

Komplexverbindungen von Germaniumsäure mit ÄDTE und ÄDTE-Analogen, 2. Mitt.* **:

1,2-Diaminopropan-N,N,N',N'-tetraessigsäure;
N-2-Hydroxyäthyl-1,2-diaminoäthan-N,N',N'-triessigsäure

Von

N. Konopik und P. Mészáros

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Dezember 1968)

Feste 1 : 1-Komplexverbindungen von Germaniumsäure mit 1,2-Diaminopropan-N,N,N',N'-tetraessigsäure und N-2-Hydroxyäthyl-1,2-diaminoäthan-N,N',N'-triessigsäure werden dargestellt. Auf Grund von TG-, DTG-, DTA- sowie IR-spektroskopischen Untersuchungen wird ein Strukturvorschlag für die erhaltenen Verbindungen ($\text{GeY} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, GeY , $\text{GeZ} \cdot \text{H}_2\text{O}$, GeZ , $\text{GeX} \cdot \text{H}_2\text{O}$, GeX)*** abgeleitet.

In wäßriger Lösung erweist sich $\text{GeZ} \cdot \text{H}_2\text{O}$ als einbasige Säure, $\text{H}[\text{Ge}(\text{OH})\text{Z}]$, mit einer Dissoziationskonstante $K_c = 3,15 \cdot 10^{-3}$ ($\text{p}K_c = 2,50 \pm 0,03$) für 25°C , Ionenstärke 0,1m.

Es werden die Stabilitätskonstanten der Komplexverbindungen $\text{H}[\text{Ge}(\text{OH})\text{Z}]$, $[\text{Ge}(\text{OH})\text{Z}]^-$ und $\text{GeX} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in wäßriger Lösung bestimmt: $K_{\text{H}_4\text{Z}} = 5,96 \cdot 10^4$, $K_{\text{H}_3\text{Z}^-} = 7,51 \cdot 10^4$, $K_{\text{H}_4\text{X}} = 2,74 \cdot 10^4$ (25°C , Ionenstärke 0,1 m).

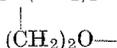
* 1. Mitt.: N. Konopik und P. Mészáros, Mh. Chem. **99**, 902 (1968).

** Auszugsweise vorgetragen auf der Jahrestagung des Vereines Österreichischer Chemiker am 5. Oktober 1967 in Wien. Vgl. Allgem. u. Prakt. Chemie **18**, 268 (1967).

*** Mit X wird der Molekülrest $-\text{OOCCH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}-)_2$ abgekürzt.

Mit Y wird der Molekülrest $(-\text{OOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}-)_2$ abgekürzt.

Mit Z wird der Molekülrest $(-\text{OOCCH}_2)_2\text{NCHCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}-)_2$ abgekürzt.



Complex Compounds of Germanic Acid with EDTA and EDTA-Analogues, II.: 1,2-Diaminopropane-N,N,N',N'-tetraacetic Acid and N-2-hydroxyethyl-1,2-diaminoethane-N,N',N'-triacetic Acid

Solid 1:1 complex compounds of germanic acid with *C-Me-EDTA* and *HEDTA* are prepared. On the basis of TG-, DTG-, DTA-, and IR-spectroscopic investigations a proposal for the structure of these compounds ($\text{GeY} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, GeY , $\text{GeZ} \cdot \text{H}_2\text{O}$, GeZ , $\text{GeX} \cdot \text{H}_2\text{O}$, GeX) is derived.

In aqueous solution $\text{GeZ} \cdot \text{H}_2\text{O}$ proves to be a monobasic acid, $\text{H}[\text{Ge}(\text{OH})\text{Z}]$, with a dissociation constant $K_c = 3,15 \cdot 10^{-3}$ ($\text{p}K_c = 2,50 \pm 0,03$) at 25°C , ionic strength 0,1*m*.

The stability constants of the complex compounds $\text{H}[\text{Ge}(\text{OH})\text{Z}]$, $[\text{Ge}(\text{OH})\text{Z}]^-$ and $\text{GeX} \cdot \text{H}_2\text{O}$ are determined in aqueous solution at 25°C , ionic strength 0,1*m*: $K_{\text{H}_4\text{Z}} = 5,96 \cdot 10^4$, $K_{\text{H}_3\text{Z}^-} = 7,51 \cdot 10^4$, $K_{\text{H}_4\text{X}} = 2,74 \cdot 10^4$.

Einleitung

In der 1. Mitt.¹ wurde über die Verbindung $\text{GeY} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ berichtet, die ausgehend von einer konzentrierten wäßrigen Lösung von GeO_2 und Äthylendiamintetraessigsäure (*ÄDTE*) dargestellt und sowohl in fester Form als auch in Lösung untersucht wurde.

In gleicher Weise sollten nun die Komplexverbindungen von Germaniumsäure mit den *ÄDTE*-Analogen 1,2-Diaminopropan-N,N,N',N'-tetraessigsäure (*C-Me-ÄDTE*), N-2-Hydroxyäthyl-1,2-diaminoäthan-N,N',N'-triessigsäure (*HÄDTE*), 1,3-Diaminopropan-N,N,N',N'-tetraessigsäure (*DPTTE*) und *trans*-1,2-Diaminocyclohexan-N,N,N',N'-tetraessigsäure (*DCTTE*) hergestellt und untersucht werden.

Von den angeführten Substanzen zeigt *DPTTE* mit Sicherheit keine Reaktion mit Germaniumsäure, während mit *DCTTE* wohl Komplexbildung eintritt, welche aber so langsam vor sich geht, daß die Komplexverbindung nicht isoliert werden konnte.

Mit *C-Me-ÄDTE* und *HÄDTE* wurden die Komplexverbindungen $\text{GeZ} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{GeX} \cdot \text{H}_2\text{O}$ dargestellt und ihre Eigenschaften in fester Form und in Lösung untersucht.

