\text{C}$ ; ionic strength  $0,1m$ .

### Einleitung

Germaniumsäure reagiert mit den Formen  $\text{H}_4\text{Y}$  und  $\text{H}_3\text{Y}^-$  der Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTE) unter Bildung von 1 : 1-Komplexverbindungen annähernd gleicher Stabilität<sup>1</sup>

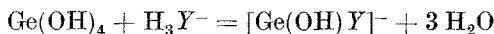
\* Herrn Prof. Dr. J. W. Breitenbach zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> N. Konopik, Z. anal. Chem. **224**, 107 (1967).



$$K_{\text{H}_4\text{Y}} = \frac{[\text{H}[\text{Ge(OH)Y}]]}{[\text{Ge(OH)}_4][\text{H}_4\text{Y}]}$$

bzw.



$$K_{\text{H}_3\text{Y}^-} = \frac{[\text{Ge(OH)Y}^-]}{[\text{Ge(OH)}_4][\text{H}_3\text{Y}^-]}$$

Der Komplex mit  $\text{H}_4\text{Y}$  ist eine einbasige Säure, jener mit  $\text{H}_3\text{Y}^-$  das zugehörige Anion. Um die durch Lösungsanalyse erhaltenen Ergebnisse zu überprüfen, sollten die komplexen Verbindungen in fester Form dargestellt und ihre Eigenschaften, auch in wäßriger Lösung, untersucht werden.

### Experimentelles

#### 1. Reagentien

$\text{GeCl}_4$ -Ampullen (purum), Fluka AG;  $\text{GeO}_2$  (99,999%), Loba-Chemie; Titriplex III ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , Glykokoll (Puffersubstanzen nach *Sørensen* zur pH-Bestimmung),  $\text{KH}(\text{JO}_3)_2$ , 60proz.  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , Aceton (sämtliche Präparate zur Analyse), E. Merck AG;  $\text{KClO}_4$  (p. a.), Retort Inc.;  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  (Fixanal),  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (rein), Riedel de Haën AG; Äther, Benzol,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  (chem. rein).

#### 2. Lösungen

Pufferlösungen zum Eichen des pH-Meters: Acetatpuffer ( $\text{pH} = 4,64 \pm 0,01$ ); Phosphatpuffer ( $\text{pH} = 7,00$ ), beide Metrohm AG, Herisau (Schweiz). Pufferlösungen für die Polarographie: 0,066- und 0,133*m*-Phosphatpuffer ( $\text{pH} = 6,77$  bzw. 6,72); 0,1*m*-Glykokollpuffer ( $\text{pH} = 2,90$ ), bestehend aus 0,1*m*-Glykokoll-Lösung (0,1*m* an  $\text{NaClO}_4$ ) + 0,1*m*- $\text{HClO}_4$ -Lösung; Ionenstärke: 0,1*m* \*.

Germaniumsäure-Stammlösung: Ihre Konzentration wurde nach *Wunderlich* und *Göhring*<sup>2</sup> bestimmt.

Die alkalischen Maßlösungen ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ) wurden auf  $\text{KH}(\text{JO}_3)_2$  eingestellt; der Faktor der  $\text{HCl}$ -Lösung wurde mit  $\text{KOH}$ -Lösung ermittelt. Die Endpunktsbestimmung erfolgte stets auf potentiometrischem Wege. Zum Titrieren wurde ausgekochtes und im Stickstoffstrom erkaltetes Wasser verwendet.

#### 3. Darstellung der Substanzen und Reinheitsprüfung

Die Darstellung des Komplexes  $\text{GeY} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  erfolgte zunächst nach *Langer*<sup>3</sup>. Die beiden Komponenten  $\text{GeCl}_4$  und  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  wurden im Verhältnis 1 : 1 eingesetzt. Um Verdampfungsverluste zu vermeiden, wurde

\* Nach *B. E. Conway*, *Electrochemical Data*, S. 214. Elsevier, 1952.

<sup>2</sup> *E. Wunderlich* und *E. Göhring*, *Z. anal. Chem.* **169**, 346 (1959).

