

GERMANIUM(IV)-CHELATE MIT *o*-DIPHENOLEN

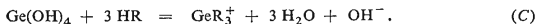
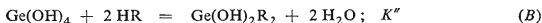
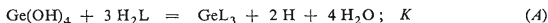
V. STEJSKAL* und M. BARTUŠEK

*Institut für analytische Chemie,
Purkyně-Universität, 611 37, Brno**Prof. Dr. A. Okáč, korrespondierendem Mitglied der Tschechoslovakischen Akademie der Wissenschaften, zum 70. Geburtstag gewidmet.*

Eingegangen am 16. Februar 1972

Die Bildung der 1 : 3-Chelate von Germanium(IV) mit Brenzcatechin, Pyrogallol, Brenzcatechinmonosulfonsäure, Tiron, Pyrogallolmonosulfonsäure, 2,3-Dihydroxynaphthalin, 2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsäure, Gallussäure und Pyrogallolcarbonsäure wurde mit Hilfe von acidobasischen Titrations potentiometrisch verfolgt. Die Bildung der Brenzcatechin- und Pyrogallolchelat wurde auch konduktometrisch untersucht. Werte der Gleichgewichtskonstanten der Komplexbildungsreaktionen wurden bestimmt. Die Ausnutzung von *o*-Diphenolen bei alkalimetrischer Germaniumbestimmung wird besprochen.

Die Germaniumsäure $\text{Ge}(\text{OH})_4$ stellt eine schwache dibasische Säure mit $\text{p}K_{a1} = 9,03$ und $\text{p}K_{a2} = 12,23$ vor¹. In wäßrigen Lösungen liegen vorwiegend einkernige Teilchen vor, lediglich in schwach alkalischen Lösungen mit $c_M > 0,005\text{M}$ wurden auch mehrkernige Ionen nachgewiesen¹. Der Säuregrad wäßriger Lösungen der Germaniumsäure wird nach Zugabe einiger organischer Polyhydroxyverbindungen erhöht², u.a. auch durch Zugabe von *o*-Diphenolen³. Der Verlauf der Reaktion (A) (H_2L bedeutet *o*-Diphenol, Ladungen der Ionen werden zwecks Vereinfachung unterlassen) mit Brenzcatechin⁴, Pyrogallol^{4,5}, Tiron⁴, Gallussäure⁶ und anderen Diphenolen⁷ wurde auf Grund von potentiometrischen⁴ und photometrischen⁷ Messungen nachgewiesen. In wäßrigen Lösungen ist die Säure H_2GeL_3 auf die Ionen GeL_3^- und H^+ dissoziiert, in festem Zustande wurden ihre Salze⁵ und die schwer wasserlösliche Brenzcatechinverbindung $\text{GeL}_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ (s.⁸) isoliert. Die Bildung von Komplexen mit Verhältnis $\text{Ge} : \text{H}_2\text{L}$ wie 1 : 2 wurde auch in wäßrigen Lösungen bei pH 2–3 beobachtet^{7,9}. Bei der Reaktion mit Maltol (HR) wurde die Bildung eines elektroneutralen Komplexes $\text{Ge}(\text{OH})_2\text{R}_2$ bei pH 2,5–6 und des einwertigen Kations GeR_3 bei pH $\leq 2,5$ gemäß Gleichungen (B) und (C) beschrieben¹⁰:



Die Reaktion (A) wird sowohl bei der alkalimetrischen Germaniumbestimmung als auch bei der Bestimmung von *o*-Diphenolen benutzt³. Die Bildung der Komplexe GeL_3 findet bei ampero-

* Jetzige Adresse: Institut für instrumentale analytische Chemie, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Brno.

metrischer Titration¹¹, gravimetrischer Bestimmung¹², ferner bei der Extraktion¹³ und photometrischer Germaniumbestimmung¹⁴ Anwendung.

THEORETISCHER TEIL

Falls in der Lösung lediglich die Reaktion (A) verläuft, so ist der Wert von \bar{z} durch den Ausdruck (1) formuliert. Dabei \bar{z} bedeutet die durchschnittliche Anzahl von Wasserstoffionen, die bei der Komplexbildungsreaktion von 1 Mol Ge abgespalten wird, c_{OH} die Konzentration der zugesetzten Base und c_{H^+} die Konzentration der zum Ansäuern der titrierten Lösung benutzten starken Säure. Die der Reaktion (A) entsprechende Gleichgewichtskonstante wird durch den Ausdruck (2) bzw. durch seine logarithmische Form (3) beschrieben, wobei c_{L} und c_{M} die Gesamtkonzentrationen des Reagens bzw. des Germaniums in titrierter Lösung bedeuten.

$$\bar{z} = 2[\text{GeL}_3]/([\text{Ge}(\text{OH})_4] + [\text{GeL}_3]) = (c_{\text{OH}} - c_{\text{H}^+} + [\text{H}])/c_{\text{M}} = \Delta_{\text{OH}}/c_{\text{M}} \quad (1)$$

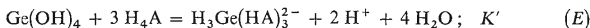
$$K = [\text{GeL}_3] \cdot [\text{H}]^2/[\text{Ge}(\text{OH})_4] \cdot [\text{H}_2\text{L}]^3 = \bar{z}[\text{H}]^2/(2 - \bar{z}) \cdot (c_{\text{L}} - 3\bar{z}c_{\text{M}}/2)^3 \quad (2)$$

$$\text{p}K + \log \bar{z}/(2 - \bar{z}) = 2 \text{pH} + 3 \log (c_{\text{L}} - 3\bar{z}c_{\text{M}}/2) \quad (3)$$

$$\log \bar{z}/(2 - \bar{z}) = f(2 \text{pH} + 3 \log (c_{\text{L}} - 3c_{\text{M}}\bar{z}/2)) \quad (4)$$

Wenn sich in der Lösung einzig das Gleichgewicht (A) einstellt, so ist die Abhängigkeit (4) linear mit Richtungstangente $\text{tg } \beta = 1$. Der $\text{p}K$ -Wert wird als Interzept der Abszissenachse mit der Geraden nach der Gleichung (4) bestimmt. Für diese Achse gilt $\bar{z} = 1$.

