

Die polarographische Bestimmung von Germanium als Brenzcatechingermaniumsäure

Von

Nelly Konopik

Aus dem Anorganisch- und Physikalisch-Chemischen Institut
der Universität Wien

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Juni 1960)

Brenzcatechingermaniumsäure gibt in saurer Lösung (pH 4,0) an der Hg-Tropfelektrode eine bei pH 1,5 bei etwa — 0,65 V (gegen die gesättigte Kalomelelektrode) liegende charakteristische Stufe, deren Höhe der Ge-Konzentration proportional ist und die sich sowohl für den qualitativen Nachweis als auch für die quantitative Bestimmung von Germanium nach dessen Abtrennung durch Extraktion oder Destillation vorzüglich eignet.

Einleitung

Schon 1943 beobachteten Østerud und Prytz¹ bei der polarographischen Reduktion von Germaniumtetrachloridlösungen in verdünnter Perchlorsäure das Auftreten von zwei Stufen.

Dagegen fanden 1944 Alimarin und Ivanov-Emin² — und dieser Befund ist in die polarographische Literatur eingegangen — daß Ge(IV) weder in saurer noch in alkalischer Lösung an der Hg-Tropfelektrode reduziert wird.

Das Gupta und Nair^{3, 4} stellten später fest, daß Ge(IV) zwar nicht

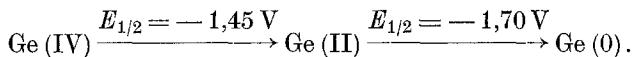
¹ Th. Østerud und M. Prytz, Arch. Math. Naturvidensk. **47**, 73 (1943); über Chem. Zbl. **1944** I, 344.

² I. P. Alimarin und B. N. Ivanov-Emin, J. Appl. Chem. [USSR] **17**, 204 (1944); über Chem. Abstr. **39**, 2933^a (1945).

³ A. K. Das Gupta und C. K. N. Nair, J. Sci. & Ind. Res. **10 B**, 322 (1951); über Chem. Abstr. **46**, 5459 b (1952).

⁴ A. K. Das Gupta und C. K. N. Nair, Anal. Chim. Acta **9**, 287 (1953).

in Lösungen $\text{pH} < 5$ reduzierbar sei, wohl aber in einem Ammoniak/Ammoniumchlorid-Puffer ($\text{pH} 7$ bis 10), u. zw. in zwei Stufen



Die Potentialangaben beziehen sich auf $0,5 \text{ m NH}_3/1 \text{ m NH}_4\text{Cl}$ -Puffer und sind gegen Bodenquecksilber gemessen. Die Gesamtwellenhöhe ist der Germaniumkonzentration proportional.

Etwa gleichzeitig untersuchten *Valenta* und *Zuman*⁵,⁶ das Reduktionsverhalten von Ge(IV) in Ammoniak/Ammoniumchlorid-Puffer, wobei sich ergab, daß nur die erste, diffusionskontrollierte Welle der Reduktion $\text{Ge(IV)} \rightarrow \text{Ge(0)}$ entspricht, die zweite Welle jedoch katalytischer Natur ist. Demnach kann nur die erste Stufe für die quantitative Germaniumbestimmung herangezogen werden. Die Autoren weisen darauf hin, daß für analytische Zwecke die Verwendung von $0,1 \text{ m Dinatriumäthylendiamintetraacetat}$ bei $\text{pH} 7,6$ bis 8 als Grundelektrolyt geeigneter ist, da nur eine, bei etwa $-1,3 \text{ V}$ liegende Welle auftritt.

Zu ähnlichen Ergebnissen kommen unabhängig davon *Sauvenier* und *Duyckaerts*⁷, die neben Ammoniakpuffer auch Kaliumchlorid mit verschiedenen anderen Pufferlösungen als Leitsalz verwenden, um die pH-Abhängigkeit der Ge(IV)-Welle zu studieren. Für analytische Zwecke wird ebenfalls ein Zusatz von Komplexon empfohlen. Das Verhalten von Ge(IV) in Lithiumchlorid bei $\text{pH} 7$ untersuchte *Platonova*⁸.

Nach den erwähnten Vorschriften ist bisher eine große Zahl polarographischer Ge-Analysen ausgeführt worden. Unter anderem wurde Germanium — nach Extraktion oder Destillation — in Mineralen und Konzentraten, vor allem aber in Flugstaub und Kohlenaschen bestimmt^{9, 10, 11}.

