

Spektrophotometrische und polarographische Untersuchung der Komplexbildung von Germaniumsäure mit Chloranilsäure*

Von

N. Konopik und W. Luf

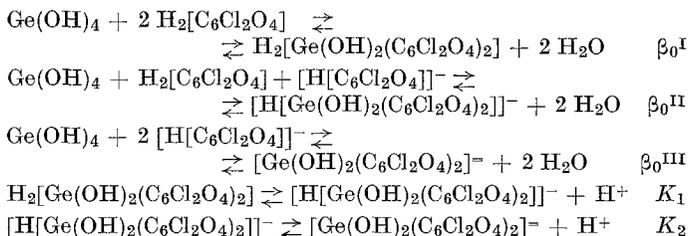
Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Januar 1971)

Spectrophotometric and Polarographic Investigation of the Complex Formation between Germanic Acid and Chloranilic Acid

The stability constants of the complex compounds in the system germanic acid—chloranilic acid have been determined by the spectrophotometric and the polarographic method at 25° C, ionic-strength 0.5*m*. The first and second ionization constant of the dibasic complex acid have been evaluated:



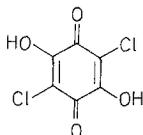
optisch	polarographisch
$\beta_0^{\text{I}} = 0.31 \cdot 10^6$	—
$\beta_0^{\text{II}} = 5.81 \cdot 10^6$	$5.10 \cdot 10^6$
$\beta_0^{\text{III}} = 3.04 \cdot 10^6$	$3.07 \cdot 10^6$
$K_1 \sim 3.1$	$\text{p}K_1 \sim -0.50$
$K_2 = 0.088$	$\text{p}K_2 = 1.06$

Die Stabilitätskonstanten der Komplexverbindungen im System Germaniumsäure/Chloranilsäure werden spektrophotometrisch und polarographisch bei 25° C, Ionenstärke 0.5*m*, bestimmt. Die erste und zweite Dissoziationskonstante der zweibasigen komplexen Säure werden ermittelt.

* Herrn Prof. Dr. M. Pailer zum 60. Geburtstag gewidmet.

Einleitung

Im Verlauf unserer Untersuchungen über das Komplexbildungsverhalten von Germaniumsäure wurde als Komplexbildner auch Chloranilsäure (2,5-Dichlor-3,6-dihydroxy-p-benzochinon)



herangezogen. Die Reaktion von Germaniumsäure mit Chloranilsäure führt zu einem bathochromen Effekt. Die Komplexbildung kann daher optisch verfolgt werden. Die bisherigen optischen Untersuchungen haben jedoch zu widersprechenden Ergebnissen geführt^{1, 2}.

Da Chloranilsäure an der Quecksilbertropfelektrode reduzierbar ist, besteht auch die Möglichkeit, die Komplexbildung polarographisch zu studieren.

Im folgenden wird über Untersuchungen berichtet, die zum Ziele hatten, die in Lösung vorliegenden Gleichgewichte sowohl optisch als auch polarographisch aufzuklären und die Stabilität der gebildeten Komplexe zu ermitteln.

Angewandte spektrophotometrische Methoden

Verwendete Symbole:

$[L] = [LH_2] + [LH^-] + [L^-]$: gesamte freie Ligandenkonzentration (zweibasige Säure),

c_L : gesamte Ligandenkonzentration,

c_{Ge} : gesamte Germaniumsäurekonzentration,

$\bar{n} = \frac{c_L - [L]}{c_{Ge}}$: mittlere Ligandenanzahl,

$[K] = [KH_2] + [KH^-] + [K^-]$: gesamte Komplexkonzentration (zweibasige Säure),

$\beta_n^* = \frac{[K]}{[Ge(OH)_4][L]^n}$: Bruttostabilitätskonstante,

¹ V. A. Nazarenko und G. V. Flyantikova, Russ. J. Inorg. Chem. **7**, 1210 (1962).

² A. Beauchamp und R. L. Benoit, Canad. J. Chem. **42**, 2161 (1964).

$E_{\tilde{u}}$: Überschußextinktion,

ϵ_i : Extinktionskoeffizient der Species i ,

$$\epsilon' = \frac{E_{\tilde{u}}}{c_{Ge}}.$$

1. Jobsche Methode der kontinuierlichen Variation³

„Jobsche Kurven“ bei verschiedenen pH-Werten und Wellenlängen ergaben in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Beauchamp* und *Benoit*² als Zusammensetzung des Komplexes das Verhältnis Germaniumsäure : Chloranilsäure = 1 : 2.