Wenn ein *o*-Diphenol noch zwei weitere saure Gruppen besitzt (H_4A) und wenn gleichzeitig die Reaktionen (D) und (E) verlaufen, so gelten die Beziehungen (5)–(7). Aus diesen läßt sich nach Einsetzen von bekannten Werten c_{M} , c_{L} , Δ_{OH} und $[\text{H}]$ der Wert von K' errechnen; $c_{\text{H}^+} = 0$.



$$c_{\text{L}} = 3[\text{H}_3\text{Ge}(\text{HA})_3] + [\text{H}_4\text{A}] \cdot (1 + K_{\text{a}1}/[\text{H}]) \quad (5)$$

$$c_{\text{M}} = [\text{Ge}(\text{OH})_4] + [\text{H}_3\text{Ge}(\text{HA})_3] \quad (6)$$

$$\Delta_{\text{OH}} = 2[\text{H}_3\text{Ge}(\text{HA})_3] + [\text{H}_4\text{A}] \cdot K_{\text{a}1}/[\text{H}] \quad (7)$$

Wenn die Dissoziation der durch Reaktion (E) entstandenen Säure $\text{H}_3\text{Ge}(\text{HA})_3$ gleichzeitig mit der Dissoziation des Reagens zur ersten Stufe verläuft und falls ausschließlich die Gleichgewichte (D) und (F) verlaufen, so gelten die Beziehungen

(8)–(10). Die Werte von K'_{an} lassen sich dann aus der Abhängigkeit $\bar{z}' = f(\text{pH})$ errechnen, wo \bar{z}' bedeutet die durchschnittliche Anzahl von Wasserstoffionen, die aus einem Mol der Säure $\text{H}_3\text{Ge}(\text{HA})_3$ abgespalten wurden.

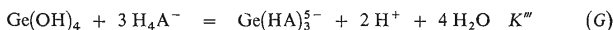
$$c_L = [\text{H}_3\text{A}] \cdot (1 + [\text{H}]/K_{A1}) + 3c_M \quad (8)$$

$$\text{H}_{(4-n)}\text{Ge}(\text{HA})_3 = \text{H}_{(3-n)}\text{Ge}(\text{HA})_3 + \text{H}; \quad K'_{an} \quad (n = 1, 2 \text{ und } 3) \quad (F)$$

$$\Delta_{\text{OH}} = (2 + \bar{z}') \cdot c_M + [\text{H}_3\text{A}] \quad (9)$$

$$\bar{z}' = \frac{\sum_{n=1}^3 n[\text{H}_{(3-n)}\text{Ge}(\text{HA})_3]}{\sum_{n=0}^3 [\text{H}_{(3-n)}\text{Ge}(\text{HA})_3]} = \frac{K'_{a1}[\text{H}]^{-1} + 2K'_{a1}K'_{a2}[\text{H}]^{-2} + 3K'_{a1}K'_{a2}K'_{a3}[\text{H}]^{-3}}{1 + K'_{a1}[\text{H}]^{-1} + K'_{a1}K'_{a2}[\text{H}]^{-2} + K'_{a1}K'_{a2}K'_{a3}[\text{H}]^{-3}} \quad (10)$$

Wenn vorerst die Dissoziation des Reagens (*D*) verläuft und erst nach Vollendung dieser Reaktion die Komplexbildung gemäß (*G*) ansetzt, lassen sich zur Berechnung der Konstante K'' dieselben Beziehungen benutzen wie für die Bestimmung der Gleichgewichtskonstante K der Reaktion (*A*).



Beim Vermischen neutraler Lösungen beider Komponenten entsteht die Säure ausschließlich infolge der Reaktion (*A*); es gilt die Beziehung (11) und der Wert von K läßt sich aus ermitteltem pH-Wert mit Hilfe der Beziehung (12) errechnen.

$$[\text{H}] = 2[\text{GeL}_3] \quad (11)$$

$$K = [\text{H}]^3/2(c_M - [\text{H}]/2) \cdot (c_L - 3[\text{H}]/2)^3 \quad (12)$$

In Lösungen, für die die Beziehung (11) gilt, kann die Funktion A gemessen werden. Ihr Wert ist der Konzentration des entstehenden Komplexes direkt proportional gemäß Gl. (13), wird aber durch die beiden freien Reaktionskomponenten nicht beeinflusst. Die Konstante K wird aus der Beziehung (14) berechnet, der benötigte k -Wert wird durch graphische Transformation auf Grund der Gleichung (15) bestimmt. Für die Transformation (16) wird vorerst die Annäherung $[\text{H}_2\text{L}] \approx c_L$ benutzt und nach Bestimmung des annähernden k -Wertes wird durch Einsetzen $[\text{H}_2\text{L}] = c_L - 3kA$ präzisiert.

$$[\text{GeL}_3] = kA \quad (13)$$

$$K = 4k^3 A^3 / (c_M - kA) \cdot (c_L - 3kA)^3 \quad (14)$$

$$c_M/A = k + 4k^3 A^2 / K [\text{H}_2\text{L}]^3 \quad (15)$$

$$c_M/A = f(A^2 / [\text{H}_2\text{L}]^3) \quad (16)$$

Wenn zugleich A und pH gemessen wird in einem System, für den die Beziehung (11) geltend ist, so ermöglicht die Kombination der Ausdrücke (11) und (13) die Berechnung von k gemäß $k = [\text{H}]/2A$.

