

Über o-Diphenolgermaniumsäuren*

Polarographische, potentiometrische und optische
Untersuchungen**

Von

Nelly Konopik

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 13 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Oktober 1960)

Analog der Brenzcatechingermaniumsäure geben die komplexen Germaniumsäuren von Pyrogallol und 2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsäure in saurer Lösung ($\text{pH} < 4,0$) an der Hg-Tropfelektrode relativ positiv liegende Reduktionsstufen, die in Abhängigkeit vom pH, von der Ionenstärke, von der o-Diphenol- sowie von der Ge-Konzentration untersucht wurden. Ferner wurde festgestellt, daß der Grenzstrom durch Diffusion kontrolliert wird und daß bei der Reduktion je Ge-Atom 4 Elektronen aufgenommen werden. Mit Hilfe der *Jobschen* Methode der kontinuierlichen Variation wurde potentiometrisch und spektrophotometrisch die Zusammensetzung der in Lösung befindlichen Komplexe zu 1 Ge : 3 Phenol bestimmt.

Einleitung

Wie bereits mitgeteilt¹, gibt Brenzcatechingermaniumsäure in saurer Lösung ($\text{pH} < 4,0$) an der Hg-Tropfelektrode eine relativ positiv liegende Reduktionsstufe, deren Höhe der Ge-Konzentration proportional ist und

* Herrn Prof. Dr. J. Heyrovský zum 70. Geburtstag gewidmet.

** Der elektrochemische Teil der Arbeit wurde beim 2. Seminar für Elektrochemie Ende Dezember 1960 in Karaikudi vorgetragen.

¹ N. Konopik, Mh. Chem. **91**, 717 (1960).

die sich auf Grund der erhaltenen Ergebnisse sowohl für den qualitativen Nachweis als auch für die quantitative Bestimmung von Germanium vorzüglich eignet.

In der vorliegenden Arbeit wurden die analogen Ge-Verbindungen mit Pyrogallol und 2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsäure polarographisch untersucht und in beiden Fällen analoge Reduktionsstufen gefunden.

Um einen Einblick in den Reduktionsmechanismus zu gewinnen, wurden Elektrokapillarkurven aufgenommen, die Abhängigkeit des Grenzstromes vom Hg-Druck untersucht² und zur Ermittlung der bei der Reduktion aufgenommenen Elektronen Mikroelektronenumsätze nach *Gilbert* und *Rideal*³ durchgeführt.

Mit Hilfe der *Jobschen* Methode der kontinuierlichen Variation⁴ wurde die Zusammensetzung der in Lösung vorliegenden Komplexverbindungen bestimmt. Als Meßgrößen dienten die Überschußacidität und die Überschußextinktion, deren Veränderungen beim Zusammenmischen der Proben potentiometrisch und spektrophotometrisch verfolgt wurden.

Experimentelles

Über verwendete Präparate (neu hinzugekommen sind Pyrogallol DAB 6, Heilmittelwerke Wien, und 2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsaures Na, Light & Co., England, ohne Angabe des Reinheitsgrades), Herstellung der Stammlösungen sowie über die polarographische Apparatur wurde bereits berichtet¹.

Das Einstellen der konstanten Ionenstärke erfolgte mittels NaClO_4 , u. zw. in der Weise, daß pH-Wert und eventuell vorhandener Puffer berücksichtigt wurden. Bei den in Frage kommenden pH-Werten wurde Glykokoll als einwertiger Elektrolyt gezählt.

Die pH-Änderungen wurden mit einem Metrohm-Kompensator E 148 C (+ kombinierte Glaselektrode X) gemessen, der auch zum Einstellen der gewünschten pH-Werte diente.

Die Extinktionsmessungen wurden mit einem UNICAM-Spektrophotometer SP 500 aufgenommen.

Alle Versuchsreihen wurden bei konstanter Temperatur ausgeführt. Für die Aufnahme der Elektrokapillarkurven wurde ein Umlaufthermostat verwendet, dessen Temperaturschwankungen maximal $\pm 0,01^\circ \text{C}$ betragen.

Für die Untersuchungen mit Pyrogallol wurde zum Herstellen der Lösungen ausgekochtes Leitfähigkeitswasser verwendet. Es erwies sich als notwendig, die Lösungen im Dunkeln stets frisch zu bereiten und die Messungen unmittelbar anschließend auszuführen.

² J. H. Karchmer und M. T. Walker, Anal. Chem. **26**, 277 (1954).

³ G. A. Gilbert und E. K. Rideal, Trans. Faraday Soc. **47**, 396 (1951); vgl. auch E. Werner und N. Konopik, Mh. Chem. **83**, 1385 (1952).

⁴ P. Job, Ann. Chim. [11] **6**, 97 (1936).

Polarographische Versuche

Komplexverbindung von Germaniumsäure mit Pyrogallol

Abb. 1 zeigt die Reduktionswelle der Pyrogallolgermaniumsäure bei pH 2,07.