Experimentelles

1. Reagentien

- 1,2-Diaminopropan-N,N,N',N'-tetraessigsäure,
- 1,3-Diaminopropan-N,N,N',N'-tetraessigsäure,
- N-2-Hydroxyäthyl-1,2-diaminoäthan-N,N',N'-triessigsäure

[J. R. Geigy AG.*]

¹ N. Konopik und P. Mészáros, Mh. Chem. **99**, 902 (1968); vgl. auch¹².

* Herrn Dr. H. Wagner, Mikroanal. Lab. der Geigy AG, sind wir für die Überlassung der Substanzen zu großem Dank verpflichtet.

trans-1,2-Diaminocyclohexan-N,N,N',N'-tetraessigsäure

[purum p. a. -Fluka AG.]

D₂O [puriss. > 99,8% — Fluka AG.],

CaCl₂ s. a. [p. a. -Mallinckrodt].

Betr. der übrigen verwendeten Reagentien s. 1. Mitt.¹.

2. Lösungen

Die verwendeten Lösungen sind der 1. Mitt.¹ zu entnehmen.

3. Darstellung der Substanzen und Reinheitsprüfung

Die Komplexverbindungen wurden nach der in der 1. Mitt. beschriebenen neuen Methode dargestellt:

50 ml etwa 0,1*m*-Germaniumsäure-Lösung und die äquivalente Menge Komplexbildner in fester Form werden in einem 100-ml-Weithals-Erlenmeyerkolben unter Rühren (Magnetrührer) aufgekocht und anschließend auf 10 bis 20 ml eingengt. Nach Abkühlen und Animpfen setzt Kristallisation ein. Die erhaltenen Kristalle werden abgenutzt, 3mal mit wenig kaltem Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator über CaCl₂ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet*. Ausb. 76—77%.

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

Tabelle 1

| | | C | H | N | GeO ₂ (Verbr.-Rückstand) |
|------------------------|------|-------|------|------|--|
| GeZ · H ₂ O | ber. | 33,63 | 4,11 | 7,13 | 26,63 |
| | gef. | 33,61 | 4,35 | 7,00 | 27,73 |
| GeX · H ₂ O | ber. | 32,92 | 4,42 | 7,68 | 28,67 |
| | gef. | 32,68 | 4,40 | 7,54 | 28,57 |

Die angegebenen Zahlen sind Mittelwerte aus 2—3 Bestimmungen.

Die unmittelbar nach Auflösen der Komplexverbindungen durchgeführte polarographische Reinheitsprüfung (s.¹, u. zw. S. 904) ergab keine nachweisbare Verunreinigung durch Germaniumsäure bzw. Komplexbildner.

Bei einem analog ausgeführten Darstellungsversuch mit *DPTE* wurde bei Zusatz von Äthanol eine Fällung erhalten, die sowohl polarographisch (s. Abschn. 4) als auch mikroanalytisch als reine *DPTE* identifiziert werden konnte.

Sowohl die kathodische Ge-Welle als auch die anodische *DPTE*-Stufe der Reaktionslösung blieben innerhalb von 14 Tagen praktisch konstant und entsprachen hinsichtlich der Wellenhöhe den eingesetzten Bestandteilen. Auch Erhitzen der sauren Lösung (pH ~ 1,6) führte nicht zur Komplexbildung.

Im Falle der *DCTE* erwies sich zwar das erhaltene Fällungsprodukt sowohl polarographisch als auch mikroanalytisch als reine *DCTE*, eine polaro-

* Da GeX · H₂O Wasser hartnäckig festhält, führt 2—3stdg. Trocknen bei 120° C schneller zum Ziele.

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

graphische Analyse der Lösung ergab jedoch, daß Komplexbildung stattgefunden hatte. (So wurde festgestellt, daß durch Erhitzen einer 2 mmolaren *DCTE*-Lösung mit einem 5fachen Überschuß an Ge-Säure bei pH = 1,35 etwa 75% komplexiert wurden.) Die Komplexbildung verläuft allerdings so langsam, daß eine feste Komplexverbindung nicht isoliert werden konnte.

4. Polarographische Messungen

Zum Nachweis der einzelnen Komplexbildner wurden deren anodische Halbwellenpotentiale bestimmt. Um Störung durch Entladung von Cl-Ionen zu vermeiden, wurde die Ag/AgCl-Elektrode mit einer annähernd gesätt. NaClO₄-Lösung (mit ~ 0,1*n*-NaCl) gefüllt und ihr Potential gegen eine mit gesätt. NaCl-Lösung gefüllte Ag/AgCl-Bezugselektrode bestimmt.

Für 0,5 mmol Lösungen der Komplexbildner in Phosphat- bzw. Glykokoll-Puffer (Ionenstärke 0,1*m*) wurden folgende Werte gefunden:

Tabelle 2

| Komplex- bildner | Phosphatpuffer | | Glykokollpuffer | |
|---------------------|------------------------|---|------------------------|---|
| | E _{1/2} mV | Stufenhöhe [cm] Empf.: 1 · 10 ⁻⁸ A/mm | E _{1/2} mV | Stufenhöhe [cm] Empf.; 1 · 10 ⁻⁸ A/mm |
| <i>ÄDTE</i> | + 105 | 29,65 | + 301 | — |
| <i>C-Me-ÄDTE</i> | + 85 | 28,05 | + 278 | 29,90 |
| <i>HÄDTE</i> | + 136 | 28,10 | + 313 | 30,40 |
| <i>DCTE</i> | + 109 | 26,60 | — | — |
| <i>DPTE</i> | + 197 | 23,65 | — | — |

Die angegebenen Halbwellenpotentiale beziehen sich auf die Ag/AgCl-Bezugselektrode in gesätt. NaCl-Lösung.