In allen Chlorid enthaltenen Grundelektrolyten ist nach *Iwase*¹² eine Chlorogermaniumsäure als elektroaktive Spezies anzunehmen. Ebenso

⁵ *P. Valenta* und *P. Zuman*, *Chem. Listy* **46**, 478 (1952); über *Chem. Abstr.* **46**, 10953 f (1952). Vgl. auch *Coll. Czechosl. Chem. Comm.* **18**, 307 (1953).

⁶ *P. Valenta* und *P. Zuman*, *Anal. Chim. Acta* **10**, 591 (1954).

⁷ *Gh. Sauvenier* und *G. Duyckaerts*, *Anal. Chim. Acta* **13**, 396 (1955).

⁸ *M. N. Platonova*, *Zhur. neorg. Khim.* **3**, 1002 (1958); über *Chem. Abstr.* **52**, 18023 h (1958).

⁹ *Gh. Sauvenier* und *G. Duyckaerts*, *Anal. Chim. Acta* **16**, 592 (1957).

¹⁰ *Z. Šulcuk* und *J. Gottfried*, *Coll. Czechosl. Chem. Comm.* **23**, 1515 (1958).

¹¹ *M. Weclewská* und *G. Popanda*, *Chem. Analit.* [Warschau] **3**, 889 (1958); über *Z. anal. Chem.* **171**, 463 (1959/60).

¹² *A. Iwase*, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.* **78**, 613 (1957); über *Chem. Abstr.* **52**, 10768 i (1958).

führt er das Auftreten polarographischer Wellen in chloridfreien Grundelektrolyten wie Kaliumbromid oder Kaliumcyanid auf das Vorliegen ähnlicher Komplexe zurück.

Neuerdings wurden auch Wellen in Lithiumhydroxyd-⁸ und in Natriumcarbonatlösungen¹⁰ beobachtet.

Aus jüngster Zeit stammt eine Arbeit über die polarographische Reduktion von Ge(IV) in komplexbildenden organischen Säuren¹³. Da aber die Lösungen stets auch Chlorid-Ionen enthielten, läßt sich schwer abschätzen, inwieweit es sich um die Reduktion von Chlorokomplexen allein, von komplexen organischen Germaniumsäuren oder beidem handelt.

Der Hauptnachteil aller bisher beschriebenen polarographischen Bestimmungsmethoden von Ge(IV) besteht darin, daß die Ge-Welle bei relativ negativen Potentialen liegt und sich mit steigender Ge-Konzentration zu noch negativeren Potentialwerten verschiebt. Außerdem können bei höheren Ge-Konzentrationen katalytische Wellen auftreten (s. S. 718). Daher lassen sich zwar noch $5 \cdot 10^{-6}$ m Lösungen analysieren, die höchste bestimmbare Konzentration liegt jedoch bei etwa 10^{-3} m. Ferner muß stets in einem pH-Gebiet von 7 bis 9 gearbeitet werden. Da bei der Abtrennung von Ge meist saure Lösungen auftreten, wäre eine in saurem Milieu verwendbare Methode wünschenswert.

Vorversuche

Im folgenden wird das polarographische Verhalten der Brenzcatechingermaniumsäure beschrieben, die in saurer Lösung an der Hg-Tropfelektrode eine irreversible Reduktionswelle bei etwa — 0,7 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode aufweist.

Wie *Bévillard*¹⁴ 1954 zeigte, bilden o-Dihydroxyverbindungen, wie z. B. Brenzcatechin, mit Ge(IV) starke komplexe Säuren. Analytisch günstig ist die Tatsache, daß z. B. die Brenzcatechingermaniumsäure zweibasig ist, d. h. 1 Äquivalent Natronlauge $\frac{1}{2}$ Äquivalent Germanium entspricht, während bei der von *Cluley*¹⁵ eingeführten maßanalytischen Bestimmung von Ge(IV) mit Mannit nur eine einbasige Säure titriert wird. *Wunderlich* und *Göhring*¹⁶ verwenden die Titration der Brenzcatechingermaniumsäure mit NaOH zur Bestimmung größerer Germaniummengen (20 bis 100 mg Ge/250 ml), wobei der Endpunkt potentiometrisch ermittelt wird. Wir haben nach dieser Methode außerordentlich scharfe und reproduzierbare Endpunkte erhalten.