2. Methode der korrespondierenden Lösungen

Bei dieser Methode bestimmt man $\epsilon' = \frac{E_{\tilde{u}}}{c_{Ge}}$ als Funktion von c_L für Lösungen mit verschiedener (konstanter) Gesamtkonzentration an Germaniumsäure. *Bjerrum*⁴ und *Fronaeus*⁵ haben gezeigt, daß Lösungen mit gleichem ϵ' auch gleiche Werte von $[L]$ und \tilde{n} haben. Die bei konstantem ϵ' erhaltenen Wertepaare von c_L und c_{Ge} geben bei Abwesenheit von polynuklearen Komplexen eine Gerade, wobei die freie Ligandenkonzentration als Ordinatenabschnitt und \tilde{n} als Anstieg erscheinen.

Die Wertepaare \tilde{n} , $[L]$ wurden auch rechnerisch durch eine lineare Ausgleichsrechnung nach einem für dieses Problem erstellten Programm ermittelt.

Es wurden Meßreihen bei $[H^+] = 0.5m$; $0.1m$; $0.0181m$ aufgenommen. Die Ionenstärke war jeweils $I = 0.5m$.

a) $[H^+] = 0.5m$ ($HClO_4$), $\lambda = 520$ nm.

In Abb. (1) ist ϵ' gegen c_L aufgetragen. Parallele zur Abszisse schneiden die Kurven bei konstantem ϵ' und somit konstanter freier Ligandenkonzentration.

Wenn nur der Zweierkomplex berücksichtigt wird, so ist

$$\beta_2^* = \frac{\tilde{n}}{(2 - \tilde{n}) [L]^2}. \quad (1)$$

Diese Beziehung wird durch die experimentellen Wertepaare von \tilde{n} , $[L]$ gut erfüllt.

Trägt man $\frac{\tilde{n}}{(2 - \tilde{n}) [L]^2}$ gegen $\left(\frac{3 - \tilde{n}}{2 - \tilde{n}}\right) [L]$ auf, so erhält man eine Gerade, die als Ordinatenabschnitt β_2^* und als Anstieg die Bruttostabilitätskonstante eines eventuell vorhandenen Dreierkomplexes

³ P. Job, Ann. Chim. [Paris] **9**, 113 (1928).

⁴ J. Bjerrum, Kgl. Danske Videnskab. Selskab., Mat.-Fys. Medd. **21**, Nr. 4 (1944).

⁵ S. Fronaeus, Acta Chem. Scand. **5**, 139 (1951).

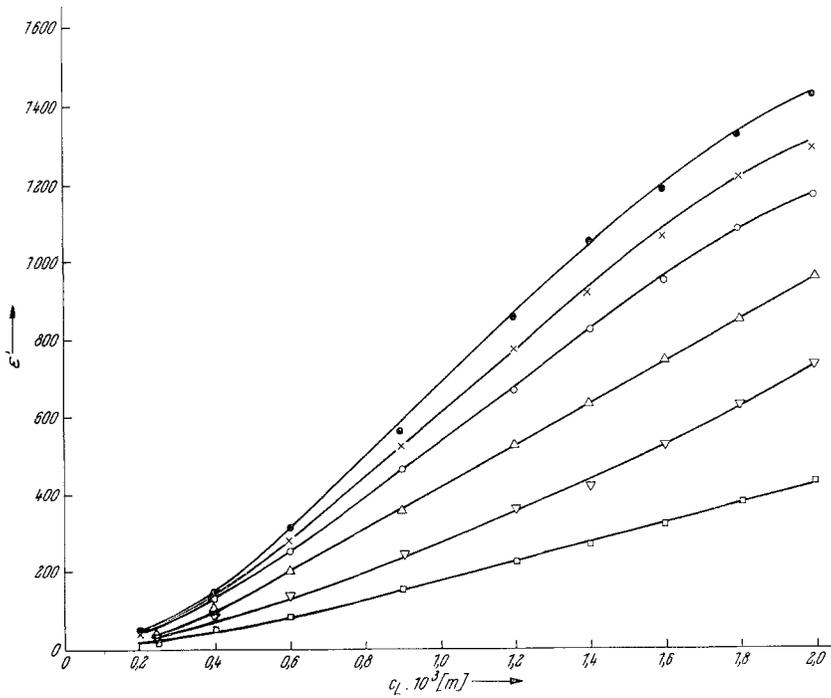


Abb. 1. ϵ' in Abhängigkeit von c_L bei verschiedenen Gesamtkonzentrationen an Germaniumsäure. $[H^+] = 0.5m$; $\lambda = 520 \text{ nm}$; \bullet $c_{Ge} = 0.125 \cdot 10^{-3}m$; \times $c_{Ge} = 0.240 \cdot 10^{-3}m$; \circ $c_{Ge} = 0.350 \cdot 10^{-3}m$; \triangle $c_{Ge} = 0.600 \cdot 10^{-3}m$; ∇ $c_{Ge} = 1.150 \cdot 10^{-3}m$; \square $c_{Ge} = 2.300 \cdot 10^{-3}m$