<sup>3</sup> *H. G. Langer*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 59 (1964).

die  $\text{GeCl}_4$ -Ampulle unter der Flüssigkeitsoberfläche geöffnet. Die Reinheitsprüfung (s. u.) des auf diese Weise dargestellten Präparates ergab, daß es zweckmäßig ist, einen geringen Unterschub (etwa 2%) an  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  zu verwenden. Beim Abkühlen der sauren Reaktionslösung (pH-Wert etwa 0,8) kann nämlich schwerlösliche *ÄDTE* mit der Komplexverbindung ausfallen, während überschüssige Germaniumsäure in Lösung verbleibt. Die Ausbeute betrug 80—85%. Die Substanz wurde im Vakuumexsiccator über Calciumchlorid bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die gut ausgebildeten farblosen Kristallnadeln wurden in Wasser gelöst; ein aliquoter Teil der Lösung wurde mit 0,066*m*-Phosphatpuffer (pH = 6,77) versetzt und unmittelbar nach dem Zusammenmischen kathodisch und anodisch polarographiert. Die mit hoher Empfindlichkeit aufgenommenen Polarogramme zeigen eine verschwindend kleine Ge- und *ÄDTE*-Welle\*, hervorgerufen durch den Zerfall des Komplexes. Jenes Präparat, das aus einer genau im Verhältnis 1 : 1 bereiteten Lösung ausfiel, zeigt dagegen eine relativ große *ÄDTE*-Welle, die eine Verunreinigung durch freie *ÄDTE* anzeigt. Die polarographische Methode ist somit ganz ausgezeichnet zur Reinheitskontrolle frisch bereiteter Komplex-Lösungen geeignet.

Die Elementaranalyse\*\* ergab folgende Werte (Gew. %):

$\text{GeY} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .	Ber. C 30,26, H 4,06, N 7,06.
	Gef. C 30,06, H 4,01, N 7,08.

Der Nachteil dieser Darstellungsmethode liegt in der leichten Flüchtigkeit und Hydrolysierbarkeit von  $\text{GeCl}_4$ , das in die beinahe siedende  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ -Lsg. eingebracht wird. Außerdem schwankt der Inhalt der  $\text{GeCl}_4$ -Ampullen beträchtlich. Daher wurde versucht, für die Darstellung von  $\text{GeY} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  anstelle von  $\text{GeCl}_4$  eine Germaniumsäure-Lsg. zu verwenden. Der pH-Wert des Reaktionsgemisches wurde zunächst mittels 1*n*-HCl auf ca. 1,1 gebracht (polarographisch wurde festgestellt, daß bei diesem pH-Wert aus der kochenden Lsg. kein  $\text{GeCl}_4$  entweicht). Eine ca. 0,1*m*-Germaniumsäure-Lsg. wurde durch 3stdg. Kochen und Rühren eines Überschusses von  $\text{GeO}_2$  in Wasser erhalten<sup>4</sup>.

Die Komplexverbindung wurde auf folgende Weise dargestellt: 50 ml 0,1*m*-Germaniumsäure-Lsg. (aus solchen Lsgn. fällt auch beim Abkühlen auf Zimmertemp. kein  $\text{GeO}_2$  aus) werden in einen 100 ml-Weithals-Erlenmeyerkolben pipettiert; die berechnete Menge  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  wird hinzugefügt und die Lsg. unter Rühren bis 100°C erwärmt. Nach Zusatz der Salzsäure wird noch einmal kurz aufgekocht. Beim Abkühlen kristallisiert  $\text{GeY} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  aus. Die polarographische Reinheitsprüfung ergab keine Verunreinigung an *ÄDTE* oder Germaniumsäure (s. o.). Die Ausb. betrug 87%.

Bei der Elementaranalyse wurden folgende Werte gefunden (Gew. %):

$\text{GeY} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .	Ber. C 30,26, H 4,06, N 7,06.
	Gef. C 30,19, H 4,20, N 6,70.

Verbrennungsrückst. ( $\text{GeO}_2$ ). Ber. 26,36. Gef. 26,36.

\* Bei gleicher Konzentration ist die Ge-Welle etwa doppelt so hoch wie die *ÄDTE*-Welle.

\*\* Die Ausführung sämtlicher Elementaranalysen verdanken wir Herrn Dr. J. Zak, Mikroanalyt. Lab. am Inst. f. Physikal. Chemie der Universität Wien.