¹³ *M. L. Borlera*, Ric. Sci. **29**, 100 (1959).

¹⁴ *P. Bévillard*, Bull. Soc. Chim. France [5] **21**, 296 (1954).

¹⁵ *H. J. Cluley*, Analyst **76**, 517 (1951).

¹⁶ *E. Wunderlich* und *E. Göhring*, Z. anal. Chem. **169**, 346 (1959).

Um sich jedoch das zeitraubende Titrieren bis zum Endpunkt zu ersparen, wurde die zu titrierende Lösung polarographisch untersucht und dabei die in Abb. 1 a wiedergegebene charakteristische Welle* gefunden.

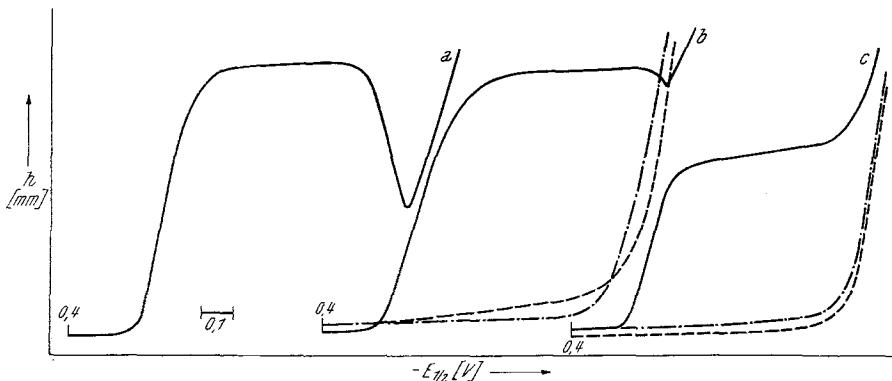


Abb. 1. Welle der Brenzcatechingermaniumsäure

- a) $c_{\text{GeO}_2} = 1,68 \text{ mMol}$ in $0,9 \text{ m NaClO}_4/0,3 \text{ m Brenzcatechin}$; Empf.: 1/30
 - b) $c_{\text{GeO}_2} = 1,90 \text{ mMol}$ in $1 \text{ m NaClO}_4/0,9 \text{ m Brenzcatechin bei pH 1,80}$; Empf.: 1/50
 - · — $c_{\text{GeO}_2} = 1 \text{ mMol}$ in $0,9 \text{ m NaClO}_4$ bei pH 1,80; Empf.: 1/20
 - · — $c_{\text{GeO}_2} = 1,90 \text{ mMol}$ in 1 m NaClO_4 bei pH 1,80; Empf.: 1/50
 - c) $c_{\text{GeO}_2} = 0,664 \text{ mMol}$ in $0,1 \text{ m Glykokoll}/\text{NaClO}_4/0,9 \text{ m Brenzcatechin bei pH 1,50}$
 - · — $0,1 \text{ m Glykokoll}/\text{NaClO}_4/0,9 \text{ m Brenzcatechin bei pH 1,50}$
 - · — $c_{\text{GeO}_2} = 0,664 \text{ mMol}$ in $0,1 \text{ m Glykokoll}/\text{NaClO}_4$ bei pH 1,50
- Alle Aufnahmen unter c) mit Empf. 1/30

Experimenteller Teil

Verwendete Präparate: Als Ausgangspunkt zur Herstellung der Germaniumstammlösungen dienten drei verschiedene GeO_2 -Präparate (Schuchardt, 99,99proz., und zwei weitere hochgereinigte Präparate**), deren Wassergehalt durch Glühen bei 850°C bis zur Gewichtskonstanz ermittelt wurde. Der Ge-Gehalt wurde durch potentiometrische Titration der Brenzcatechingermaniumsäure mit NaOH nach *Wunderlich* und *Göhring*¹⁶ überprüft. — Alle übrigen Reagenzien, wie NaClO_4 , HClO_4 , NaOH , Brenzcatechin und Glykokoll, waren p. a.-Präparate.