Der Kurvenverlauf der Oxydationswellen von *ÄDTE*, *C-Me-ÄDTE* und *HÄDTE* ist sehr ähnlich, während die Welle von *DCTE* flacher verläuft. Dies dürfte — wie schon *Matyska* et al.² beobachtet haben — auf Irreversibilität der Elektrodenreaktion zurückzuführen sein. Die Welle der *DPTE* ist sehr schlecht ausgebildet und liegt wesentlich positiver als jene der *ÄDTE*. Das Halbwellenpotential der *C-Me-ÄDTE* dagegen ist etwas negativer als das der *ÄDTE*, in Einklang mit früheren Befunden³ und dem positiven induktiven Effekt der Methylgruppe.

Für die Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen an freier *C-Me-ÄDTE* bzw. *HÄDTE* wurde die Standardzusatzmethode verwendet.

Freie Germaniumsäure wurde, wie bereits beschrieben¹, in Phosphatpuffer bestimmt.

5. Potentiometrische Messungen

Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentrationen erfolgte wie im Falle von GeY · 2 H₂O; dies gilt sowohl für die Titrationskurven der Komplexverbindungen als auch für die Ermittlung der Gleichgewichtskonzentrationen

² B. *Matyska*, J. *Doležal* und D. *Roubalová*, Coll. Czech. Chem. Comm. **21**, 107 (1956).

³ H. *Ogino*, Bull. Chem. Soc. Japan **38**, 771 (1965).

in Glykokollpuffer. Als Korrekturglied für die Umrechnung des pH-Wertes in Wasserstoffionenkonzentrationen wurde neuerlich der Wert 0,067 gefunden (s.¹, S. 906).

6. IR-spektroskopische Untersuchungen der festen Verbindungen*

Sämtliche Komplexverbindungen sowie Komplexbildner wurden IR-spektroskopisch untersucht. Die Spektren von H_4Y , H_4Z , H_4X , $GeY \cdot 2 H_2O$, GeY , $GeZ \cdot H_2O$, GeZ , $GeX \cdot H_2O$ und GeX wurden mit dem IR-Spektrophotometer 225 der Fa. Perkin-Elmer Ltd. im Bereich von 4000 bis 200 cm^{-1} aufgenommen. Hierzu wurden 3 bis $7\text{ }\mu\text{Mol}$ Substanz auf 200 bis 250 mg KJ eingewogen. Außerdem wurden mit dem IR-Spektrophotometer UNICAM SP 1200 auch KBr-Preßlinge mit etwa $2\text{ }\mu\text{Mol}$ der oben angeführten Komplexverbindungen auf etwa 250 mg KBr bzw. $4\text{ }\mu\text{Mol}$ $K[Ge(OH)Y] \cdot 3 H_2O$ auf 280 mg KBr im Bereich von 4000 bis 400 cm^{-1} aufgenommen. Um freies Wasser möglichst auszuschalten, wurden die Spektren der 6 Komplexverbindungen auch in Perfluorokerosen als Suspensionsmittel mit dem IR-Spektrophotometer 137 (Perkin-Elmer Ltd.) von 4000 bis 666 cm^{-1} registriert.

Deuterierungsversuche: 2 mg $GeY \cdot 2 H_2O$ (bzw. GeY) und 300 mg KJ wurden in einem 10 ml Schliffkölbchen mit 0,5 bis 1 ml D_2O versetzt, sofort mit einem Anhydronröhrchen verschlossen und etwa 30 Min. magnetisch gerührt. Dann wurde der Inhalt des Kölbchens eingefroren und über eine Trockeneis—Alkohol-gekühlte Waschflasche an eine Ölpumpe angeschlossen. Sobald der Druck auf 1 Torr gesunken war, wurde das Kältebad unter dem Kölbchen entfernt und das Wasser absublimiert. Das Belüften erfolgte über eine Silicagelsäule. Unmittelbar danach wurde die erhaltene Probe in KJ verpreßt und aufgenommen.

Ergebnisse und Diskussion

A. Untersuchungen der festen Verbindungen

1. Thermisches Verhalten

$GeZ \cdot H_2O$ und $GeX \cdot H_2O$ geben bei ca. 220°C bzw. 200°C 1 Mol Wasser ab. Die Zersetzung von GeZ und GeX beginnt bei 330°C bzw.

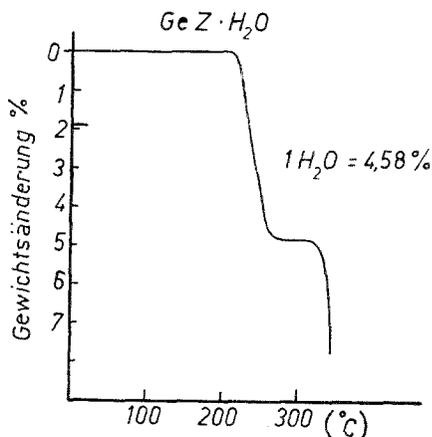


Abb. 1. Thermogravimetrieurve von $GeZ \cdot H_2O$

* Für die Aufnahme der Spektren sind wir Herrn Prof. Dr. J. Derkosch, Institut für Organische Chemie der Universität Wien, und Herrn F. Fuchs zu großem Dank verpflichtet.

300°C (s. Abb. 1 und 2*). Mit Ausnahme von $\text{GeX} \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind die Substanzen nicht hygroskopisch.