<sup>4</sup> W. A. Wechow, B. S. Wituchnowskaja und R. F. Doronkina, Isw. WUS. SSSR., Khim. i khim. tekhnol. 7, 1018 (1964).

Verwendet man anstelle des Dinatriumsalzes Äthylendiamintetraessigsäure selbst, so kann man auf Zugabe von Salzsäure verzichten. Der pH-Wert der Lösung beträgt in diesem Fall etwa 2,4. Die Kristallisation erfolgt nicht so spontan wie aus den stärker sauren Lsgn., die Kristalle sind aber wesentlich besser ausgebildet. Das so erhaltene  $\text{GeY} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  fällt analysenrein an; die Ausb. beträgt 87%.

In Analogie zu der Vorschrift für das Na-Salz wurde das K-Salz der komplexen Säure nach Langer<sup>3</sup> dargestellt. Etwa 0,4 g  $\text{GeY} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  wurden in ca. 10 ml Wasser aufgeschlämmt und mit 0,1 n-KOH auf pH = 7 gebracht; es resultiert eine klare Lsg. Nach Zugabe von ca. 200 ml Aceton zur Ausfällung des K-Salzes wurde die Lsg. mit Niederschlag einige Zeit im Kühlschrank gehalten und anschließend abgenutscht. Die Ausb. betrug 85%. Die im Vakuumexsiccator über  $\text{CaCl}_2$  getrocknete Substanz erwies sich als sehr hygroskopisch, so daß die Bestimmung des Wassergehaltes durch Erwärmen im Trockenschrank und anschließendes Wägen nicht möglich war. Die Thermogravimetrie\* ergab bei 90° C einen Gewichtsverlust von 3 Molen Wasser pro Mol Salz, entsprechend der Formel  $\text{K}[\text{Ge}(\text{OH})\text{Y}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ \*\* (s. Abb. 1). Die Elementaranalyse ergab folgende Werte (Gew. %):

$\text{K}[\text{Ge}(\text{OH})\text{Y}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . Ber. C 25,55, H 4,06, N 5,95.  
Gef. C 25,52, H 3,90, N 6,18.

Rückstand ( $\frac{1}{2} \text{K}_2\text{O} \cdot \text{GeO}_2$ ). Ber. 32,20. Gef. 31,58.

#### 4. Polarographische Messungen

Sämtliche Polarogramme wurden mit dem Polarecord E 261 der Firma Metrohm aufgenommen. Als Bezugs elektrode diente eine mit gesätt. NaCl gefüllte Ag/AgCl-Elektrode. Der zum Entlüften verwendete  $\text{N}_2$  wurde durch konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , über eine elektrisch geheizte Aktivkupfersäule und schließlich durch 0,1 m-KCl-Lsg. geleitet. Die Temperatur wurde mittels eines Ultrathermostaten auf  $25 \pm 0,01^\circ \text{C}$  konstant gehalten. Für die Konzentrationsbestimmungen wurden die kathodische Ge-Welle ( $E_{1/2}$  bei ca.  $-1,4 \text{ V}^5$ ) sowie die anodische ÄDTE-Welle ( $E_{1/2}$  bei ca.  $+0,1 \text{ V}$  in Phosphatpuffer<sup>6</sup>) herangezogen. Die einzelnen Konzentrationen wurden sowohl mit Hilfe von Eichkurven als auch nach der Methode der Standardzugabe ermittelt.

#### 5. Potentiometrische Messungen

Als Meßgerät diente der Kompensator E 388 der Fa. Metrohm; als Indikatorelektrode eine kombinierte Glaselektrode Type EA 121 UX derselben Firma (bei der Bestimmung der Aciditätskonstante der komplexen Säure wurde eine nichtkombinierte Glaselektrode Type UG 2 verwendet, s. u.). Die lineare Beziehung zwischen Potential und gegebenem pH-Wert war bei beiden Puffern mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,01 \text{ pH-Einheiten}$  erfüllt.

Um die Wasserstoffionenkonzentration in den Gleichgewichtslösungen in Glykokollpuffer zu bestimmen, wurden Eichlösungen bekannter Acidität

\* Die Thermogravimetriekurven wurden in dankenswerter Weise von Herrn Dr. H. Blaha, Inst. f. Anorgan. Chemie der Universität Wien, aufgenommen.