EXPERIMENTELLER TEIL

Reagenzien und Geräte

2,3-Dihydroxynaphthalin und 2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonat waren Präparate der Fa Koch-Light England, Natriumsalze der Brenzcatechinmonosulfonsäure¹⁵ und Pyrogallolmonosulfonsäure¹⁶ wurden synthetisiert. Sonstige verwendete Chemikalien waren durchweg analysenreine Präparate der Fa Lachema (Brno). Brenzcatechin und Pyrogallol wurden durch Destillation im Stickstoffstrom gereinigt, Pyrogallolcarbonsäure wurde von Pyrogallol durch Waschen mit kaltem Wasser befreit. Die Konzentration der Lösungen einzelner Phenole wurde alkalimetrisch durch potentiometrische Titration mit anschließender graphischen Auswertung¹⁷ bestimmt. Die 0,0367M Stammlösung von $\text{Ge}(\text{OH})_4$ wurde aus reinstem Germaniummetall (99,99%) durch Lösen¹⁸ in 6% H_2O_2 , Verdunsten des überschüssigen Wasserstoffperoxids und Aufnehmen des Trockenrückstandes mit Wasser zubereitet. Der Germaniumgehalt wurde alkalimetrisch gegen Phenolphthalein nach Zugabe von Manitol bestimmt¹⁹.

Für die pH-Messungen wurden das Gerät PHM-22-SE (Radiometer, Denmark) verwendet. Das Elektrodensystem Glas- und gesättigte Kalomelelektrode wurde mit Hilfe eines Phosphatpuffers (pH 6,50) geeicht. 0,1M-NaOH wurde durch Verdünnen einer 50% Lösung zubereitet. Die Titrations wurden in Stickstoffatmosphäre bei 25°C durchgeführt, Ionenstärke wurde durch Zugabe von KNO_3 auf den Wert von $I = 0,1$ eingestellt. Die Lösungen mit Anfangsvolumen von 200 ml wurden mit Salpetersäure angesäuert (c_{H^+} (2,5–5,0) · 10⁻³M) und nachher mit weniger als 20 ml 0,1M-NaOH titriert. Jede Titration wurde wenigstens zweimal durchgeführt, wobei die Differenzen der gefundenen Werte in Grenzen von 0,02 pH-Einheit lagen. Die Potentialeinstellung dauerte stets weniger als 1 Minute und hat sich binnen weiteren 20 min nicht geändert.

Zu Leitfähigkeitsmessungen diente das Konduktometer OK-102 (Radelkis, Ungarn) mit zylindrischem Gefäß (Durchmesser 15 mm, Höhe 25 mm), das mit zwei vertikal parallelen, etwa 7 mm voneinander entfernten in den Boden des Gefäßes eingeschmolzenen glänzenden Platinelektroden 6 × 6 × 0,5 mm versehen war. Für die Lösung mit größter Leitfähigkeit jeder Reihe wurde mit Hilfe des Eichpotentiometers $A = 450$ entsprechend 90% Ausschlag der Skala des Indikationsgerätes eingestellt und mit dieser Einstellung wurden anschließend sämtliche Lösungen dergleichen Reihe gemessen. Deswegen sind die Werte von A und ferner die daraus berechneten Werte von k relative, zwischen zwei verschiedenen Reihen von Lösungen nicht vergleichbare Werte. Für die Untersuchung der Komplexbildung²⁰ ist es nicht notwendig die A -Werte auf definierte und vergleichbare Werte, wie z.B. auf spezifische Leitfähigkeit, umzurechnen.

TABELLE I
 Ergebnisse der Untersuchung der Ge(IV)-Komplexe durch potentiometrische Titration
 $t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, $I = 0,1$.

Reagens	c_M , mM	c_L , mM	pH-Bereich	\bar{z}	pH für $\bar{z} = 0,1$	pH für $\bar{z} = 1,9$	pK	tg β
Brenzcatechin	0,92	10	2,8–4,5	0,12–1,90	2,8	4,5	1,01	0,87
	1,84	10	2,9–4,9	0,06–1,90	2,9	4,9	1,10	0,87
	0,92	20	2,4–4,0	0,17–1,90	≈2,4	4,0	1,01	0,87
	1,84	20	2,4–4,3	0,09–1,90	2,4	4,3	1,07	0,90
	0,92	5	3,0–5,3	0,03–1,90	3,3	5,3	1,03	0,87
Pyrogallol	0,92	7,5	2,8–4,6	0,07–1,90	2,8	4,6	0,56	0,87
	1,84	7,5	2,8–5,4	0,11–1,93	2,8	5,4	0,61	0,78
Brenzcatechinmonosulfonat	0,92	7,5	2,4–4,0	0,05–1,94	2,4	4,0	–0,89	0,97
	1,84	7,5	2,4–4,5	0,20–1,92	<2,4	4,4	–0,95	0,97
2,3-Dihydroxynaphthalin -6-sulfonat	0,46	3,75	2,4–3,7	0,35–1,92	<2,4	3,7	–1,94	1,00
	0,92	3,75	2,4–4,1	0,50–1,89	<2,4	4,1	–2,15	0,90
Tiron	0,46	3,75	2,4–3,6	0,77–1,89	<2,4	3,6	–2,29	0,87
	0,92	3,75	2,4–4,1	0,64–1,82	<2,4	4,1	–2,25	0,78
2,3-Dihydroxynaphthalin	0,46	3,75	2,5–3,9	0,10–1,89	2,5	3,9	–1,47	1,00
	0,92	3,75	2,5–4,6	0,13–1,89	2,4	4,6	–1,50	0,97
Pyrogallolmonosulfonat	0,92	7,43	2,4–3,9	0,56–1,92	<2,4	3,8	–1,33	0,84
	1,84	7,43	2,4–4,4	0,54–1,92	<2,4	4,4	–1,28	0,84
Pyrogallolcarbonsäure	0,46	6,8	3,8–5,8	–	–	–	2,61 ^a	0,51
	0,92	6,8	3,8–6,0	–	–	–	2,66 ^a	0,57