Die Pyrogallolkonzentration war auf Grund der in Zit. 1, Abb. 9, wiedergegebenen Kurve willkürlich zu 0,397 m gewählt worden, war also

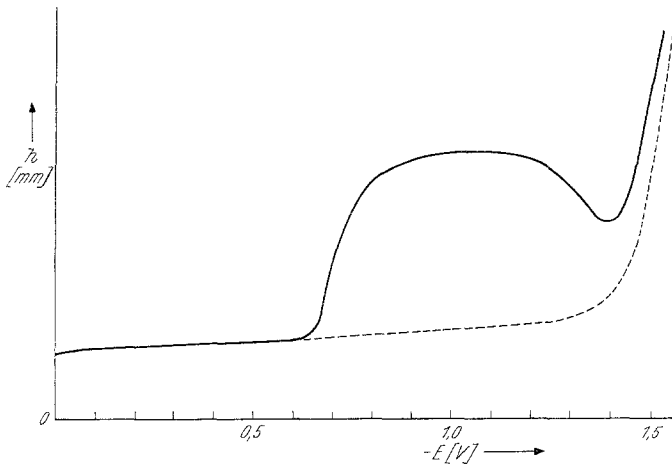


Abb. 1. Reduktionswelle der Pyrogallolgermaniumsäure (pH 2,07; Ionenstärke 1,0; 0,1 m Glykokoll/
NaClO₄/0,397 m Pyrogallol)

— $c_{\text{GeO}_2} = 0,9595 \text{ mMol}$ } Empf.: 1/30
 - - - wie oben, jedoch ohne Ge

ungefähr halb so hoch wie die seinerzeit verwendete Brenzcatechin-konzentration. Das Studium der Wellenhöhe h als Funktion der Pyrogallolkonzentration (ausgeführt bei pH 1,0) ergab einen Kurvenverlauf, der dem in Zit. 1, Abb. 9, für Brenzcatechin dargestellten sehr ähnlich ist und auf dessen Wiedergabe daher verzichtet werden kann. Auf Grund dieses Ergebnisses erschien es gerechtfertigt, auch für alle weiteren Versuche eine Pyrogallolkonzentration von 0,397 m zu verwenden.

Als nächster Schritt wurde die pH-Abhängigkeit von Wellenhöhe und Halbwellenpotential $E_{1/2}$ untersucht, wobei — in Analogie zu früheren Messungen¹ — mittels NaClO₄ eine Ionenstärke von 1,0 eingestellt wurde (vgl. auch weiter unten). Für Versuche pH \geq 1,5 wurde ein Glykokoll-Perchlorsäure-Puffer verwendet, nachdem festgestellt worden war, daß er auch auf die Welle der Pyrogallolgermaniumsäure praktisch ohne Einfluß ist. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 1 und den Abb. 2 und 3 wiedergegeben. Die Stufenhöhe nimmt — ähnlich wie die der Brenz-

Tabelle 1. Abhängigkeit der Pyrogallolgermaniumsäurewelle vom pH

 $c_{\text{GeO}_2} = 0,9595 \text{ mMol}; c_{\text{Pyrogallol}} = 0,397 \text{ m}; \text{Ionenstärke} = 1,0$

Pol.Nr.	pH	h [mm]	$-E_{1/2}$ [mV]	Bemerkungen
61	0,40	2550	561	
59	0,87	2454	600	
59	1,52	2150	666	0,1 m Glykokoll
59	2,07	1419	728	0,1 m Glykokoll
61	2,63	430	795	0,1 m Glykokoll
60	2,95	193	820	0,1 m Glykokoll
60	4,05	0	—	0,1 m Glykokoll

catechingermaniumsäure (vgl. Zit. 1, Abb. 4) — in Form einer Dissoziationskurve mit steigendem pH ab; das Halbwellenpotential wird negativer. Mit fallendem pH erhält man zunächst besser ausgebildete Wellen; in stark sauren Lösungen tritt jedoch ein Maximum auf, das zwar nicht die Wellenhöhe verändert, wohl aber die Bestimmung des Halbwellenpotentials beeinflussen könnte. Aus diesen Gründen wurde für alle weiteren Aufnahmen ein Glykokoll-Perchlorsäure-Puffer pH 1,5 gewählt.