\*\* Langer<sup>3</sup> formuliert das Na-Salz mit 4 Molen Wasser.

<sup>5</sup> P. Valenta und P. Zuman, Anal. Chim. Acta **10**, 591 (1954).

<sup>6</sup> B. Matyska und I. Kösster, Coll. Czech. Chem. Comm. **16**, 221 (1951).

mit der Ionenstärke 0,1m (mit HCl und KCl) hergestellt, die pH-Werte gemessen und folgender Zusammenhang gefunden:  $-\log [H^+] + 0,067 \pm \pm 0,007 = \text{pH}$ .

Die Titration wäßriger Komplex-Lsgn. erfolgte unter den gleichen Bedingungen, unter denen die Titrationskurven der *ADTE* erhalten wurden<sup>7</sup>. Die für die Berechnung der Aciditätskonstante der komplexen Säure benötigten Wasserstoffionenkonzentrationen wurden mit Hilfe der Meßkette:

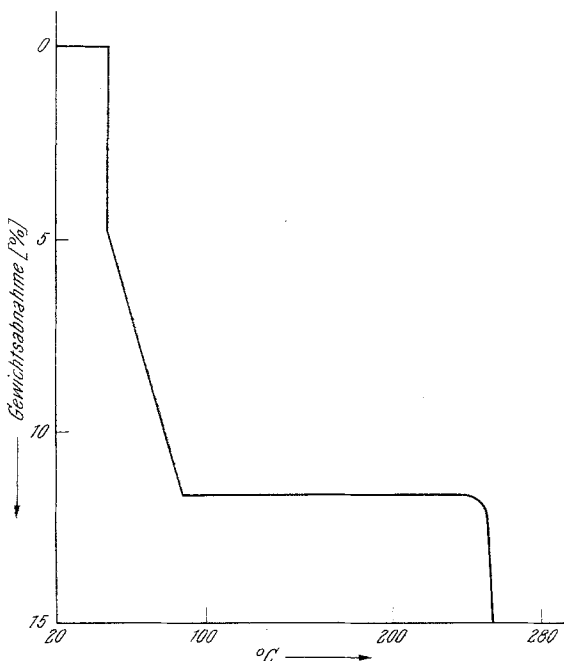


Abb. 1. Thermogravimetrieurve von  $K[Ge(OH)Y] \cdot 3 H_2O$

Einfache Glaselektrode/ $H^+$ ,  $Cl^-/AgCl/Ag$  gewonnen. Da einige Vorversuche gezeigt hatten, daß oberhalb von pH 4,4 der pH-Wert der Lsg. infolge Zersetzung des Komplexsalzes unter Bildung von Wasserstoffionen abnimmt, wurde stets nur bis  $\text{pH} = 3,2$  (d. s. ca. 0,7 Äquivalente KOH) titriert.

## Ergebnisse

### A. Untersuchungen an den festen Verbindungen

#### 1. Thermisches Verhalten

$GeY \cdot 2 H_2O$  verliert sowohl im Trockenschrank als auch auf Grund der Thermogravimetrieurve (s. Abb. 2) 1 Mol Wasser bei etwa  $100^\circ C$  und das zweite bei etwa  $190^\circ C$ . In dem dazwischenliegenden Temperatur-

<sup>7</sup> P. Mészáros, G. Vinek und N. Konopik, Mh. Chem. **98**, 1810 (1967).

bereich bleibt das Gewicht praktisch konstant; ebenso nach Abgabe des zweiten Mols Wasser bis etwa  $300^{\circ}\text{C}$  (Beginn der Zersetzung). Stehenlassen der bei  $100^{\circ}\text{C}$  getrockneten Substanz an der Luft bewirkt, daß nach etwa 5 Stdn. das ursprüngliche Gewicht, also die Formel  $\text{GeY} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wieder erreicht wird. Die bei  $190^{\circ}\text{C}$  getrocknete Substanz ( $\text{GeY}$ ) dagegen ist nicht hygroskopisch.