^a pK^{III}.

TABELLE II
Übersicht der pH- und Leitfähigkeitsmessungen bei $25 \pm 1^\circ\text{C}$

Brenzcatechin					Pyrogallol								
$I \approx 0,1$					$I \approx 10^{-3}$								
c_L , mM	pH	K^a	pH	K^a	A	K^b	$k^c \cdot 10^5$	c_L , mM	pH	K^a	A	K^b	$k^c \cdot 10^5$
0,73	4,41	0,068	4,52	0,061	17	0,149	88	0,72	4,55	0,053	20	0,38	74
1,47	4,10	0,071	4,35	0,023	31	0,162	74	1,44	4,20	0,073	39	0,17	81
2,20	3,91	0,080	4,15	0,027	49	0,140	74	2,15	4,02	0,078	57	0,34	84
2,94	3,78	0,084	4,01	0,031	65	0,135	75	2,87	3,86	0,104	78	0,41	88
3,67	3,68	0,088	3,91	0,033	82	0,155	75	3,59	3,77	0,102	95	0,37	89
4,40	3,60	0,091	3,82	0,036	96	0,145	78	4,31	3,70	0,079	111	0,35	90
5,87	3,47	0,093	3,70	0,036	123	0,132	82	5,74	3,58	0,099	142	0,33	88
7,34	3,38	0,095	3,60	0,039	151	0,134	83	7,18	3,46	0,117	178	0,23	95
8,81	3,31	0,091	3,52	0,039	180	0,146	83	8,62	3,40	0,114	202	0,32	98
10,28	3,25	0,089	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11,74	3,19	0,091	3,40	0,043	230	0,133	87	11,49	3,29	0,114	256	0,32	100
14,68	3,10	0,091	3,32	0,039	276	0,136	86	14,36	3,21	0,113	298	0,29	103
17,62	3,04	0,087	3,25	0,042	319	0,135	88	17,32	3,15	0,110	341	0,30	103
20,5	2,97	0,081	3,20	0,040	355	0,134	89	20,10	3,10	0,110	376	0,30	106
23,49	2,94	0,083	3,16	0,037	390	0,137	88	22,98	3,07	0,098	401	0,27	101
26,42	2,89	0,083	3,12	0,038	420	0,138	90	25,85	3,04	0,090	427	0,27	106
28,99	2,86	0,078	3,08	0,039	450	0,144	92	28,72	3,02	0,084	450	0,28	106
Durchschnitt		0,087		0,037		0,139				0,099		0,31	
		$pK = 1,06$		$pK = 1,43$		$pK = 0,86$				$pK = 1,00$		$pK = 0,51$	

^a Gemäß Gl. (12); ^b Gemäß Gl. (14); ^c $k = [H]/2A$.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Hydrolyse von Ge(IV)

Lösungen von $\text{Ge}(\text{OH})_4$ mit c_M 0,92 und 1,84 mM wurden in Abwesenheit von Komplexbildnern mittels 0,1M-NaOH titriert. Hydrolyse von $\text{Ge}(\text{OH})_4$ kommt erst oberhalb von pH 7 zum Vorschein, im Einklang mit dem pK_{a1} -Wert¹ 9,03.

Reaktionen mit o-Diphenolen

Es wurden Lösungen von $\text{Ge}(\text{OH})_4$ in Gegenwart von kleinem Überschuß der *o*-Diphenole bzw. ihrer Hydroxy- oder Sulfoderivate titriert. Die entsprechenden Reagenzien, Werte von c_M und c_L und andere Angaben sind in Tabelle I zusammengefaßt. Die Funktion \bar{z} variiert in Grenzen 0–2. Die Kurven $\bar{z}(\text{pH})$ werden mit zunehmendem c_L in den mehr sauren Bereich verschoben und sind vom c_M -Wert unabhängig. Die logarithmischen Abhängigkeiten gemäß (4) sind linear. Die aus den Interzepten der Geraden gemäß (4) mit der Abszissenachse abgeleiteten pK -Werte hängen weder von c_M noch von c_L ab und der Wert von $\text{tg } \beta$ nähert sich Eins (Tab. I). Dies weist durchweg auf den Verlauf der Reaktion (A) hin. Bei $\bar{z} = 2,0$ erscheint auf den Titrationskurven ein ausgeprägter Potentialsprung um mehr als eine pH-Einheit, bei fortschreitender Alkalizugabe setzt die Dissoziation der Reagenzien an. Bei der Titration von Lösungen mit 2,3-Dihydroxynaphthalin bei den Konzentrationen c_L 7,5 mM, c_M 0,92 und 1,84 mM bildet sich in saurem Medium langsam ein Niederschlag, der nach Zugabe von 2 Äquivalenten von NaOH wieder in Lösung geht. Es handelt sich wahrscheinlich um die Verbindung $\text{GeL}_{2,x}\text{H}_2\text{O}$. Bei Verwendung von niedrigeren Konzentrationen dieses Reagens, die in Tabelle I angeführt sind, wird der Niederschlag nicht gebildet.