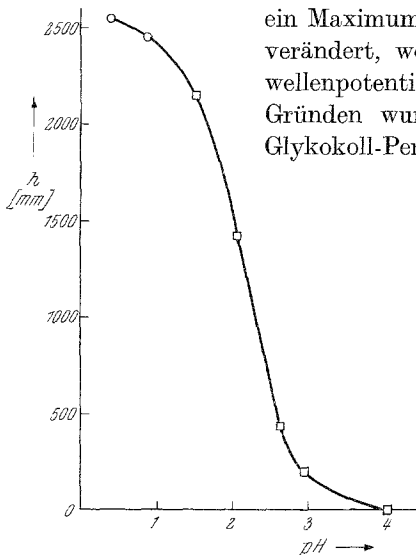


Abb. 2

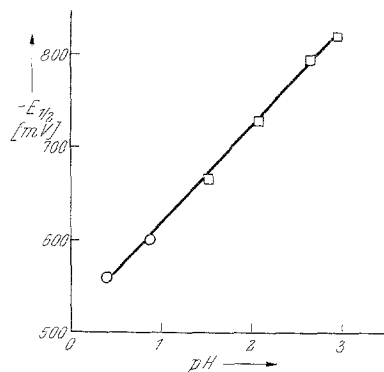


Abb. 3

Abb. 2. Abhängigkeit der Wellenhöhe h der Pyrogallolgermaniumsäure vom pH (Ionenstärke 1,0; $c_{\text{GeO}_2} = 0,9595 \text{ mMol}; c_{\text{Pyrogallol}} = 0,397 \text{ m}$)

- ungepuffert
- 0,1 m Glykokoll

Abb. 3. Abhängigkeit des Halbwellenpotentials $E_{1/2}$ der Pyrogallolgermaniumsäure vom pH (Ionenstärke 1,0; $c_{\text{GeO}_2} = 0,9595 \text{ mMol}; c_{\text{Pyrogallol}} = 0,397 \text{ m}$)

- ungepuffert
- 0,1 m Glykokoll

In Abb. 4 ist die Abhängigkeit der Stufenhöhe und des Halbwellenpotentials von der Ionenstärke dargestellt. Die Aufnahmen wurden in dem oben angeführten Puffer ausgeführt und zeigen — in Analogie zum

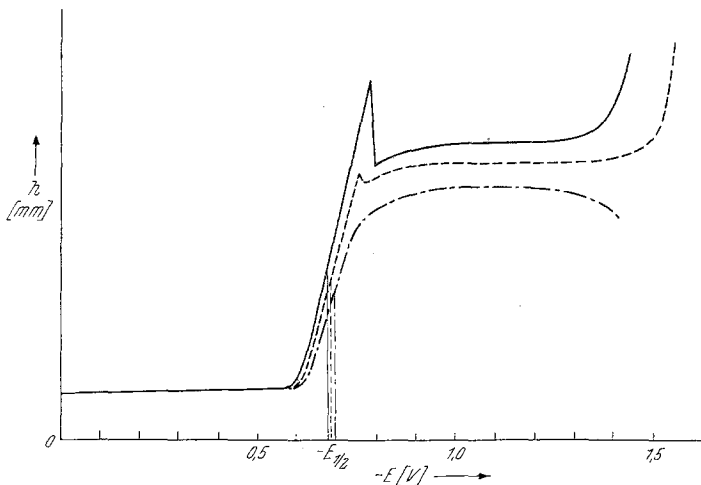


Abb. 4. Abhängigkeit der Wellenhöhe h der Pyrogallolgermaniumsäure von der Ionenstärke (pH 1,50; 0,1 m Glykokoll/ NaClO_4 /0,397 m Pyrogallol; Empf.: 1/75; $c_{\text{GeO}_2} = 1,919 \text{ mMol}$)

— Ionenstärke 0,5
 - - - Ionenstärke 1,0
 - · - · Ionenstärke 1,5

Verhalten der Brenzcatechingermaniumsäurewelle in ungepufferter Lösung (vgl. Zit. 1, Abb. 3) — eine Abnahme der Stufenhöhe mit steigender Ionenstärke, dagegen umgekehrt eine geringe Negativverschiebung des Halbwellenpotentials. Die Kurve bei Ionenstärke 0,5 weist ein ausgeprägtes Maximum auf.

Die wie bisher mittels NaClO_4 eingestellte Ionenstärke 1,0 wurde bei allen weiteren Messungen beibehalten.

Tabelle 2. Abhängigkeit der Stufenhöhe h der Pyrogallolgermaniumsäurewelle von der Ge-Konzentration

pH 1,50; Ionenstärke 1,0; 0,1 m Glykokoll/ NaClO_4 /0,397 m Pyrogallol

Pol.Nr.	c_{GeO_2} [mMol]	h [mm]	$-E_{1/2}$ [mV]
64	0,4798	1005	600
64	0,9595	1800	666
65	1,919	3675	728
65	3,838	6950	795

Die Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Ge-Konzentration wurde in dem Glykokoll-Perchlorsäure-Puffer bei pH 1,5 und bei einer Ionen-

stärke 1,0 geprüft. Tab. 2 und die Abb. 5 und 6 zeigen, daß die Wellenhöhe im untersuchten Bereich von 0,4 bis 4,0 mMol linear mit der Ge-Konzentration ansteigt. Das Halbwellenpotential verschiebt sich mit steigender Ge-Konzentration zu negativeren Potentialwerten.