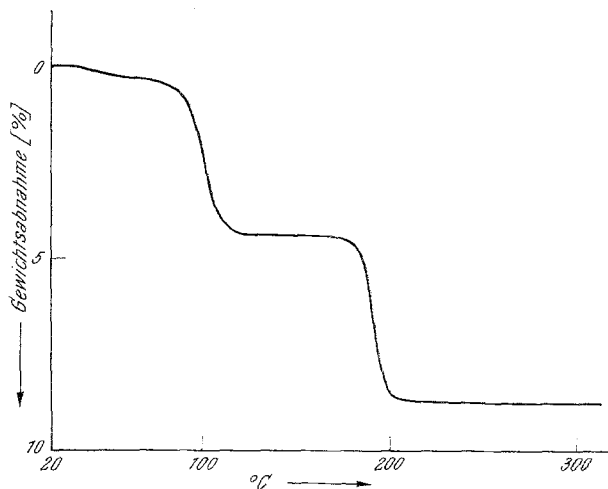


Abb. 2. Thermogravimetrie-Kurve von  $\text{GeY} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

## 2. und 3. Röntgenographische und IR-spektroskopische Untersuchungen

Die hierbei erhaltenen Ergebnisse werden in der Arbeit über die Komplexe mit  $\text{ADTE}$ -Analogen diskutiert werden.

## 4. Modellversuche

Die Komplexverbindung  $\text{GeY}$  wurde mit den Atomkalotten von *Stuart* und *Briegleb* aufgebaut. Für  $\text{Ge}$  wurde ein Modell in der Art der kovalenten Zentralatome mit oktaedrischer Umgebung angefertigt. (Die Bindung zwischen  $\text{Ge}$  und den Carboxylgruppen der  $\text{ADTE}$  ist in  $\text{GeY}$  auf Grund der IR-Spektren eindeutig kovalent.) Für die Größe des Modells wurde eine  $\text{Ge}-\text{O}$ -Bindungslänge von  $1,90 \text{ \AA}$  ( $r_{\text{O}} = 0,73 \text{ \AA}$ ) zugrunde gelegt. Mit diesem Modell läßt sich die wasserfreie Verbindung bei oktaedrischer Koordination des Germaniums (die Stickstoffatome an zwei benachbarten, die Carboxylgruppen an den restlichen Koordinationsplätzen) in einkerniger Form aufbauen (s. Abb. 3)\*. Während 3 Carboxyl-

\* Die von *Langer*<sup>3</sup> vorgeschlagene zweikernige Form konnte mit diesem Modell nicht aufgebaut werden.

gruppen ohne Schwierigkeit an Ge gebunden werden können, kann die Bindung der 4. Carboxylgruppe nur unter Spannung bewerkstelligt werden. Somit wird verständlich, daß diese Carboxylgruppe als Ligand leicht durch eine Hydroxylgruppe ersetzt werden kann. Diese Annahme wird auch durch die Tatsache bestätigt, daß das zweite Mol Wasser der Verbindung  $\text{GeY} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  erst bei  $190^\circ \text{C}$  abgegeben wird. In der Komplexverbindung

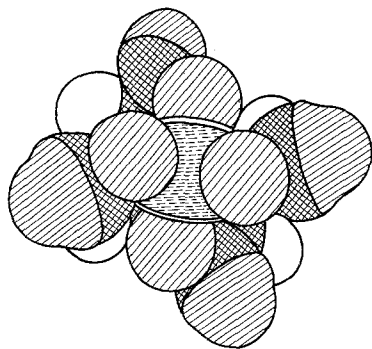


Abb. 3. Kalottenmodell für  $\text{GeY}$   
 weiß: Wasserstoff  
 schräg gestreift: Sauerstoff  
 strichliert: Germanium  
 gekreuzt: Kohlenstoff

$\text{GeY} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , die in wäßriger Lösung eine einbasige Säure darstellt, ist die 6. Koordinationsstelle offenbar durch eine Hydroxylgruppe und nicht durch die Carboxylgruppe besetzt.

## B. Untersuchungen in Lösung

### 1. Löslichkeit

$\text{GeY} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  löst sich bei Zimmertemperatur praktisch nicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln (wie Äther, Benzol,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  u. a.). Die Löslichkeit in Wasser ist etwas größer als  $10 \text{ mMol/l}$ . Die Auflösung erfolgt sehr langsam.