Tabelle 1

ϵ'	\tilde{n}	$[L] \cdot 10^3$	$\beta_2^* \cdot 10^{-6}$
100	0.15	0.295	0.93
150	0.22	0.369	0.91
200	0.29	0.426	0.93
250	0.37	0.474	1.01
300	0.44	0.526	1.02
350	0.50	0.580	0.99
400	0.56	0.634	0.97
450	0.61	0.691	0.92
500	0.71	0.723	1.05
550	0.76	0.777	1.01
600	0.80	0.829	0.97
650	0.85	0.880	0.95
700	0.90	0.932	0.94
750	0.93	0.985	0.90

$$\overline{\beta_2^*} = (0.96 \pm 0.05) \cdot 10^6$$

ergibt. Da aber $\frac{\tilde{n}}{(2-\tilde{n})[L]^2}$ praktisch konstant ist, kann das Vorliegen eines Dreierkomplexes ausgeschlossen werden.

Die Werte für \tilde{n} , $[L]$ und β_2^* sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Zur Berechnung der Bruttostabilitätskonstante wurde ferner ein Verfahren von *Rossotti*⁶ angewendet.

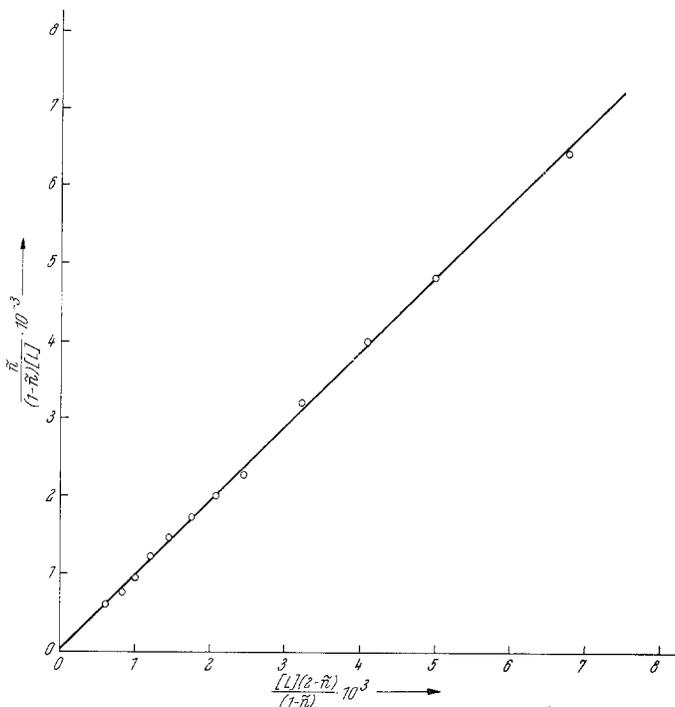


Abb. 2. Graphische Bestimmung der Bruttostabilitätskonstanten β_1^* und β_2^* ($[H^+] = 0.5m$)

$$\tilde{n} = \frac{c_L - [L]}{c_M} = \frac{\beta_1^* [L] + 2 \beta_2^* [L]^2}{1 + \beta_1^* [L] + \beta_2^* [L]^2} \quad (2)$$

ergibt umgeformt

$$\frac{\tilde{n}}{(1-\tilde{n})[L]} = \beta_1^* + \beta_2^* \frac{(2-\tilde{n})}{(1-\tilde{n})} [L]. \quad (3)$$

Trägt man $\frac{\tilde{n}}{(1-\tilde{n})[L]}$ gegen $\frac{(2-\tilde{n})}{(1-\tilde{n})} [L]$ auf, so erhält man eine Gerade mit β_1^* als Ordinatenabschnitt und β_2^* als Anstieg (Abb. 2). Ein genauer

⁶ F. J. C. Rossotti und H. Rossotti, The determination of stability constants. McGraw-Hill: New York. 1961.

Wert für β_1^* kann jedoch wegen des Größenordnungsunterschiedes gegenüber β_2^* nicht angegeben werden. Jedenfalls kann die Abschätzung von *Beauchamp* und *Benoit*: $\beta_1^* < 100$ bestätigt werden. Für β_2^* erhält man: $0.96 \cdot 10^6$.