Durch Vermischen von neutralen $\text{Ge}(\text{OH})_4$ -Lösungen mit Brenzcatechin bzw. mit Pyrogallol wurden drei Reihen von Lösungen zubereitet (Tab. II). In erster von ihnen, mit Brenzcatechin, wurde Kaliumnitrat zur Einstellung von $I = 0,1$ hinzugesetzt, $c_M = 1,47$ mM. In Lösungen dieser ersten Reihe wurde lediglich der pH-Wert gemessen und der gemäß der Gl. (12) ermittelte pK -Wert befindet sich in gutem Einklang mit dem titrimetrisch ermittelten Wert. Orientierende Messungen haben erwiesen, daß die Leitfähigkeit der Lösungen erster Serie mit ansteigendem c_L zunimmt, jedoch betragen diese Leitfähigkeitsunterschiede höchstens 10% und sind zur quantitativen Auswertung der Komplexbildung nicht genügend groß. In anderen zwei Reihen mit Brenzcatechin und Pyrogallol wurden sowohl pH- als auch Leitfähigkeitswerte gemessen (Tab. II). In diesen Lösungen war $I \leq 10^{-3}$ und c_M 0,73 mM. Aus den ermittelten pH-Werten wurden mit Hilfe der Gl. (12) pK -Werte errechnet, die etwa um 0,3–0,4 höher sind, als die in Tabelle I angeführten. Diese Differenz kann auf unterschiedliche Ionenstärke der Lösungen zurückgeführt werden. Aus den Meßwerten der Leitfähigkeit A wurden graphisch (Abb. 1) die Koeffizienten k

gemäß (16) bestimmt und die Konstanten K gemäß (14) errechnet. Die aus den Leitfähigkeitsmessungen abgeleiteten pK -Werte sind etwa um 0,5 kleiner als die potentiometrisch ermittelten bei gleicher Ionenstärke. Diese Differenz ist wohl auf die kleine Genauigkeit bei der Bestimmung des Koeffizienten k zurückzuführen. Graphisch wurden für k Werte 0,00119 bzw. 0,00130 für die Komplexe mit Brenzcatechin bzw. mit Pyrogallol gefunden. Die in Tabelle II angeführten Werte von $k = [H]/2A$ aus der Kombination der Leitfähigkeits- und potentiometrischen Messungen sind wesentlich niedriger als die graphisch ermittelten k -Werte.

Komplexe mit den Carboxyderivaten von Pyrogallol

Der Verlauf der Titrationskurven der Systeme mit Pyrogallolcarbonsäure weist darauf hin (Abb. 2, Kurven 5–7), daß es vorerst zur Dissoziation der Carboxylgruppe gemäß Reaktion (D) kommt und erst nachher die Komplexbildung gemäß Reaktion (G) verläuft. Die Titrationskurven wurden ähnlicherweise wie bei den *o*-Diphenolen ausgewertet, nähere Angaben sind in Tabelle I enthalten. Die logarithmische Abhängigkeit gemäß (4) erscheint zwar linear, doch ist der Wert von $\text{tg } \beta = 0,5$ wesentlich unterschiedlich von dem theoretisch erwarteten $\text{tg } \beta = 1$. Die anomale Richtungslinie läßt darauf schließen, daß in der Lösung außer der Reaktion (G) noch weitere Gleichgewichte eingestellt werden, wahrscheinlich (D) und (F), die bei der Aus-

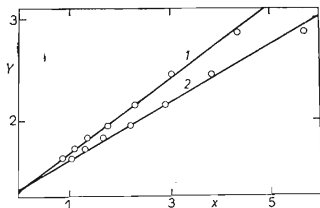


ABB. 1

Graphische Transformation gemäß Gl. (16) für k -Bestimmung im System Ge(IV)-Pyrogallol

$$Y = 10^3 c_M A^{-1}; \text{ Kurve 1 } X = 10^{-1} A^2 c_L^{-3}; \\ 2 \text{ } X = 10^{-1} A^2 (c_L - 3kA)^{-3}.$$

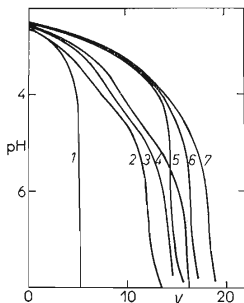


ABB. 2

Potentiometrische Titrationskurven der Systeme Ge(IV)-Gallussäure (Kurven 2–4) bzw. Pyrogallolcarbonsäure (Kurven 5–7) c_H+ durchweg 2,5 mM, c_L (mM): Kurve 1 0, 2–4 3,25, 5–7 6,79. c_M (mM): Kurve 1, 2, 5 0, 3, 6 0,46, 4, 7 0,92.

wertung nicht berücksichtigt wurden. Deshalb stellt der in Tabelle I angegebene pK'' -Wert lediglich eine Abschätzung vor.