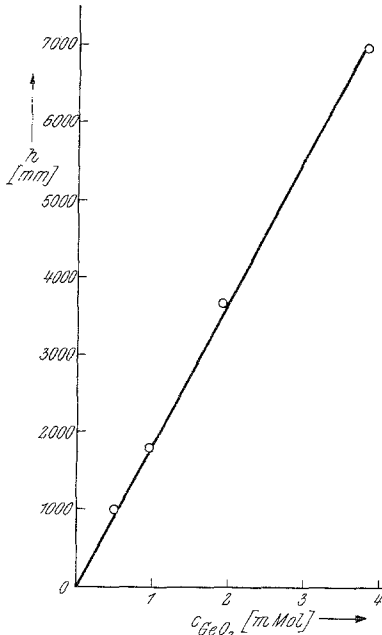


Abb. 5

Abb. 5. Wellenhöhe h der Pyrogallolgermaniumsäure als Funktion der Ge-Konzentration (pH 1,50; Ionenstärke 1,0; 0,1 m Glykokoll/ NaClO_4 /0,397 m Pyrogallol)

Komplexverbindung von Germaniumsäure mit 2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsäure

Bei der außerordentlich großen Ähnlichkeit der Ergebnisse der polarographischen Reduktion von

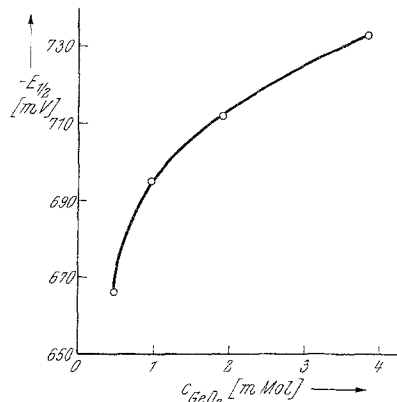


Abb. 6

Abb. 6. Halbwellenpotential $E_{1/2}$ der Pyrogallolgermaniumsäure als Funktion der Ge-Konzentration (pH 1,50; Ionenstärke 1,0; 0,1 m Glykokoll/ NaClO_4 /0,397 m Pyrogallol)

Brenzcatechingermaniumsäure einerseits und Pyrogallolgermaniumsäure andererseits waren eingehendere Untersuchungen über das Reduktionsverhalten der Komplexverbindung von Germaniumsäure mit 2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsäure nicht erforderlich. Auch ist die Löslichkeit des als Sulfosalz eingesetzten Phenols in dem verwendeten Grundelektrolyt relativ gering. Daher wurde lediglich qualitativ geprüft, welcher pH-Wert für die Aufnahmen am günstigsten ist. Auf Grund dieser Ergebnisse wurde die Konzentrationsabhängigkeit bei pH 1,0 untersucht. Abb. 7 zeigt den Verlauf der Kurve. Aus Tab. 3 und Abb. 8 ist die streng lineare Konzentrationsabhängigkeit im untersuchten Bereich von 0,4 bis 4,0 mMol ersichtlich. Auch hier verschiebt sich das Halbwellenpotential mit steigender Ge-Konzentration zu negativeren Potentialwerten.

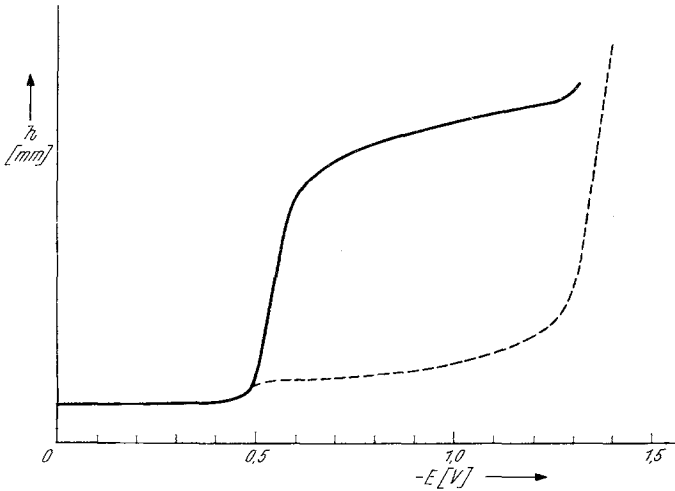


Abb. 7. Reduktionswelle der Komplexverbindung von Germaniumsäure mit 2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsäure (pH 1,0; Ionenstärke 1,0; 0,1 n $\text{HClO}_4/\text{NaClO}_4/0,038$ m 2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsaures Na)

— $c_{\text{GeO}_2} = 0,979$ mMol (Empf.: 1/30)
 - - - wie oben, jedoch ohne Ge (Empf.: 1/20)