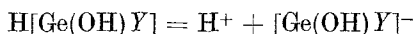
### 2. Potentiometrische Titration von Lösungen der komplexen Säure

Der pH-Wert einer  $10 \text{ mm-GeY} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung in  $0,1 \text{ m-KClO}_4$  beträgt  $2,450 \pm 0,005$  und bleibt im Verlauf von 4 Tagen praktisch konstant. Wie später (s. Abschn. 4) noch ausgeführt werden wird, erfolgt der Zerfall der Komplexe sehr langsam.

Die Titration von  $10$ -,  $5$ -,  $2$ - und  $1 \text{ mm}$ -Lösungen von  $\text{GeY} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  in  $0,1 \text{ m-KCl}$  mit  $0,05 \text{ n-KOH}$  ergibt, daß der Komplex eine einbasige Säure darstellt. Die Titrationskurven sind um den Neutralisationspunkt (bei etwa  $\text{pH} = 7$ ) praktisch symmetrisch und der pH-Sprung von  $5$  auf  $9$  erfolgt zwischen  $0,98$  und  $1,06$  Äquivalenten zugegebener  $\text{KOH}$ . Ob dest. Wasser,  $0,1 \text{ m-KCl}$ - oder  $0,1 \text{ m-KClO}_4$ -Lösung als Lösungsmittel verwendet wird, ist praktisch ohne Einfluß auf die Titrationskurven. Eine tägliche Wiederholung der Titration der einmal hergestellten Komplexlösung ergibt allerdings, daß die zur Neutralisation benötigte Menge  $\text{KOH}$  innerhalb von  $5$  Tagen auf  $1,084$  Äquivalente ansteigt. Der Grund hierfür ist die allmähliche Einstellung der Komplexgleichgewichte, wobei  $\text{ÄDTE}$  frei wird, die einen Mehrverbrauch an  $\text{KOH}$  verursacht.

## 3. Berechnung der Aciditätskonstante der komplexen Säure

Die Konstante für das Dissoziationsgleichgewicht



ist durch

$$K_c = \frac{[\text{H}^+][\text{Ge}(\text{OH})\text{Y}^-]}{[\text{H}[\text{Ge}(\text{OH})\text{Y}]]} = \frac{([\text{H}^+] + ac_K)[\text{H}^+]}{c_K - ([\text{H}^+] + ac_K)}$$

gegeben. ( $a \dots$  zugegebene Mole KOH pro Mol Komplex;  $c_K = [\text{H}[\text{Ge}(\text{OH})\text{Y}]] + [\text{Ge}(\text{OH})\text{Y}^-] \dots$  Gesamtkomplexkonzentration [Mol/l];  $ac_K \dots$  Konzentration des bereits neutralisierten Anteils des Komplexes.)

Die folgende Tabelle gibt die Meßwerte einer der Titrationskurven wieder.

Zugegebene 0,05 <i>n</i> -KOH [ml]; $f = 1,010$	$ac_K$ [Mol/l] · 10 <sup>3</sup>	$c_K$ [Mol/l] · 10 <sup>3</sup>	$[\text{H}^+]$ [Mol/l] · 10 <sup>3</sup>
0	0	4,9894	2,9598
1,00	0,6645	4,9238	2,4034
2,04	1,3372	4,8573	1,9103
3,00	1,9423	4,7975	1,4949
4,00	2,5570	4,7368	1,0949
5,00	3,1562 <sub>5</sub>	4,6776	0,7361 <sub>5</sub>

Eine Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergibt

$$K_c = 3,99 \cdot 10^{-3} \quad (\text{p}K_c = 2,40) \quad \text{für } 25^\circ \text{C, Ionenstärke } 0,1 \text{ m (KCl)}.$$

Die maximale Abweichung der aus den einzelnen Punkten berechneten  $K_c$ -Werte von diesem Wert beträgt  $\pm 8\%$  bzw. 0,035 Einheiten in  $\text{p}K_c^*$ .