Die Titrationskurven der Systeme mit Gallussäure (Abb. 3, Kurven 2–4) unterscheiden sich wesentlich von den Kurven für Pyrogallolcarbonsäure. Der Germaniumkomplex wird bereits bei derartigen Säuregrad gebildet, bei dem erst die Dissoziation der Carboxylgruppen der freien Gallussäure ansetzt (pK_{a1} 4,26). Bei $pH \approx pK_{a1}$ wiegen in der Lösung die Gleichgewichte (*D*) und (*E*) vor. Der K' -Wert wurde aus den Angaben bei pH 2,7–3,4 mit Hilfe der Gleichungen (5)–(7) errechnet. Ergebnisse sind in Tabelle III angeführt. Die verhältnismäßig hohen Werte der Variationskoeffizienten für K' ergeben sich einerseits aus der Unsicherheit $\pm 0,01$ bei den pH -Messungen (und dies noch ausgeprägter in dem Falle, wenn mehr als ein Gleichgewicht berücksichtigt wird und wenn die Komponenten nicht im Verhältnis 1 : 1 vorliegen), andererseits daraus, daß sich in der Lösung auch kleine Mengen der Reaktionsprodukte gemäß (*F*) befinden, die bei den Berechnungen mit Hilfe der Gleichungen (5)–(7) nicht berücksichtigt wurden, jedoch den resultierenden K' -Wert beeinflussen können.

Die Titrationskurven der Gallussäure und Gemische dieser Säure mit $Ge(IV)$ nähern sich aneinander bei pH 4,5–5. Bei fortschreitender Alkalizugabe kommt ersichtlich die Freisetzung der Wasserstoffionen in germaniumhaltigen Lösungen zum Vorschein. Bei $pH \approx 7$ ergibt sich $\Delta_{OH} = c_L + 2c_M$, was darauf hinweist, daß die Carboxylgruppen des freien und des komplexgebundenen Reagens völlig dissoziiert sind und sämtliches $Ge(IV)$ in Komplex gebunden werde. Daraus läßt sich auf den quantitativen Ablauf der Reaktionen (*D*) und (*E*) und des Gleichgewichtes (*F*) mit $n = 3$ schließen. Oberhalb von pH 7 ist an der Kurve 2 (Abb. 2) die Dissoziation der phenolischen Gruppe der freien Gallussäure (pK_{a2} 8,71) zu ersehen. An den

TABELLE III

Ergebnisse der Untersuchung der Ge -Komplexe mit Gallussäure

c_M , mM	c_L , mM	pH-Bereich ^a	s_r , % ^b	pK'
0,92	6,57	2,7–3,4	12	–1,98
1,84	6,57	2,7–3,4	18	–2,25
0,46	3,25	2,7–3,4	21	–2,11
0,92	3,25	2,7–3,4	13	–2,26
			Mittelwert	–2,16

^a In diesem Bereiche wurde pH je 0,1 Einheit gesteigert, insgesamt 8 K' -Werte wurden berechnet.

^b Relative Standard abweichung des K' -wertes aus acht Messungen.

Kurven 3 und 4 ist diese Erscheinung weniger ausgeprägt, da ein Teil der Gallussäure in den Komplex $\text{Ge}(\text{HA})_3$ übergeführt wurde, der unterhalb von pH 8 keine Wasserstoffionen abspaltet. Die Titrationskurven im pH-Bereiche 4,0–6,4 wurden unter Berücksichtigung der Gleichgewichte (D) und (E) mit Hilfe der Gleichungen (8)–(10) ausgewertet. Konzentrationen der titrierten Lösungen sind in Tabelle III angegeben, für sämtliche diese Lösungen wurde übereinstimmender Verlauf der Funktion $\bar{z}'(\text{pH})$ gefunden. Werte \bar{z}' 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; und 2,5 wurden bei pH 4,37; 4,78; 5,08; 5,39 und 5,87 erreicht. Aus der Analyse $\bar{z}'(\text{pH})$ ergibt sich $\text{p}K'_{\text{A}1}$ 4,6; $\text{p}K'_{\text{A}2}$ 5,1 und $\text{p}K'_{\text{A}3}$ 5,6.

TABELLE IV

Werte der Gleichgewichtskonstanten der Ge(IV)-Komplexe mit *o*-Diphenolen
25°C, $I = 0,1$.

Reagens ^a ($\text{p}K_{\text{an}}$)	pK	Methode ^b	Lit.
Brenzcatechin (9,37; 13,7)	1,0 ₅	pot.	—
	1,4 ^c	pot.	—
	0,8	pot.	4
	1,4	phot.	7
Pyrogallol (9,05; 11,19; ≈ 14)	0,6	pot.	—
	1,0 ^c	pot.	—
	0,8	phot.	7
	0,3	pot.	4
	0,7 ^d	pot.	5
Tiron (7,66; 12,6)	–2,3	pot.	—
	–2,5	pot.	4
	–2,3	phot.	7
2,3-Dihydroxy-6-sulfonat (8,19; 12,16)	–2,5 ₅	pot.	—
	–2,0	phot.	7
Brenzcatechinmonosulfonat (8,50; 12,8)	–0,9	pot.	—
2,3-Dihydronaphthalin (8,68; 12,5)	–1,5	pot.	—
Pyrogallolmonosulfonat (8,34; 11,4)	–1,3	pot.	—
Pyrogallolcarbonsäure (3,13; 8,84; 12,4)	$\text{p}K'''$ 2,6	pot.	—
Gallussäure (4,26; 8,71; 12,4)	$\text{p}K'$ 2,1	pot.	—
	$\text{p}K'_{\text{A}1}$ 4,6	pot.	—
	$\text{p}K'_{\text{A}2}$ 5,1	pot.	—
	$\text{p}K'_{\text{A}3}$ 5,6	pot.	—

^a S. 21, ^b pot. potentiometrisch, phot. photometrisch, ^c I 0,001, ^d 20°C.