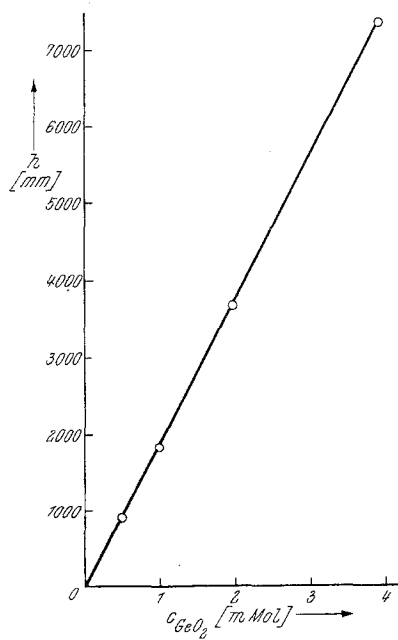


Abb. 8. Wellenhöhe λ der Komplexverbindung von Germaniumsäure mit 2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsäure als Funktion der Ge-Konzentration (pH 1,0; Ionenstärke 1,0; 0,1 n $\text{HClO}_4/\text{NaClO}_4/0,038$ m 2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsaures Na)

Tabelle 3. Abhängigkeit der Stufenhöhe h der Komplexverbindung von Germaniumsäure mit 2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsäure von der Ge-Konzentration

pH 1,0; Ionenstärke 1,0; 0,1 n HClO₄/NaClO₄/0,038 m 2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsaures Natrium

Pol.Nr.	c_{GeO_2} [mMol]	h [mm]
67	0,4895	900
67	0,9790	1830
66	1,958	3680
67	3,916	7375

Mechanismus des Reduktionsvorganges

Um Einblick in das Reduktionsgeschehen und die damit verbundenen Vorgänge zu gewinnen, wurden zunächst Elektrokapillarkurven der Grundlösung, der Grundlösung + Brenzcatechin sowie der Grundlösung + Brenzcatechingermaniumsäure aufgenommen (Abb. 9). Dabei erweisen sich Brenzcatechin, aber noch stärker die komplexe Ge-Säure als elektro-

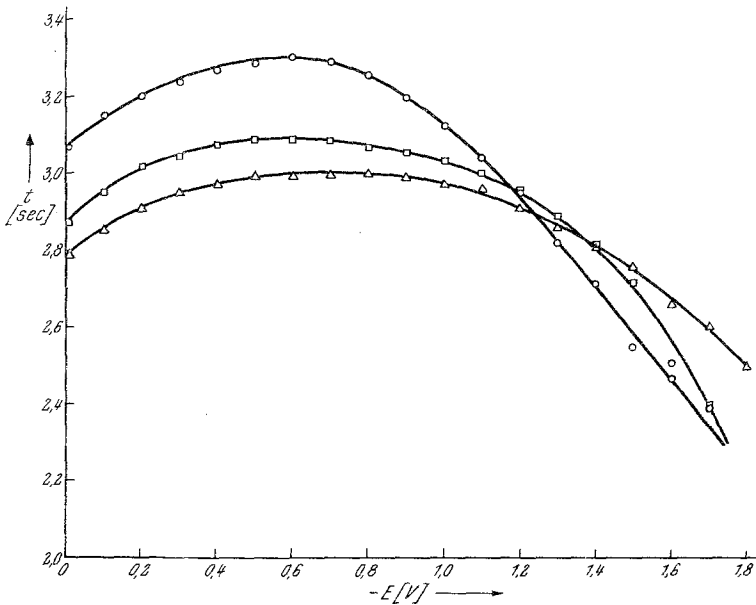


Abb. 9. Elektrokapillarkurven. Tropfzeit t in Abhängigkeit vom angelegten Potential E (pH 1,50; Ionenstärke 1,0; 0,1 m Glykokoll/NaClO₄; 20,7° C)

- Grundelektrolyt
- in Anwesenheit von 0,9 m Brenzcatechin
- △ in Anwesenheit von 0,9 m Brenzcatechin/0,9515 mMol GeO₂

kapillaraktive Substanzen, welche die Oberflächenspannung und damit auch die Tropfzeit herabsetzen und das elektrokapillare Maximum abflachen.

Untersucht man polarographische Wellen bei verschiedener Höhe der Hg-Säule, so kann man aus der Abhängigkeit der Stufenhöhe h vom Hg-Druck Rückschlüsse auf die Vorgänge ziehen, die den Stufen zugrundeliegen². Und zwar gilt ganz allgemein

$$h = k \cdot H_{\text{korrr}}^x, \quad (1)$$

wobei k ein Proportionalitätsfaktor und H_{korrr} die korrigierte Höhe der Hg-Säule ist (die Höhe der Hg-Säule muß um ein durch die Oberflächenspannung bedingtes Korrekturglied H' für den sogenannten Rückdruck korrigiert werden). Das Korrekturglied H' ist für eine gegebene Kapillare unabhängig von der Höhe der Hg-Säule und lautet:

$$H' = \frac{3,1}{m^{1/3} \cdot t^{1/3}} \text{ [cm]} \quad (2)$$

(m = Tropfengewicht in mg/sec; t = Tropfzeit in sec).