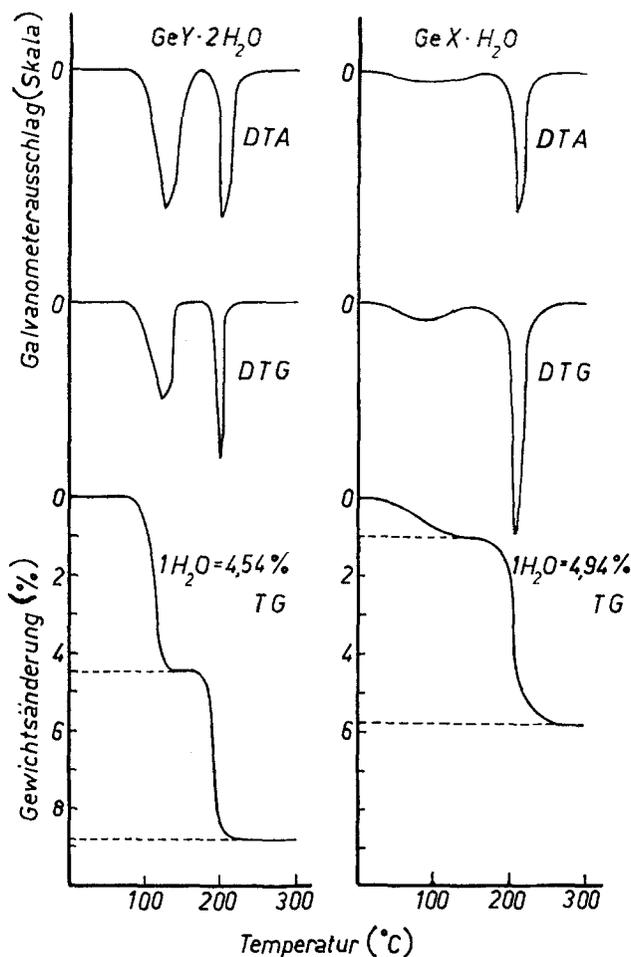


Abb. 2. DTA-, DTG- und TG-Kurven von $\text{GeY} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{GeX} \cdot \text{H}_2\text{O}$

* Die Thermogravimetrickurven wurden liebenswürdigerweise von Herrn Dr. H. Blaha, Inst. f. anorgan. Chemie, Universität Wien, aufgenommen. Durch das Entgegenkommen von Herrn Dr. Gy. Liptay, Inst. f. angew. Chemie d. Techn. Universität Budapest, konnten $\text{GeY} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{GeX} \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit dem Derivatographen untersucht, d. h. außer den TG-Kurven auch die DTA- und DTG-Kurven aufgenommen werden.

2. IR-spektroskopische Untersuchungen

Von den erhaltenen Ergebnissen sollen hier nur jene erwähnt werden, die einen unmittelbaren Hinweis auf die Struktur der Komplexverbindungen zu liefern vermögen.

Nach den Arbeiten von *Sawyer* und Mitarb.⁴⁻⁶ kann man von kovalenter Bindung sprechen, wenn die Wellenzahl der antisymmetrischen Valenzschwingungsbande der CO-Gruppe der Komplexverbindung höher als 1625 cm^{-1} liegt und die Differenz der Wellenzahlen der antisymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungsbande größer als 225 cm^{-1} ist. Aus der Lage der antisymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungsbanden der CO-Gruppe der Komplexverbindungen (s. Tab. 3)

Tabelle 3

| Substanz | $\nu_{\text{CO}}^{\text{asym}}$ [cm^{-1}] | $\nu_{\text{CO}}^{\text{sym}}$ [cm^{-1}] | ν_{CN} [cm^{-1}] | ν_{GeOC} [cm^{-1}] | | |
|---------------------------------------|---|--|---|---|-----|-----|
| GeY · 2 H ₂ O ⁷ | 1730, 1710 | 1313 | 1090 | 930 | 740 | 425 |
| GeY ⁷ | 1736 | 1285 | 1075 | 925 | 740 | 430 |
| K[Ge(OH)Y] · 3 H ₂ O | 1720, 1610 | 1310, 1400 | 1072 | 930 | 740 | |
| GeZ · H ₂ O | 1730, 1695 | 1310 | 1084 | 922 | 735 | 430 |
| GeZ | 1740 | 1295 | 1076 | 925 | 740 | 425 |
| GeX · H ₂ O | 1710 | 1315 | 1085 | 925 | 735 | 430 |
| GeX | 1720 | 1302 | 1070 | 925 | 740 | 425 |

geht eindeutig hervor, daß Germanium mit den Carboxylgruppen der Komplexbildner eine kovalente Bindung eingeht*. Die antisymmetrische Valenzschwingungsbande liegt nämlich durchwegs bei 1720 bis 1740 cm^{-1} , während bei Vorliegen einer ionischen Carboxylgruppe, also von COO^- , wie das IR-Spektrum des Kaliumsalzes von $\text{H}[\text{Ge}(\text{OH})\text{Y}]$ zeigt, die Bande bei etwa 1610 cm^{-1} liegt. Bei Entwässerung verschiebt sich ν_{antisym} geringfügig zu höheren, ν_{sym} zu niedrigeren Frequenzen. Dies kann als eine weitere Erhöhung des kovalenten Bindungscharakters angesehen werden.

Die Tatsache, daß GeY nur eine scharfe Bande bei 1736 cm^{-1} zeigt, beweist, daß alle vier Carboxylgruppen gleichartig an Germanium ge-

* Nach *Sievers* und *Bailar jr.*⁸ ist bei Metall—*ÄDTE*-Komplexverbindungen kovalente Bindungsart zu erwarten, wenn das Verhältnis q/r größer als 3,6 ist [q Ladungszahl des Zentralatoms; r Ionenradius des Zentralatoms in Å]. Für Germanium beträgt die Größe q/r 7,6.

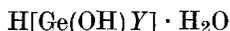
⁴ *D. T. Sawyer* und *P. J. Paulsen*, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 1597 (1958).

⁵ Dieselben, *ibid.* **81**, 816 (1959).

⁶ *D. T. Sawyer* und *J. M. McKinnie*, *ibid.* **82**, 4191 (1960).