Stammlösungen: Die Ge-Stammlösungen enthielten etwa 2 g GeO_2/l und wurden in Polyäthylenflaschen unter CO_2 -Ausschluß aufbewahrt. Zu ihrer Herstellung wurde frisch ausgekochtes doppeltdestilliertes Wasser und etwas carbonatfreie Natronlauge verwendet. Ihr Titer wurde durch potentiometrische Titration der Brenzcatechingermaniumsäure kontrolliert und war

* Die Welle ist irreversibel. Natur und Habitus sowie der der Welle zugrunde liegende Reduktionsvorgang sollen in einer späteren Arbeit diskutiert werden.

** Herrn Prof. Dr. F. Hecht und Herrn Dr. G. Szekely sind wir für die freundliche Überlassung von GeO_2 zu größtem Dank verpflichtet.

auch noch nach Wochen unverändert (siehe auch Tab. 1). — Alle übrigen Stammlösungen wurden durch Auflösen der berechneten Mengen dargestellt.

Herstellung der zur polarographischen Analyse bestimmten Lösungen: Die zu untersuchenden Lösungen wurden vor jeder polarographischen Aufnahme frisch hergestellt, indem bestimmte Mengen Grundlösung (meist 10 ml) und Ge-Stammlösung (meist 1 bis 2 ml) zusammengemischt wurden. Nach Zugabe und Auflösen einer gewogenen Menge Brenzcatechin wurde das gewünschte pH mittels verd. HClO_4 bzw. NaOH eingestellt (Metrohm-Kompensator; kombinierte Glaselektrode X) und in den meisten Fällen mit Perchlorsäurelösung des gleichen pH-Wertes auf 20 ml aufgefüllt. In einem aliquoten Teil der Lösung wurde gelöster Sauerstoff mittels Stickstoff (gereinigt über Aktivkupfer) vertrieben.

Die verwendete Apparatur wurde bereits früher¹⁷ beschrieben. Alle im Text und in den Abbildungen angegebenen Potentialwerte beziehen sich auf die gesättigte Kalomelelektrode als Bezugselektrode.

Abhängigkeit der Stufenhöhe und des Halbwellenpotentials von der Germaniumkonzentration

Als erster Schritt wurde die Veränderung der Stufenhöhe mit der Ge-Konzentration bei pH 1,80 untersucht. Als Grundeletrolyt diente 1 m NaClO_4 -Lösung. Der pH-Wert 1,80 wurde deshalb gewählt, weil die

Tabelle 1. Abhängigkeit der Stufenhöhe h von der Ge-Konzentration in 1 m NaClO_4 /0,9 m Brenzcatechin bei pH 1,80

Pol. Nr.	c_{GeO_2} [mMol]	h [mm]	$-E_{1/2}$ [V]
8	0,461	920	0,67
8	0,922	1875	0,69
9	1,84	3500	0,73
21*	1,84	3600	0,73
9	3,69	7000	0,74
10	5,52	10960	0,76
10	7,38	13400	0,78

* Wiederholung nach drei Wochen.

höchste untersuchte Ge-Konzentration nach Zusatz von Brenzcatechin diesen pH-Wert aufwies und sowohl Höhe als auch Halbwellenpotential der Stufe pH-abhängig sind (siehe weiter unten).

Im untersuchten Konzentrationsbereich ($0,4 \cdot 10^{-4}$ bis $7 \cdot 10^{-3}$ m GeO_2) steigt die Stufenhöhe *streng linear* mit der Ge-Konzentration an,

¹⁷ N. Konopik und E. Werner, Mh. Chem. 86, 937 (1955).

während das Halbwellenpotential $E_{1/2}$ sich zu negativeren Werten verschiebt (siehe Abb. 2 und Tab. 1).