Aus der Größe des Exponenten x in Gl. (1) kann man schließen, ob der Grenzstrom ein echter Diffusionsstrom ist oder ob für seine Höhe auch kinetische oder Adsorptionsvorgänge maßgebend sind. Für einen reinen Diffusionsstrom ist $x = 0,5$, für einen Adsorptionsstrom 1,0 und für einen durch kinetische Vorgänge bedingten Strom 0,0. Die Ermittlung von x erfolgt durch graphische Lösung der logarithmierten Gleichung (1)

$$\log h = x \cdot \log H_{\text{korrr}} + \log k, \quad (3)$$

indem man die Neigung der erhaltenen Geraden bestimmt. Die in zwei Meßreihen gefundenen Werte sind in Abb. 10 wiedergegeben. Die Neigung der Kurve beträgt 0,5, d. h. der Grenzstrom wird nur durch Diffusion kontrolliert.

Um die Zahl der bei der Reduktion aufgenommenen Elektronen zu bestimmen, wurden Mikroelektrolysen nach *Gilbert* und *Rideal*³ durchgeführt. Die Methode beruht darauf, daß — genügend kleines Volumen Probelösung vorausgesetzt — die an der Tropfelektrode reduzierten Substanzmengen bereits eine merkliche Abnahme der Konzentration an reduzierbarer Substanz in der Lösung bewirken. Die Versuche wurden in einer Mikrozelle mit getrennter Bezugslektrode ausgeführt. Die Bezugslektrode — ein Pt-Draht — tauchte in eine Lösung derselben Zusammensetzung wie die, welche elektrolysiert wurde. Sorgfältig wurde darauf geachtet, daß die Flüssigkeitsniveaus in den beiden Gefäßen gleich

hoch waren. Das Kapillarröhrchen wurde mit einem Stückchen Filtrierpapier verschlossen, um gegenseitige Durchmischung weitestgehend zu verhindern.

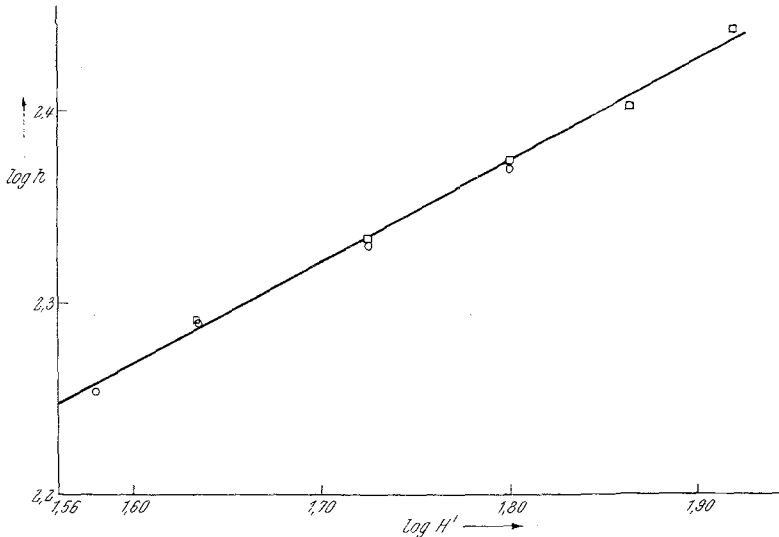


Abb. 10. Abhängigkeit der Stufenhöhe h vom korrigierten Quecksilberdruck H' (pH 1,50; Ionenstärke 1,0; 0,1 m Glykokoll/NaClO₄/0,9 m Brenzcatechin; $c_{\text{GeO}_2} = 0,979$ mMol)

○ 1. Meßreihe
□ 2. Meßreihe

Tabelle 4. Bestimmung des Elektronenumsatzes

Die Ge-Konzentration war in allen Fällen etwa 0,48 mMol; Grundelektrolyt: 0,1 m Glykokoll/NaClO₄/0,9 m Brenzcatechin bei pH 1,50 und Ionenstärke 1,0. Elektrolysendauer: 60 bis 70 Min. Temp. im Verlauf einer Elektrolyse auf $\pm 0,1^\circ$ konstant

Pol.Nr.	v [ml]	$K_1 \cdot 10^6$	$\frac{d(\log h)}{dt} \cdot 10^3$	n
68	0,32	3,99	2,19	4,00
69/70	0,33	4,19	1,97	4,09
71/72	0,30	4,22	2,23	3,95
73/74	0,30	4,42	2,08	4,06

Mittelwert: 4,03

Mit dieser Anordnung wurden die in Tab. 4 angeführten nach

$$d(\log h)/dt = -K_2/(2,3 \cdot n \cdot F \cdot v \cdot K_1) \quad (4)$$

berechneten Werte erhalten; h ist die auf volle Galvanometer-Empfindlichkeit umgerechnete Stufenhöhe in beliebigen Einheiten, t die Elektro-

lysendauer in Min., K_2 der einer Wellenhöhe von 1 cm entsprechende Diffusionsstrom in A (in unserem Falle $2,48 \cdot 10^{-8}$ A), v das Volumen der Lösung in Litern, F die Faraday-Konstante und K_1 die einer Wellenhöhe von 1 cm entsprechende Konzentration an reduzierbarer Substanz.