## 4. Berechnung der Stabilitätskonstante des komplexen Anions

Um das Verhalten einer Lsg. der komplexen Säure in Abhängigkeit von der Zeit polarographisch verfolgen zu können, wurde eine 2*mm*-Lösung von  $\text{GeY} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  in einem Glykokoll-Puffer,  $\text{pH} = 2,9$  hergestellt (der  $\text{pH}$ -Wert entspricht jenem einer 2 *mm*-Lösung des Komplexes in Wasser). Die Lösung wurde im Thermostaten bei  $25^\circ \text{C}$  aufbewahrt; in bestimmten

\* Eine rechnerische Berücksichtigung der Tatsache, daß sich die Komplexe bereits in der Zeit zwischen Auflösen und Titration — wenn auch nur sehr geringfügig — zersetzen, führt zu Änderungen im  $\text{p}K_c$ -Wert, die wesentlich kleiner als die tatsächliche Streuung dieser Werte sind.



Zeitabständen wurden Proben entnommen, polarographiert und der pH-Wert kontrolliert. Am Anfang nimmt die  $\dot{A}DTE$ -Konzentration relativ rasch zu; nach 3 Tagen sind bereits 50% der Gleichgewichtskonzentration vorhanden. Nach etwa 2 Wochen ändert sich die  $\dot{A}DTE$ -Konzentration nur mehr wenig und strebt einem Gleichgewichtswert zu (s. Abb. 4). Als solcher wurde schließlich der 9 Wochen nach dem

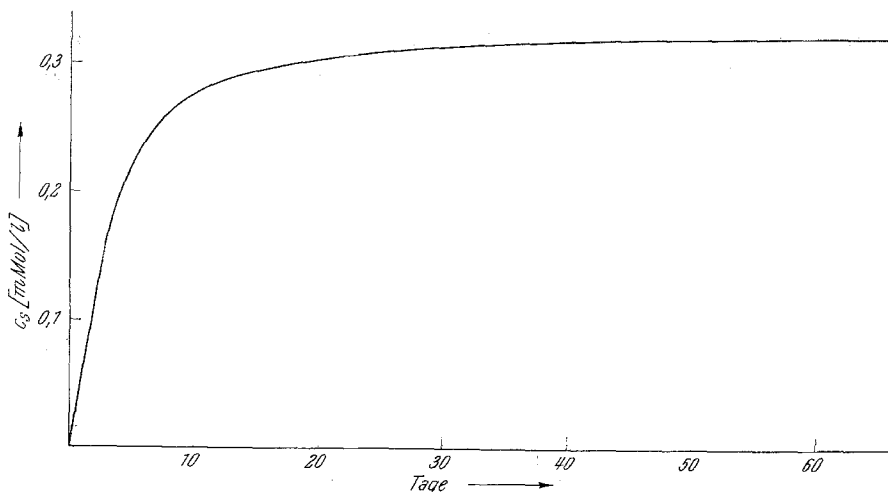


Abb. 4. Zerfall der Komplexverbindungen in Abhängigkeit von der Zeit ( $c_K = 2,002$  mmol/l; Glykokollpuffer pH = 2,9)

Auflösen gemessene Wert angesehen. Der End-pH-Wert der Lösung betrug 2,846; die Gesamtkonzentration  $c_s$  an freier  $\dot{A}DTE$ : 0,322 mmol/l. Auf Grund der Gleichgewichtskonzentrationen kann die Stabilitätskonstante des komplexen Anions berechnet werden.

Die Konzentration an  $H_3Y^-$  läßt sich nach

$$[H_3Y^-] = \frac{c_s}{\frac{[H^+]^2}{k_5 k_1} + \frac{[H^+]}{k_1} + 1 + \frac{k_2}{[H^+]}}$$

berechnen. Für  $k_5$ ,  $k_1$  und  $k_2$  wurden die kürzlich ermittelten Konstanten der  $\dot{A}DTE$ <sup>7</sup> eingesetzt. Da  $[Ge(OH)_4] = c_s$  und  $c_K = H[Ge(OH)Y] + [Ge(OH)Y^-] + c_s$ , ergibt sich die Konzentration an komplexem Anion zu

$$[Ge(OH)Y^-] = \frac{c_K - c_s}{\frac{[H^+]}{K_c} + 1}$$

Mit  $[H^+] = 1,66 \cdot 10^{-3}$  Mol/l,  $c_s = 0,322 \cdot 10^{-3}$  Mol/l,  $c_K = 2,002 \cdot 10^{-3}$  Mol/l,  $k_5 = 4,60 \cdot 10^{-2}$ ,  $k_1 = 7,50 \cdot 10^{-3}$ ,  $k_2 = 2,80 \cdot 10^{-3}$  und  $K_c = 3,99 \cdot 10^{-3}$  erhält man für die in der Einleitung definierte Stabilitätskonstante des komplexen Anions folgenden Wert:

$$K_{H_3Y^-} = 3,34 \cdot 10^4 \quad (\log K_{H_3Y^-} = 4,52)$$

für 25° C und Ionenstärke 0,1 *m* (Glykokollpuffer mit NaClO<sub>4</sub>).