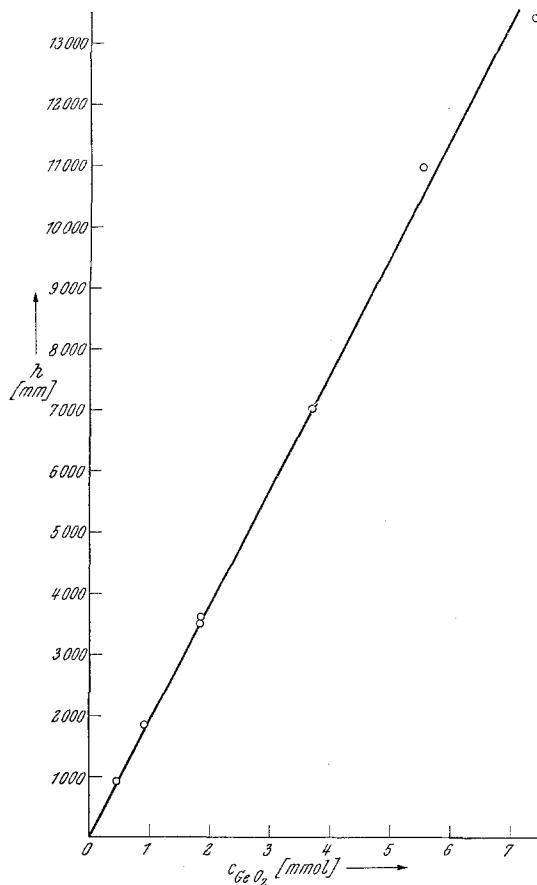


Abb. 2. Konzentrationsabhängigkeit der Stufenhöhe der Germaniumwelle in 1 m NaClO_4 /0,9 m Brenzcatechin bei pH 1,80

Damit war die Möglichkeit für eine polarographische Ge-Bestimmung in saurem Milieu gegeben, die gegenüber den bereits bekannten Methoden den Vorteil besitzt, daß die Welle sehr positiv liegt und der Anwendungsbereich nach höheren Konzentrationen erweitert ist.

Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Leitsalzkonzentration

Der charakteristische Verlauf der Brenzcatechingermaniumwelle (Abb. 1 a) läßt eine Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Leitsalzkonzentration erwarten. Abb. 3 zeigt, daß die Höhe der Welle mit steigender

NaClO₄-Konzentration abnimmt, während das Halbwellenpotential nur unwesentlich positiver wird.

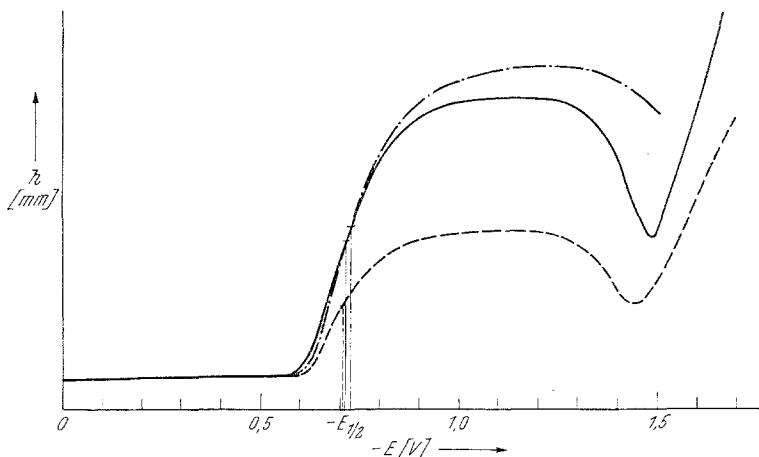


Abb. 3. Abhängigkeit der Stufenhöhe von der NaClO₄-Konzentration bei pH ~ 2; Empf.: 1/75; $c_{\text{GeO}_2} = 3,08 \text{ mMol}$; $c_{\text{Brenzatechin}} = 0,6 \text{ M}$

— · — 0,083 M NaClO₄
 — — 0,83 M NaClO₄
 - - - 1,67 M NaClO₄

Abhängigkeit der Stufenhöhe und des Halbwellenpotentials vom pH

Als nächster Schritt wurde die Abhängigkeit der Stufenhöhe und des Halbwellenpotentials vom pH (0 bis 4) untersucht*. Bei den ersten Messungen wurde die gewünschte H-Ionenkonzentration durch Zugabe von Perchlorsäure erhalten. Da sich aber im abfallenden Bereich der Stufenhöhe-pH-Kurve (siehe Abb. 4) die pH-Werte nur schwierig einstellen ließen, wurde für die weiteren Messungen (pH 1,5 bis 4,0) ein Glykokoll-Perchlorsäure-Puffer verwendet, nachdem festgestellt worden war, daß dieser ohne Einfluß auf die Welle ist. In jedem Fall wurde durch Zusatz von NaClO₄ auf Ionenstärke ~ 1 gebracht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 2 und den Abb. 4 und 5 dargestellt.