Auf Grund der gefundenen Werte muß angenommen werden, daß bei der polarographischen Reduktion der Brenzcatechingermaniumsäure 4 Elektronen aufgenommen werden.

Untersuchungen zur Aufklärung der Komplexzusammensetzung

Die Zusammensetzung der in Lösung befindlichen Komplexe wurde mit Hilfe der *Jobschen Methode* der kontinuierlichen Variation⁴ bestimmt.

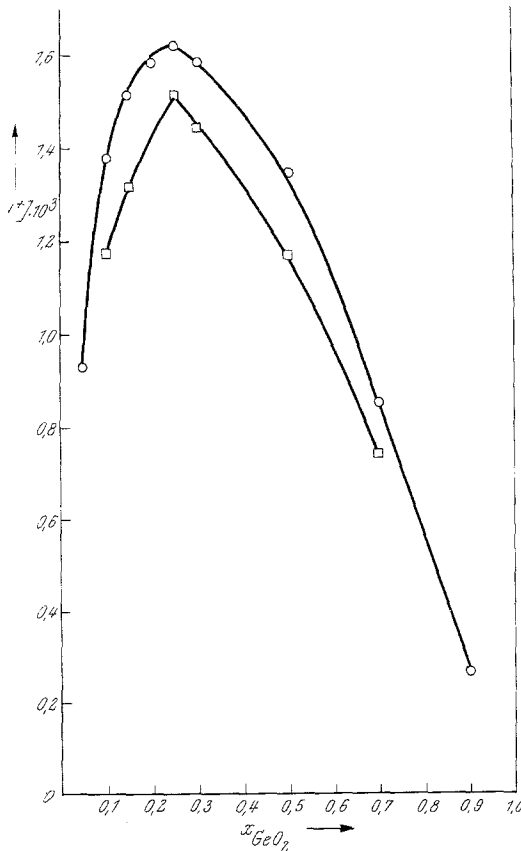
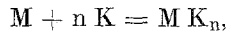


Abb. 11. Überschußacidität in Abhängigkeit vom Molenbruch x_{GeO_2}

- Brenzcatechingermaniumsäure (Gesamtkonz.: 18,96 mMol)
- Pyrogallolgermaniumsäure (Gesamtkonz.: 19,58 mMol)

Betrachtet man die Bildung einer Komplexverbindung $M K_n$



wobei M die zu komplexierende Spezies und K das komplexbildende Agens ist, und variiert man das Konzentrationsverhältnis der beiden Komponenten M und K bei konstanter Gesamtkonzentration ($[M] + [K] = \text{const.}$), so läßt sich zeigen, daß das Maximum der Komplexkonzentration bei jenem Molenbruch $x_M = [M]/([M] + [K])$ auftritt, der der Zusammensetzung des Komplexes entspricht. Wählt man eine physikalisch-chemische Eigenschaft e , die eine lineare Funktion der Konzentration ist und deren Größe durch Komplexbildung verändert wird, so wird auch sie — bei konstanter Gesamtkonzentration gegen den Molenbruch aufgetragen — beim Molenbruch der Komplexzusammensetzung ein Maximum aufweisen.

Als Meßgrößen wurden im vorliegenden Fall die Überschußacidität und die Überschußextinktion gewählt. Darunter versteht man den gemessenen Wert der Eigenschaft e in der den Komplex enthaltenden Lösung, vermindert um den Additivwert der reinen gleichkonzentrierten Lösungen

$$\Delta e = e_{\text{Lösung}} - [x_M e_M + (1 - x_M) e_K].$$

a) Potentiometrische Studien

Um nur die infolge Komplexbildung auftretenden Aciditätsveränderungen zu erhalten, wurde der pH-Wert der Germanatlösung jeweils auf