⁷ *H. G. Langer*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 59 (1964).

bunden sind^{4-6, 8-10}. Im Falle von $\text{GeY} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ hingegen tritt eine Aufspaltung der Bande ein. Die bei 1710 cm^{-1} liegende Bande entspricht der Frequenz einer undissoziierten COOH-Gruppe, die an einer Wasserstoffbrückenbindung beteiligt ist. Bei 1628 cm^{-1} beobachtet man die Knickschwingung des Wassers, so daß man schließen kann, daß in $\text{GeY} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 1 Molekül H_2O als Kristallwasser auftritt, das 2. Molekül H_2O hingegen in Form einer COOH-Gruppe und einer Ge—OH-Gruppe vorliegt. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit der Thermogravimetrie-Kurve von $\text{GeY} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ¹: Beim Entwässern der Komplexverbindung wird zunächst bei 100°C das Kristallwasser abgegeben; bei 190°C wird aus der COOH- und Ge—OH-Gruppe ein 2. Molekül Wasser unter Bildung der C—O—Ge-Gruppierung abgespalten. Daher ist $\text{GeY} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ als



zu formulieren.

Analoge Verhältnisse findet man bei $\text{GeZ} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und GeZ , d. h., $\text{GeZ} \cdot \text{H}_2\text{O}$ liegt als $\text{H}[\text{Ge}(\text{OH})\text{Z}]$ vor.

In $\text{GeX} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und GeX hingegen besitzt die CO-Bande den gleichen Charakter, da jeweils 3 Carboxylgruppen an Germanium gebunden sind. In Übereinstimmung mit diesem Befund — wie später noch gezeigt werden wird — erweisen sich $\text{H}[\text{Ge}(\text{OH})\text{Y}]$ und $\text{H}[\text{Ge}(\text{OH})\text{Z}]$ in wäßriger Lösung als einbasige Säuren. $\text{GeX} \cdot \text{H}_2\text{O}$ hingegen zeigt keine sauren Eigenschaften.

Die antisymmetrische CO-Valenzschwingungsbande der wasserfreien Komplexverbindungen (s. Tab. 3) ist gegenüber jener der wasserhaltigen nach höheren Frequenzen verschoben. Diese Verschiebung kann auch als Beweis für eine Spannung in den wasserfreien Verbindungen angesehen werden (s. 1. Mitt.¹, S. 908), da eine Erhöhung der Ringspannung i. a. mit einer Verschiebung der Bande zu höheren Frequenzen verbunden ist.

Bei allen Komplexverbindungen tritt eine relativ breite Bande mit einem Maximum bei $3400\text{--}3440 \text{ cm}^{-1}$ auf. Sie weist auf eine OH-Gruppe an der 6. Koordinationsstelle von Ge hin, die eine Wasserstoffbrücke zum Carbonylsauerstoff der Carboxylgruppe ausbildet. Diese Bande tritt auch bei den wasserfreien Verbindungen GeY , GeZ und GeX auf, allerdings wesentlich schwächer als die C—H-Valenzschwingungsbande knapp unterhalb von 3000 cm^{-1} , und ist offensichtlich durch geringfügige Wasseraufnahme bei der Präparation bedingt.

Die Anwesenheit von einem Mol Kristallwasser in $\text{GeY} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ macht sich auch — abgesehen von der Knickschwingung des Wassers bei

⁸ R. E. Sievers und J. C. Bailar, Jr., Inorg. Chem. **1**, 174 (1962).

⁹ D. H. Busch und J. C. Bailar, Jr., J. Amer. Chem. Soc. **75**, 4574 (1953).

¹⁰ M. L. Morris und D. H. Busch, *ibid.* **78**, 5178 (1956).

1628 cm^{-1} — durch das Auftreten weiterer Banden bei 3515 und 3590 cm^{-1} bemerkbar.

Die vollständige Deuterierung von $\text{GeY} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ gemäß der oben angegebenen Methode ist nicht gelungen. Die O—D-Valenzschwingungsbande war bestenfalls genauso groß wie jene der O—H-Schwingung. Auch nach Auflösen von GeY in D_2O wurde stets das Spektrum von $\text{GeY} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ erhalten. Diese Befunde lassen auf einen sehr schnellen Rückaustausch schließen. Weiters ersieht man daraus, daß die Entwässerung von $\text{GeY} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ reversibel verläuft, d. h., daß in Gegenwart von Wasser aus GeY wieder das Hydrat entsteht.

Die in den letzten 4 Spalten von Tab. 3 angeführten Banden sind weder den Komplexbildnern noch dem GeO_2 zuzuordnen.

Nach *Sawyer* und *McKinnie*⁶ liegt die C—N-Valenzschwingungsbande von *ÄDTE*-Komplexverbindungen bei 1065 bis 1145 cm^{-1} . Bei zunehmender Kovalenz nimmt die Wellenzahl ab. Die in Spalte 3 von Tab. 3 angeführten Banden der Ge-Komplexe können der C—N-Valenzschwingung zugeschrieben werden. Ihre Lage bestätigt die aus der Lage der CO-Valenzschwingungsbanden gezogenen Schlüsse.

Nach Ansicht von *Clark* und Mitarb.¹¹ müßte die Ge—O—C-Valenzschwingungsbande bei etwa 940 cm^{-1} liegen. Die bei 922 bis 930 cm^{-1} auftretenden Absorptionsbanden der Komplexverbindungen (Spalte 4, Tab. 3) können dieser Schwingungsart zugeordnet werden.

Die in Tab. 3, Spalte 5 und 6 angegebenen Banden konnten nicht zugeordnet werden.

Die Bindung zwischen Ge und N kann zwar auf diese Art nicht nachgewiesen werden; sie ist aber anzunehmen, da die Komplexverbindungen weder basische Eigenschaften zeigen noch aus sauren Lösungen mit einem anorganischen Anion kristallisieren.