### 5. Berechnung der Stabilitätskonstante der komplexen Säure

Aus der Stabilitätskonstante des komplexen Anions  $K_{H_3Y^-}$ , der Dissoziationskonstante der komplexen Säure  $K_c$  sowie der ersten Dissoziationskonstante der *ÄDTE* kann die Stabilitätskonstante der komplexen Säure berechnet werden:

$$K_{H_4Y} = K_{H_3Y^-} \frac{k_1}{K_c}$$

Mit den Zahlenwerten für  $K_{H_3Y^-}$ ,  $K_c$  und  $k_1$  (s. das vorangehende Kapitel) erhält man nach der oben angeführten Gleichung

$$K_{H_4Y} = 6,27 \cdot 10^4 \quad (\log K_{H_4Y} = 4,80).$$

Die folgende Tabelle erlaubt den Vergleich zwischen den nunmehr ermittelten und den früher gefundenen Werten für die Stabilitätskonstanten  $K_{H_4Y}$  und  $K_{H_3Y^-}$ .

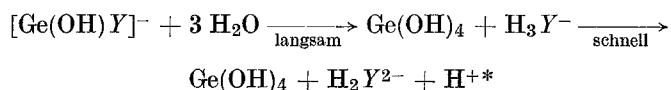
	Diese Arbeit	Berechnet nach der in <sup>1</sup> besprochenen Methode mit Hilfe der Dissoziationskonstanten der <i>ÄDTE</i>	
		Zitat <sup>8, 9</sup>	Zitat <sup>7</sup>
$K_{H_4Y}$	$6,27 \cdot 10^4$	$6,27 \cdot 10^4$	$6,53 \cdot 10^4$
$K_{H_3Y^-}$	$3,34 \cdot 10^4$	$3,78 \cdot 10^4$	$4,42 \cdot 10^4$

### 6. Zerfall des komplexen Anions in Phosphatpuffer

Der Zerfall in Ge(OH)<sub>4</sub> und H<sub>3</sub>Y<sup>-</sup> in Phosphatpuffer ist praktisch vollständig und erfolgt wesentlich rascher als in Glykokollpuffer. Beispielsweise ist eine 1 mMol.-Lsg. des Komplexes in 0,133 *m* Phosphatpuffer (pH = 6,72) nach einigen Wochen vollständig zerfallen. Die Reaktion wurde polarographisch verfolgt. Die Zerfallsreaktion

<sup>8</sup> G. Schwarzenbach und H. Ackermann, Helv. Chim. Acta **30**, 1798 (1947).

<sup>9</sup> D. C. Olson und D. W. Margerum, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 5602 (1960).



ist eine Reaktion erster Ordnung:  $\frac{d [\text{Ge}(\text{OH})\text{Y}^-]}{dt} = k [\text{Ge}(\text{OH})\text{Y}^-]$ . Aus dem Diagramm  $\log [\text{Ge}(\text{OH})\text{Y}^-]/\text{Zeit}$  berechnet sich eine Geschwindigkeitskonstante von  $k = 4,75 \cdot 10^{-3}$  [Stdn.<sup>-1</sup>]; die Halbwertszeit beträgt 146,0 Stdn.

Dem Vorstand des Institutes für Physikalische Chemie, Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny*, danken wir für stete Förderung und wertvolle Diskussionen.

---

\* Eine Lösung von  $\text{K}[\text{Ge}(\text{OH})\text{Y}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  setzt Wasserstoffionen in Freiheit. So sinkt der pH-Wert einer 10mm-Lösung des Kaliumsalzes in 0,09m- $\text{KClO}_4$  im Verlauf einer Woche von 5,4 auf 3,6.