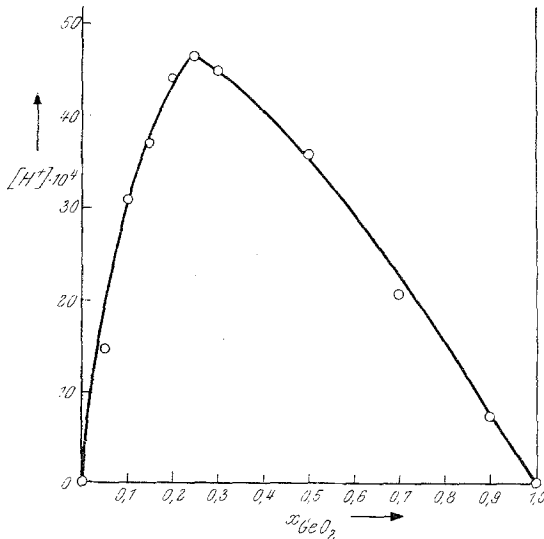


Abb. 12. Überschußacidität in Abhängigkeit vom Molenbruch x_{GeO_2} . Komplexverbindung von Germaniumsäure mit 2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsäure (Gesamtkonz.: 19,58 mMol)

den pH-Wert der eingesetzten o-Diphenollösung gleicher Konzentration gebracht:

o-Diphenol	^c o-Diphenol [mMol]	pH
Brenzcatechin	18,96	6,33
Pyrogallol	19,58	5,60
2,3-Dihydroxynaphthalin- 6-sulfonsaures Natrium ..	19,58	3,28

Die Abb. 11 und 12 zeigen die erhaltenen Kurven. Die maximale Acidität liegt für alle drei Verbindungen bei Molenbruch $x_{\text{GeO}_2} = 0,25$, d. h. 1 Ge bindet 3 Molekeln Phenol.

b) Spektrophotometrische Studien

Während Germaniumsäure bei Wellenlängen $> 240 \text{ m}\mu$ nur einen steten Abfall der Extinktionskurve zeigt, besitzen o-Diphenole in diesem

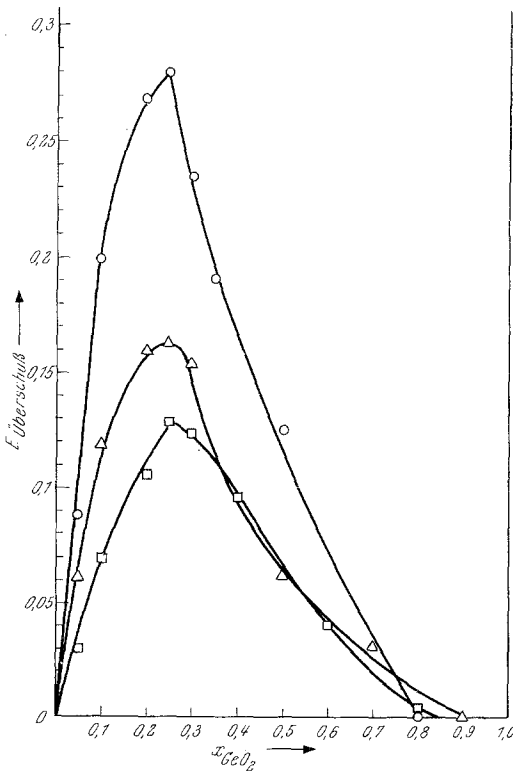


Abb. 13. Überschussextinktion in Abhängigkeit vom Molenbruch x_{GeO_2}

- Brenzcatechingermaniumsäure (pH 4,20; Gesamtkonzentration: 1,439 mMol)
- Pyrogallolgermaniumsäure (pH 2,90; Gesamtkonzentration: 9,595 mMol)
- △ Komplexverbindung von Germaniumsäure mit 2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsäure (pH 3,45; Gesamtkonzentration: 1,439 mMol)

Wellenlängenbereich ein charakteristisches Spektrum. Die Messungen wurden in Analogie zu den polarographischen Aufnahmen zunächst bei pH 1,50 ausgeführt. Unter diesen Bedingungen waren jedoch die beobachteten Überschußextinktionen der Komplexe sehr gering. Daher wurde dazu übergegangen, die Lösungen bei jenen pH-Werten zu messen, die sich beim Zusammenmischen der Komponenten im Verhältnis der Komplexzusammensetzung, d. h. 1:3, ergaben. Die Messungen wurden bei jener Wellenlänge vorgenommen, die dem Maximum der Überschußextinktionskurve entspricht.

Aus Abb. 13 ist zu ersehen, daß auch die Überschußextinktionen scharfe Maxima bei einem Verhältnis 1 Ge : 3 Phenol aufweisen.

Für Pyrogallolgermaniumsäure wurden ähnliche Versuche bereits von *Bevillard*⁵ ausgeführt, der für die Zusammensetzung 1:3 jedoch nur ein sehr flaches Maximum erhielt und bei dem keine Angaben über die pH-Werte der von ihm untersuchten Lösungen zu finden sind.

Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* danke ich für sein großes Interesse, das er dieser Arbeit angedeihen ließ.

Frl. *S. Ehart* unterstützte mich in dankenswerter Weise bei der experimentellen Durchführung der Versuche.

Die Österreichische Akademie der Wissenschaften hat durch Gewährung einer Subvention diese Arbeit ermöglicht, wofür ihr auch an dieser Stelle ergebenst gedankt sei.

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