Der kovalente Charakter der Ge—O-Bindung legt den Schluß nahe, daß die Komplexbildungsreaktion als eine Veresterung der Germaniumsäure [$\text{Ge}(\text{OH})_4$ als Alkoholkomponente] mit *ÄDTE* bzw. *ÄDTE*-Analoge [als Säurekomponente] zu verstehen ist. Hiermit wird auch verständlich, daß die Reaktionen so langsam ablaufen und die Komplexbildung durch H^+ -Ionen beschleunigt wird¹².

3. Modellversuche

Für GeZ und GeX gilt grundsätzlich das gleiche, was in der 1. Mitt. über GeY ausgesagt wurde. Bei GeX tritt an die Stelle der 4. Carboxylgruppe eine $-\text{CH}_2\text{O}$ -Gruppierung. Abb. 3 zeigt die Strukturformeln

¹¹ E. R. Clark, N. H. Davies und A. V. Jones, J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, 1611 (1965).

¹² N. Konopik, Z. anal. Chem. **224**, 107 (1967).

für GeY und $\text{H}[\text{Ge}(\text{OH})\text{Y}]$. Wie man sieht, bildet Germanium mit den beiden Stickstoffatomen und den beiden Methylengruppen einen Fünfering. Aus der Komplexchemie der *ÄDTE* ist bekannt, daß dieser Fünfering stabiler ist als ein Sechsering und damit wird verständlich, daß

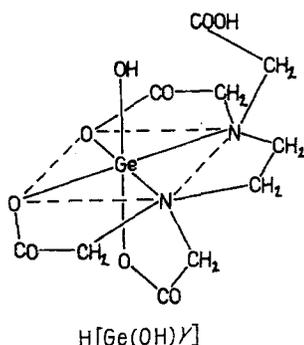
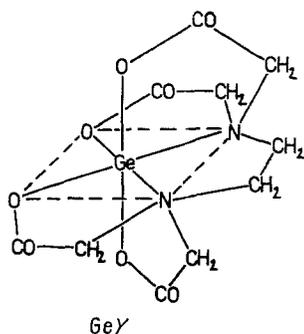


Abb. 3. Struktur der Komplexverbindungen

Der pH-Wert einer 2 mmolaren $\text{GeX} \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Lösung in 0,1*n*-KCl beträgt etwa 4,0, verändert sich aber rasch. Innerhalb von 24 Stdn. sinkt er auf 3,3 ab und erreicht einen Endwert von 3,13. Der schwach saure pH-Wert der frisch bereiteten Lösung ist sehr wahrscheinlich schon auf geringfügige Zersetzung des Komplexes zurückzuführen. In dem Maße, in dem freie *HÄDTE* entsteht, nimmt der pH-Wert der Lösung weiter ab.

Die Titration einer 2 mmolaren Lösung von $\text{GeZ} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 0,1*n*-KCl mit 0,05*n*-KOH ergibt, daß der Komplex eine einbasige Säure ist. Die Titrationskurve ist um den Neutralisationspunkt (etwa bei $\text{pH} = 7,0$) symmetrisch; der pH-Sprung von 5 auf 9 erfolgt zwischen 0,95 und 1,02 Äquivalenten zugegebener KOH.

Bei der Titration einer 2 mmolaren Lösung von $\text{GeX} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 0,1*n*-KCl mit 0,05*n*-KOH steigt der pH-Wert gleich am Beginn der Titration stark an. Nach Zugabe von etwa 0,1 Äquivalenten KOH ist die Lösung bereits alkalisch, d. h. bei $\text{GeX} \cdot \text{H}_2\text{O}$ handelt es sich um keine Säure.

DPTE mit Germaniumsäure nicht reagiert (vgl. S. 650). Tatsächlich läßt sich ein Kalottenmodell für *DPTE* mit Germanium als Zentralatom nicht aufbauen.

Auch mit den verschiedenen Formen der *DCTE* konnte kein zu GeY analoger Komplex aufgebaut werden, obwohl Komplexbildung in Lösung eindeutig nachgewiesen werden konnte (s. S. 650).

B. Untersuchungen in Lösung

1. Löslichkeit

Die komplexen Verbindungen $\text{GeZ} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{GeX} \cdot \text{H}_2\text{O}$ lösen sich bei Zimmertemp. praktisch nicht in Äther, Benzol, CHCl_3 oder CCl_4 . Die Löslichkeit von $\text{GeX} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Wasser beträgt etwas mehr als 10 mMol/l, jene von $\text{GeZ} \cdot \text{H}_2\text{O}$ dagegen etwa 40 mMol/l.

2. Titrationskurven der Komplexlösungen

Der pH-Wert einer 2 mmolaren $\text{GeZ} \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Lösung in 0,1*n*-KCl beträgt 2,92₄ und bleibt über eine Woche konstant. Denselben pH-Wert weist auch eine gleichkonzentrierte GeZ -Lösung auf, d. h., man gelangt zu der gleichen gelösten Form des Komplexes wie beim Auflösen von $\text{GeZ} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

3. Berechnung der Aciditätskonstante von $\text{H}[\text{Ge}(\text{OH})\text{Z}]$ 

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

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

$$c_K = [\text{H}[\text{Ge}(\text{OH})\text{Z}]] + [\text{Ge}(\text{OH})\text{Z}^-]$$

Die übrigen verwendeten Symbole haben dieselbe Bedeutung wie in der 1. Mitt.¹.