Komplexe mit anderen phenolischen Reagenzien

Es wurden Lösungen mit *o*-Aminophenol (pK_{a1} 4,7, c_M 0,92 mM, c_L 3,75 mM), 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonat (H-Säure, pK_{a1} 3,36, c_M 0,92 mM, c_L 5 mM), Chromotropsäure (pK_{a1} 5,33, c_M 0,92 mM, c_L 5 mM) und Salizylsäure (pK_{a1} 2,92, c_M 1,84 mM, c_L 7,5 mM) titriert. Bei pH 2,6–7,0 stimmen die Titrationskurven der Lösungen, die beide Komponenten enthalten, mit den Titrationskurven, die Reagens jedoch keine Germaniumsäure enthalten, überein. Der verfolgte Säurebereich schließt im Falle von allen vier Reagenzien den Bereich der Reagensdissoziation ein. Sollten in solchen Lösungen Komplexe gebildet werden, abgesehen davon, ob die Wasserstoffionen an den Komplexbildungsgleichgewichten teilnehmen oder nicht, dürften die Titrationskurven der Lösungen mit und ohne Ge(IV) nicht übereinstimmen. Daraus ergibt sich, daß im pH-Bereiche 3–7 und den angeführten Konzentrationen keine Germaniumkomplexe mit diesen Reagenzien gebildet werden.

Ferner wurden maltolhaltige Lösungen titriert (pK_a 8,62, c_M 0,92 mM, c_L 2 mM). Im pH-Bereiche 3–7 sind die Titrationskurven der Lösungen, die Maltol und Germaniumsäure enthalten, identisch mit entsprechenden Kurven, die bloß eine von den Reaktionskomponenten enthalten. Daraus läßt sich darauf schließen, daß die verwendete Untersuchungsart in neutralen und schwach sauren Lösungen keine Auskunft über Komplexbildung bieten kann. Für den pH-Bereich 8–10 wurde die Titrationskurve gemessen und zugleich wurde auch die durch Überlagerung der Titrationskurven einzelner Komponenten entstandene theoretische Titrationskurve konstruiert. Die beiden Kurven stimmen überein für den Fall, daß keine Komplexe entstehen. Der für das Erreichen eines bestimmten pH-Wertes benötigte Wert von c_{OH} ist zwar kleiner, als bei der theoretischen Kurve des Systems Ge–Maltol, jedoch ist die Differenz so klein, daß sie keine Auswertung ermöglicht. Diese Tatsachen sind in gutem Einklang mit dem bereits früher ermittelten Wert der Konstante $K'' = 10^4$ der Reaktion (B). Demgemäß sollte in Lösungen von pH 7 bei $c_M \approx 0,001$ und $c_R \approx 0,002M$ die Konzentration des entstandenen Komplexes $GeR_2(OH)_2$ sehr klein sein, ungefähr $4 \cdot 10^{-5}M$ und im alkalischen Medium kommt es zur ihren Erniedrigung infolge der Dissoziation beider Komponenten.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die potentiometrisch ermittelten *K*-Werte der Komplexe von *o*-Diphenolen und ihren Hydroxy- bzw. Sulfoderivaten mit Ge(IV) sind in gutem Einklang mit den bisher bekannten Angaben (Tab. IV), während die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen (Tab. II) etwas unterschiedlich sind. Diese Reagenzien sind für alkalimetrische Germaniumbestimmung geeignet. Selbst bei kleinen Reagensüberschüssen, $c_L - 3c_M \approx 0,005M$, erscheint an der Titrationskurve ein deutlicher Potentialsprung, der den Äquivalenzpunkt der Reaktion (A) indiziert. Soll der relative Fehler dieser Germa-

niumbestimmung kleiner als $\pm 1\%$ sein, so muß die Titration bei einem pH-Wert beendet werden, der innerhalb der Werte von pT_1 und pT_2 liegt. Bei pT_1 , der kleiner dieser Werte ist, muß mindestens 99% c_M in Form von GeL_3 vorliegen. pT_1 berechnet man aus dem Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante K , in den man einsetzt $[\text{GeL}_3] = 100[\text{Ge}(\text{OH})_4]$ und $[\text{H}_2\text{L}] = c_L - 3c_M$ (Gl. (17)). pH des Äquivalenzpunktes, als pT bezeichnet, ergibt sich durch Kombinieren der Ausdrücke für K und K_{a1} , in die man einsetzt $2[\text{HL}] = [\text{Ge}(\text{OH})_4]$ und $[\text{GeL}_3] \approx c_M$ (Gl. (18)). pT_2 entspricht jenem pH-Wert, bei dem die Konzentration des zur ersten Stufe dissoziierten Diphenols gleich $c_M/50$ ist. Die Gleichung (19) gilt lediglich in dem Falle, wenn $2[\text{Ge}(\text{OH})_4] \ll [\text{HL}]$ bei $\text{pH} = pT_2$.