Die Kurve in Abb. 4 hat große Ähnlichkeit mit einer Dissoziationskurve und die Annahme liegt nahe, daß es sich bei der reduzierbaren Substanz um undissozierte Brenzatechingermaniumsäure handelt.

Das Halbwellenpotential (Abb. 5) verschiebt sich mit steigenden pH-Werten zu negativeren Potentialen.

* Bei pH 0, 0,3 und 0,6 trat beim Zusammenmischen der Lösungen Fällung ein.

Tabelle 2. Abhängigkeit der Germaniumwelle vom pH; $c_{\text{GeO}_2} = 1,90 \text{ mMol}$ a) 1 m NaClO₄/0,9 m Brenzcatechin

Pol. Nr.	pH	h [mm]	$-E_{1/2}$ [mV]
55	1,00	4750	601
18	1,80	4100	715
25	2,26	1860	764
23	2,50	600	815

b) 0,1 m Glykokoll/NaClO₄/0,9 m Brenzcatechin

28	1,46	4460	641
26	1,80	4290	708
53	1,83	4380	716
27	2,30	3200	756
45	2,62	1920	849
53	2,71	1770	820
48	2,78	1875	850
46	2,90	1340	871
48	3,15	820	878
55	3,18	495	878
45	3,52	200	920

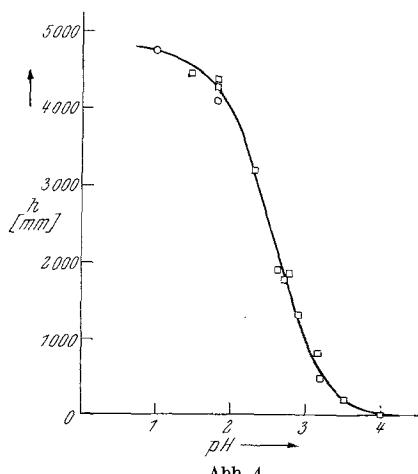


Abb. 4

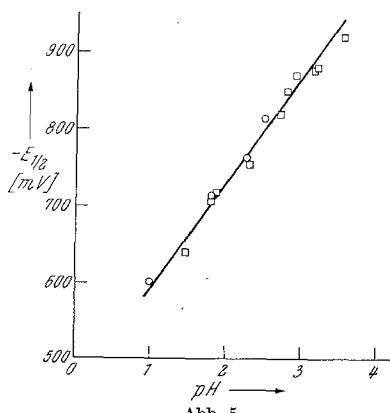


Abb. 5

Abb. 4. Abhängigkeit der Stufenhöhe vom pH; $c_{\text{GeO}_2} = 1,90 \text{ mMol}$; $c_{\text{Brenzcatechin}} = 0,9 \text{ m}$
 ○ 1 m NaClO₄
 □ 0,1 m Glykokoll/NaClO₄Abb. 5. Abhängigkeit des Halbwellenpotentials vom pH; $c_{\text{GeO}_2} = 1,90 \text{ mMol}$; $c_{\text{Brenzcatechin}} = 0,9 \text{ m}$
 ○ 1 m NaClO₄
 □ 0,1 m Glykokoll/NaClO₄

Für die Wahl eines geeigneten pH-Wertes bei der analytischen Verwendung dieser Methode sind zwei Gesichtspunkte maßgebend:

a) Die Lösung soll nicht *zu* sauer sein, da die Welle zwar noch immer gut auswertbar, aber durch ein kleines Maximum gestört ist.

b) Der gewählte pH-Wert soll nicht im abfallenden Bereich der Kurve liegen (wie z. B. der zunächst eingestellte Wert von pH 1,8).

Aus diesen Gründen wurde bei allen folgenden Versuchen mit Hilfe eines Glykokoll-Perchlorsäure-Puffers ein pH-Wert 1,5 eingestellt.

Abhängigkeit der Stufenhöhe und des Halbwellenpotentials von der Ge-Konzentration in Glykokoll-Puffer bei pH 1,5

Tab. 3 und die Abb. 6, 7 und 8 zeigen die erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle 3.