Die für die Berechnung der Konstante K_c verwendeten Daten sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4

| 0,05 <i>m</i> -KOH [ml] <i>f</i> = 1,010 | $ac_K[\text{Mol/l}] \cdot 10^3$ | $c_K[\text{Mol/l}] \cdot 10^3$ | $-\lg[\text{H}^+]$ | $[\text{H}^+][\text{Mol/l}] \cdot 10^3$ |
|---|---------------------------------|--------------------------------|--------------------|---|
| 0 | 0 | 5,0000 | 2,589 | 2,5748 |
| 1,01 | 0,6710 | 4,9336 | 2,640 | 2,2911 |
| 2,00 | 1,3117 | 4,8701 | 2,735 | 1,8424 |
| 3,00 | 1,9423 | 4,8077 | 2,845 | 1,4278 |
| 4,01 | 2,5630 | 4,7462 | 2,982 | 1,0417 |
| 5,01 | 3,1622 | 4,6869 | 3,154 | 0,70175 |

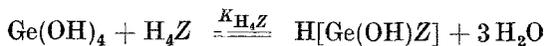
Mit diesen 6 Meßwertgruppen wurde eine Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ausgeführt und folgendes Ergebnis erhalten*:

$$K_c = 3,15 \cdot 10^{-3} \quad (\text{p}K_c = 2,50 \pm 0,03) \quad \text{für } 25^\circ \text{C}$$

Ionenstärke 0,1*m*-KCl

4. Stabilitätskonstanten

Die Stabilitätskonstanten folgender Gleichgewichte waren zu bestimmen:



* Da sich $\text{GeZ} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Lösung nur sehr langsam zersetzt, mußte die Zersetzung bei der Berechnung der Aciditätskonstante nicht berücksichtigt werden.

Die für die Berechnung der Stabilitätskonstanten erforderlichen experimentellen Werte wurden wie bei $\text{GeY} \cdot 2\text{H}_2\text{O}^1$ durch polarographische Bestimmung der Konzentration des freien Komplexbildners sowie durch Messen der Wasserstoffionenkonzentration erhalten. Für beide Komplexverbindungen wurde ein Glykokoll-Puffer ($\text{pH} = 2,9$) verwendet.

Bei $\text{GeX} \cdot \text{H}_2\text{O}$ blieb die Stufenhöhe schon nach 10 Tagen konstant, während bei $\text{GeZ} \cdot \text{H}_2\text{O}$ das Gleichgewicht erst nach ca. 30 Tagen erreicht war. Für die Berechnung der Stabilitätskonstanten wurde der Mittelwert der *HÄDTE*- bzw. *C-Me-ÄDTE*-Konzentrationen, die nach 25—28 bzw. 32—35 Tagen gemessen wurden, herangezogen.

Die pH -Werte der Gleichgewichtslösungen betragen:

$$2,88_5 (\text{GeZ} \cdot \text{H}_2\text{O}) \quad \text{bzw.} \quad 2,90_0 (\text{GeX} \cdot \text{H}_2\text{O}).$$

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

$$= K_{\text{H}_4\text{Z}} \frac{K_c}{k_1}$$

$$K_c = \frac{[\text{H}^+][\text{Ge}(\text{OH})\text{Z}^-]}{[\text{H}[\text{Ge}(\text{OH})\text{Z}]]}; \quad k_1 = \frac{[\text{H}_3\text{Z}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_4\text{Z}]}$$

$$k_2 = \frac{[\text{H}_2\text{Z}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{Z}^-]}$$

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

$[\text{Ge}(\text{OH})_4] = c_s$; $c_s \dots$ Gleichgewichts-*C-Me-ÄDTE*-Konzentration

$$[\text{H}_3\text{Z}^-] = \frac{c_s}{\frac{[\text{H}^+]}{k_1} + 1 + \frac{k_2}{[\text{H}^+]}}$$

$$c_s = [\text{H}_4\text{Z}] + [\text{H}_3\text{Z}^-] + [\text{H}_2\text{Z}^{2-}] = [\text{H}_3\text{Z}^-] \left\{ \frac{[\text{H}^+]}{k_1} + 1 + \frac{k_2}{[\text{H}^+]} \right\}.$$

In der Literatur wurden keine Angaben über die Dissoziationskonstante von H_5Z^+ gefunden. H_5Z^+ dürfte jedoch bei dem pH -Wert der Gleichgewichtslösungen noch keine Rolle spielen.

Folgende Meßwerte und Konstanten wurden für die Berechnung verwendet:

$$\begin{array}{l} c_s = 0,190 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l} \quad k_1 = 2,51 \cdot 10^{-3} \\ c_K = 2,000 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l} \quad k_2 = 9,33 \cdot 10^{-4} \\ [\text{H}^+] = 1,52 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l} \quad K_c = 3,15 \cdot 10^{-3}. \end{array} \left\{ \begin{array}{l} 30^\circ \text{ C, } \mu = 0,1m\text{-KCl}^{13} \end{array} \right.$$

Hiermit erhält man: $K_{\text{H}_4\text{Z}} = 5,96 \cdot 10^4$ ($\log K_{\text{H}_4\text{Z}} = 4,78$)
 $K_{\text{H}_3\text{Z}^-} = 7,51 \cdot 10^4$ ($\log K_{\text{H}_3\text{Z}^-} = 4,88$)

für 25° C , $\mu = 0,1m$ (Glykokollpuffer mit Perchlorat).

Für $\text{GeX} \cdot \text{H}_2\text{O}$ erhält man:

$$K_{\text{H}_4\text{X}} = \frac{[\text{GeX} \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{Ge}(\text{OH})_4][\text{H}_4\text{X}]} \quad k_1 = \frac{[\text{H}_3\text{X}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_4\text{X}]}$$

$$[\text{GeX} \cdot \text{H}_2\text{O}] = c_K - c_s$$

$[\text{Ge}(\text{OH})_4] = c_s$; $c_s \dots$ Gleichgewichts-*HÄDTE*-Konzentration

$$[\text{H}_4\text{X}] = \frac{c_s}{1 + \frac{k_1}{[\text{H}^+]}}; \quad c_s = [\text{H}_4\text{X}] + [\text{H}_3\text{X}^-] = [\text{H}_4\text{X}] \left\{ 1 + \frac{k_1}{[\text{H}^+]} \right\}.$$

Da $p k_2 = 5,37$, muß die Form H_2X^{2-} nicht mehr berücksichtigt werden (Gleichgewichts-pH-Wert = 2,9).