$$pT_1 = \frac{1}{2}\{pK + 2 - 3 \log(c_L - 3c_M)\}, \quad (17)$$

$$pT = \frac{1}{3}pK_{a1} + \frac{1}{3}pK + \frac{1}{3} \log 2c_M - \frac{1}{3} \log(c_L - 3c_M), \quad (18)$$

$$pT_2 = pK_{a1} - 1,7 + \log c_M - \log(c_L - 3c_M). \quad (19)$$

Falls $c_L \gg c_M$, läßt sich in Gleichungen (17)–(19) c_L statt des Ausdruckes $(c_L - 3c_M)$ verwenden. Wenn bei ausreichendem Reagensüberschuß der c_L -Wert zehnfach erhöht wird, so werden die Werte pT_1 um 1,5, pT um 1,33 und pT_2 um 1,0 kleiner. Dies hat zur Folge, daß bei größerer Reagenzkonzentration der Äquivalenzpunkt in den mehr sauren Bereich verschoben und der Intervall $pT_2 - pT_1$ größer wird. Der Wert von pT_1 wird auch durch c_M begrenzt, $pT_1 \geq -\log c_M/50$, da beim Neutralisieren zu 99% die Konzentration von $[\text{H}]$ nicht größer als $c_M/50$ sein kann. Das Vergrößern des Intervalls $pT_2 - pT_1$ kann deswegen nur bei genügend großem c_M wirklich beobachtet werden. Mit ansteigender Reagensazidität nimmt der pK -Wert ab (s.,⁷ Tab. IV). Falls bei der Titration von $\text{Ge}(\text{OH})_4$ zwei verschiedene Reagenzien mit gleicher Konzentration verwendet werden, so befindet sich der Äquivalenzpunkt im Falle des Reagens mit kleinerem pK_{a1} -Wert in mehr sauren Bereiche. Durch die Wahl des Reagens und seiner Konzentration lassen sich demzufolge solche Bedingungen finden, bei den der Äquivalenzpunkt mit dem Umschlag eines Farbindikatoren übereinstimmt. Mit Rücksicht auf mögliche Bildung der Verbindung $\text{GeL}_{2 \cdot x} \text{H}_2\text{O}$ in sauren Lösungen muß jedoch $pT_1 > 3$ eingehalten werden.

Bei alkalimetrischer Germaniumbestimmung in Gegenwart der Carboxyderivate von Pyrogallol kommt zur Komplexbildung gleichzeitig mit der Dissoziation der Carboxylgruppe. Man hat die Menge von $\text{Ge}(\text{OH})_4$ aus den Differenzen der Titrationsergebnisse des Reagens allein und in Germaniumgegenwart zu bestimmen. Deswegen sind solche Reagenzien für alkalimetrische Germaniumbestimmung weniger geeignet. Von Interesse ist der Unterschied der Dissoziation der Carboxylgruppen der Gallus- und der Pyrogallolcarbonsäure. Im Falle der mehr sauren Pyrogallolcarbonsäure kommt es vorerst zur Dissoziation des Carboxyls und an der Bildung

des Germaniumkomplexes beteiligt sich das entstandene einwertige Anion. Dagegen bildet die Gallussäure einen Germaniumkomplex, in dem der Carboxylwasserstoff stabiler gebunden ist, als in freier Gallussäure.

Die Verbindungen mit *o*-Diphenolgruppierung bilden beträchtlich stabile Ge(IV)-Komplexe. Im Falle der Verbindungen mit 1,8-Dihydroxynaphthalin und 1-Hydroxy-8-aminonaphthalin-Gruppierungen, ferner bei *o*-Aminophenolen, *o*-Phenolcarbonsäuren und 3-Hydroxy-4-pyron ist die Stabilität der Germaniumkomplexe wesentlich niedriger.

LITERATUR

1. Ingri N.: *Dissertation*. Kon. Tek. Högs. Stockholm 1963.
2. Antikainen P. J., Tevanen K.: Suomen Kemistilehti *B32*, 214 (1959).
3. Bévillard P.: *Compt. Rend.* *235*, 880 (1952).
4. Antikainen P. J., Malkönen P. J.: Suomen Kemistilehti *B32*, 179 (1959).
5. Bévillard P.: *Bull. Soc. Chim. France 1954*, 296, 304, 307.
6. Leicin V. A.: *Ž. Neorg. Chim.* *9*, 2256 (1964).
7. Pichet P., Benoit R. L.: *Inorg. Chem.* *6*, 1505 (1967).
8. Antikainen P. J.: Suomen Kemistilehti *B32*, 211 (1959).
9. Kalvoda R., Konopík N.: *Z. Anal. Chem.* *244*, 30 (1969).
10. Beauchamp A., Benoit R. L.: *Canad. J. Chem.* *44*, 1615 (1966).
11. Zelinskaja A. L., Staškova N. V.: *Ž. Anal. Chim.* *16*, 430 (1961).
12. Nazarenko V. A., Adrianov A. M.: *Zavodskaja Lab.* *29*, 795 (1963).
13. Šarkov A. I., Petruša A. E., Perfiljev F. I., Vozbudskaja S. V.: *Ukrain. Chim. Ž.* *36*, 393 (1970).
14. Busev A. I., Gzocenidze N. E., Akimov V. K.: *Ž. Anal. Chim.* *24*, 556 (1969).
15. Bartušek M., Staňková O.: diese Zeitschrift *30*, 3415 (1965).
16. Horák J., Okáč A.: diese Zeitschrift *28*, 2563 (1963).
17. Rossotti F. C. J., Rossotti H.: *J. Chem. Educ.* *42*, 357 (1965).
18. Denis L. M., Tressler K. M., Hance F. E.: *J. Am. Chem. Soc.* *45*, 2033 (1923).
19. Cluley H. J.: *Analyst* *76*, 517 (1951).
20. Bartušek M.: *Scripta Fac. Sci. Univ. Brno*, *2*, 1 (1972).
21. Bartušek M.: *Publ. Fac. Sci. Univ. Brno E34*, 9 (1968).

Übersetzt von Z. Veselská.