Abhängigkeit der Stufenhöhe und des Halbwellenpotentials von der Ge-Konzentration in 0,1 m Glykokoll/NaClO₄/0,9 m Brenzcatechin bei pH 1,50

Pol. Nr.	c_{GeO_2} [mMol]	h [mm]	$-E_{1/2}$ [mV]	Bemerkungen
34	0,0284	61	622	Präparat 1
34	0,0664	154	622	„ 1
36	0,142	360	626	„ 1
31	0,284	700	631	„ 1
31	0,664	1600	655	„ 1
32	1,42	3450	672	„ 1
32	2,84	6800	694	„ 1
33	3,79	9100	694	„ 1
33	4,74	11400	705	„ 1
40	0,949	2240	648	0,5 mMol Kiesel- säure Präparat 2
41	0,949	2350	648	
43	1,94	4390	663	

Die Konzentrationsabhängigkeit der Stufenhöhe (Abb. 6 und 7) verläuft im untersuchten Bereich *streng linear*. Noch $2,5 \cdot 10^{-5}$ m Lösungen lassen sich ohne Schwierigkeiten bestimmen. Bei den höchsten untersuchten Konzentrationen tritt — ebenso wie in stark saurer Lösung — ein kleines Maximum auf, das die Auswertung der Stufenhöhe aber in keiner Weise erschwert und vermutlich unterdrückt werden kann, so daß die Konzentrationsskala noch nach oben erweitert werden könnte.

Abb. 8 zeigt die Negativverschiebung des Halbwellenpotentials mit steigender Ge-Konzentration.

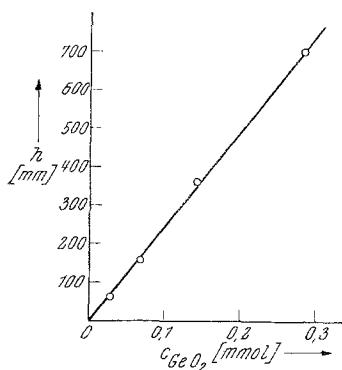


Abb. 6

Abb. 6. Konzentrationsabhängigkeit der Stufenhöhe der Germaniumwelle. Alle Aufnahmen in 0,1 m Glykokoll/NaClO₄/0,9 m Brenzcatechin bei pH 1,50

Abb. 7. Konzentrationsabhängigkeit der Stufenhöhe der Germaniumwelle. Alle Aufnahmen in 0,1 m Glykokoll/NaClO₄/0,9 m Brenzcatechin bei pH 1,50

○ Präparat 1
 □ Präparat 2
 ● in Anwesenheit von 0,5 mMol Kieselsäure

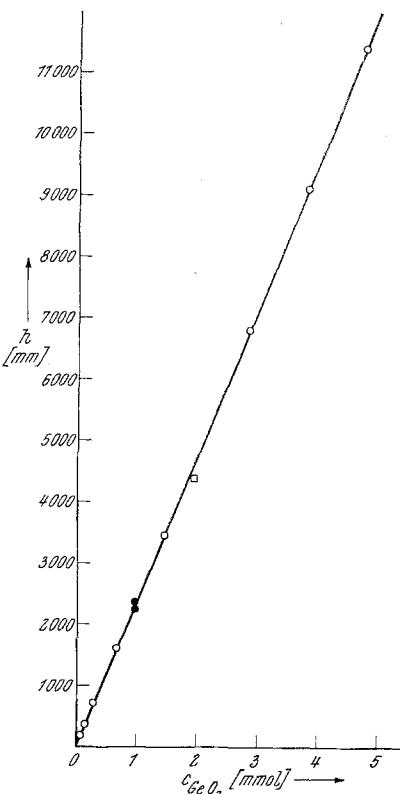


Abb. 7

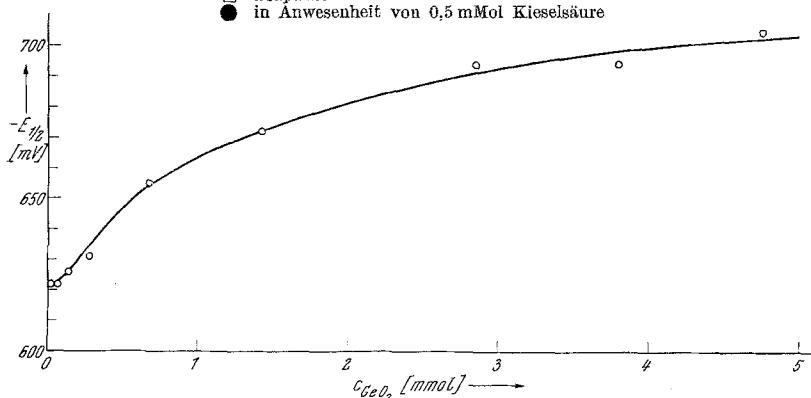


Abb. 8. Halbwellenpotential als Funktion der Ge-Konzentration. Alle Aufnahmen in 0,1 m Glykokoll/NaClO₄/0,9 m Brenzcatechin bei pH 1,50

Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Brenzcatechinkonzentration

Die Brenzcatechinkonzentration war in den bisher untersuchten Lösungen konstant, u. zw. etwa 0,9 m, d. h. selbst bei den höchsten untersuchten Ge-Konzentrationen war Brenzcatechin in mehr als 100fachem Überschuß vorhanden.

Wie aus Abb. 9 ersichtlich, nimmt die Stufenhöhe zunächst mit der Brenzcatechinkonzentration zu, um bei noch größerem Brenzcatechinüberschuß — ähnlich wie bei höheren

Leitsalzkonzentrationen (s. S. 722) — wieder abzunehmen, allerdings nicht so stark, so daß man einen breiten Konzentrationsbe-

reich zur Auswahl hat. Da die Stufenhöhe mit abnehmender Brenzcatechinkonzentration ansteigt, ließe sich die Empfindlichkeit der Methode durch Verwenden kleinerer Brenzcatechinkonzentrationen noch steigern.

Einfluß von Arsen(III) und Kieselsäure auf die Brenzcatechin-germaniumwelle

In den meisten Fällen wird man Ge(IV) im Anschluß an die Abtrennung durch Destillation zu bestimmen haben. Man fängt zweckmäßig in 0,1 m Glykokoll auf, bringt das stark saure Destillat unter Kühlung durch Zugabe carbonatfreier Natronlauge auf etwa pH 1,5, versetzt mit der entsprechenden Menge Brenzcatechin, stellt pH 1,5 ein und füllt mit Perchlorsäurelösung (pH 1,5) auf. Ein aliquoter Teil wird polarographiert und der Gehalt durch Standardzusatz ermittelt.

As(III) in 0,1 m Glykokoll/NaClO₄ bei pH 1,50 aufgenommen, gibt eine Mehrfachwelle, die zwar sehr viel flacher verläuft, aber doch bei etwa dem gleichen Potential anzusteigen beginnt wie die Germaniumwelle. Bei Anwesenheit von As(III) empfiehlt es sich, dieses vor der Destillation zu As(V) zu oxydieren.

Kieselsäure (vgl. Zit. 10) ist dagegen ohne Einfluß auf die Höhe der Germaniumwelle. Die in Abb. 7 mit ● eingezeichneten Punkte wurden in Anwesenheit von 0,5 mMol Kieselsäure aufgenommen.

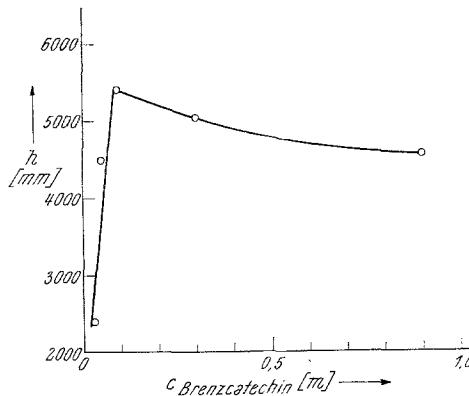


Abb. 9. Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Brenzcatechinkonzentration c GeO₂ = 1,90 mMol in 0,1 m Glykokoll/NaClO₄ bei pH 1,50

Der Einfluß anderer Verunreinigungen wurde noch nicht untersucht.

Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* danke ich für die Möglichkeit, dieses Arbeitsgebiet bearbeiten zu dürfen, sowie für wertvolle Anregungen und Diskussionen.

Frl. *S. Ehart* bin ich für die sorgfältige Aufnahme der Polarogramme sehr verpflichtet.

Dem Notring der wissenschaftlichen Verbände Österreichs danke ich für die Gewährung einer Subvention, die die Ausführung dieser Arbeit ermöglicht hat.