Folgende Meßwerte und Konstanten dienen zur Berechnung:

$$\begin{array}{l} c_s = 0,46 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l} \quad k_1 = 4,07 \cdot 10^{-3} \text{ (} 25^\circ \text{ C, } \mu = 0,1m\text{)}^{14} \\ c_K = 1,996 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l} \\ [\text{H}^+] = 1,47 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l.} \end{array}$$

Die Rechnung ergibt: $K_{\text{H}_4\text{X}} = 2,74 \cdot 10^4$ ($\log K_{\text{H}_4\text{X}} = 4,44$) für 25° C und Ionenstärke $\mu = 0,1m$ (Glykokollpuffer mit Perchlorat).

Die Stabilitätskonstanten der Metall-*ÄDTE*-Komplexverbindungen werden üblicherweise folgendermaßen formuliert:

$$K_{\text{MeY}} = \frac{[\text{MeY}^{(4-n)-}]}{[\text{Me}^{n+}][\text{Y}^{4-}]}.$$

Die Stabilitätskonstante $K_{\text{H}_4\text{Y}}$ hingegen (siehe 1. Mitt., S. 903) hat folgende Bedeutung:

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

Um die für die Ge-Komplexe gefundenen Stabilitätskonstanten mit den üblicherweise für Metallkomplexonate angegebenen Stabilitätskonstanten vergleichen zu können, muß man eine K_{MeY} analoge Konstante

¹³ J. H. Grimes, A. J. Huggard und S. P. Wilford, J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 1225 (1963).

¹⁴ T. Moeller und R. Ferrús, *ibid.* 20, 261 (1961).

$$K_{\text{GeY}} = \frac{[\text{GeY}]}{[\text{Ge}^{4+}][\text{Y}^{4-}]}$$

berechnen.

In wäßrigen Lösungen kann man $[\text{GeY}] = [\text{H}[\text{Ge}(\text{OH})\text{Y}]$ setzen. Der Zusammenhang zwischen $[\text{Ge}^{4+}]$ und $[\text{Ge}(\text{OH})_4]$ ist durch

$$\beta_4 = \frac{[\text{Ge}(\text{OH})_4]}{[\text{Ge}^{4+}][\text{OH}^-]^4} = \frac{[\text{Ge}(\text{OH})_4][\text{H}^+]^4}{[\text{Ge}^{4+}] \cdot K_w^4}$$

gegeben.

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

Die Beziehung zwischen $[\text{Y}^{4-}]$ und $[\text{H}_4\text{Y}]$ wird über die Dissoziationskonstanten der *ÄDTF* hergestellt:

$$k_1 k_2 k_3 k_4 = \frac{[\text{Y}^{4-}][\text{H}^+]^4}{[\text{H}_4\text{Y}]}$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen ergibt sich:

$$K_{\text{GeY}} = K_{\text{H}_4\text{Y}} \frac{K_w^4 \cdot \beta_4}{k_1 k_2 k_3 k_4}$$

Bei *C-Me-ÄDTF* liegen analoge Verhältnisse vor, so daß man schreiben kann:

$$K_{\text{GeZ}} = K_{\text{H}_4\text{Z}} \frac{K_w^4 \cdot \beta_4}{k_1 k_2 k_3 k_4}$$

wobei k_1 , k_2 , k_3 und k_4 nunmehr die Dissoziationskonstanten der *C-Me-ÄDTF* sind.

$\text{GeX} \cdot \text{H}_2\text{O}$ läßt sich mit den beiden anderen Komplexverbindungen nicht vergleichen, da H_4X nur drei saure H-Atome besitzt.

Ein Zahlenwert für β_4 wird von *Andrianov* und *Nazarenko*¹⁵ für 25° C und Ionenstärke 8,0m angegeben: $\beta_4 = 0,7 \cdot 10^{57}$.

Die Dissoziationskonstanten wurden folgenden Arbeiten entnommen: *ÄDTF*: k_1 , k_2 : Zit.¹⁸; k_3 , k_4 : Zit.¹⁶, ¹⁷. *C-Me-ÄDTF*: k_1 , k_2 , k_3 , k_4 : Zit.¹³.

Mit $K_w = 1,27 \cdot 10^{-14}$ für 25° C erhält man:

$$\log K_{\text{GeY}} = 27,02 \text{ und } \log K_{\text{GeZ}} = 27,71.$$

Diese Werte entsprechen den höchsten bekannten Werten für die Stabilitätskonstanten von Metallkomplexonaten. So liegen die Werte

¹⁵ A. M. *Andrianov* und V. A. *Nazarenko*, J. Neorg. Khim. **11**, 1527 (1966).

¹⁶ G. *Schwarzenbach* und H. *Ackermann*, Helv. Chim. Acta **30**, 1798 (1947).

¹⁷ G. *Anderegg*, ibid. **46**, 1833 (1963).

¹⁸ P. *Mészáros*, G. *Vinek* und N. *Konopik*, Mh. Chem. **98**, 1810 (1967).

für $\log K_{MeX}$ bei den 4wertigen Metallen Th, V, Pu und Zr zwischen 23 und 30¹⁹.

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

Der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien danken wir für die Anschaffung des IR-Spektrophotometers UNICAM SP 1200.

¹⁹ *R. Caletka, M. Kyrš und J. Rais, J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 1443 (1964).*