Zur Überprüfung wurde eine Meßreihe auch bei $\lambda = 370$ nm aufgenommen und im Mittel für β_2^* $(0.93 \pm 0.06) \cdot 10^6$ gefunden.

b) $[\text{H}^+] = 0.1m$ (HClO_4), $I = 0.5m$ (HClO_4 , NaClO_4), $\lambda = 520$ nm.

Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

ϵ'	$[L] \cdot 10^3$	\tilde{n}	$\beta_2^* \cdot 10^{-6}$
50	0.195	0.18	2.54
75	0.238	0.26	2.64
100	0.290	0.34	2.47
150	0.366	0.48	2.36
200	0.434	0.63	2.44
250	0.509	0.77	2.42
300	0.580	0.92	2.52
350	0.652	1.03	2.50
400	0.725	1.15	2.57
450	0.813	1.22	2.33

$\overline{\beta_2^*} = (2.49 \pm 0.1) \cdot 10^6$

Die graphische Lösung nach *Rossotti* ergibt für $\beta_2^* = 2.43 \cdot 10^6$.

c) $[\text{H}^+] = 0.0181m$, $I = 0.5m$, $\lambda = 370$ nm.

Für die Ionenstärke $0.5m$ gilt die Beziehung

$$-\lg [\text{H}^+] = \text{pH (gemessen)} + 0.05.$$

Die $[\text{H}^+]$ -Konzentration wurde mit Dichloracetatpuffer eingestellt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

ϵ'	$[L] \cdot 10^3$	\tilde{n}	$\beta_2^* \cdot 10^{-6}$
100	0.180	0.15	2.47
150	0.222	0.21	2.38
200	0.271	0.27	2.12
250	0.313	0.32	1.94
300	0.348	0.38	1.94
350	0.386	0.44	1.89
400	0.419	0.50	1.90
600	0.527	0.78	2.10
700	0.586	0.92	2.48
800	0.658	1.04	2.50

$\overline{\beta_2^*} = (2.15 \pm 0.2) \cdot 10^6$

3. Methode von Bent und French⁷

Die Methode von Bent und French wurde in Verbindung mit den Ergebnissen, welche die Methode der korrespondierenden Lösungen ergibt, verwendet, um die Komplexzusammensetzung zu bestimmen.

$$E_{\bar{u}} = \Delta \varepsilon_n [K],$$

$$\Delta \varepsilon_n = (\varepsilon_k - n \varepsilon_L),$$

$$\lg E_{\bar{u}} = \lg \Delta \varepsilon_n + \lg \beta_n^* + \lg [\text{Ge}(\text{OH})_4] + n \lg [L].$$

Für schwache Komplexe gilt folgende Näherung:

$$\begin{aligned} [L] &\sim c_L \\ [\text{Ge}(\text{OH})_4] &\sim c_{\text{Ge}} \end{aligned}$$

Um die Näherung $[L] \sim c_L$ zu vermeiden, wurden für eine bestimmte experimentell ermittelte Überschußextinktion und eine bekannte genügend große Germaniumsäurekonzentration die nach der Methode der korrespondierenden Lösungen erhaltenen \bar{n} -, $[L]$ -Werte zur Bestimmung von $[L]$ herangezogen. Die Germaniumsäurekonzentration wurde so groß gewählt, daß die Näherung $[\text{Ge}(\text{OH})_4] \sim c_{\text{Ge}}$ berechtigt ist.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4

$E_{\bar{u}}$	$[L] \cdot 10^3$	$\lg E_{\bar{u}}$	$\lg [L]$
0.209	0.300	— 0.680	— 3.523
0.343	0.369	— 0.465	— 3.433
0.508	0.446	— 0.295	— 3.351
0.610	0.492	— 0.215	— 3.308
0.720	0.539	— 0.143	— 3.268
0.845	0.587	— 0.073	— 3.233
$c_{\text{Ge}} = 2.30 \cdot 10^{-3} m,$		$[\text{H}^+] = 0.5m,$	$I = 0.5m$

$$\lg E_{\bar{u}} = \lg 2.3 + \lg \Delta \varepsilon_n + \lg \beta_n^* + n \lg [L]. \quad (4)$$

Trägt man für eine konstante c_{Ge} -Konzentration $\lg E_{\bar{u}}$ gegen $\lg [L]$ auf (Abb. 3) und berücksichtigt man, daß die ersten drei Terme in Gl. (4) konstant sind, so erhält man eine Gerade, deren Anstieg n ergibt. Man erhält für $n = 2.03$.

Das Verhältnis von Germanium zu Ligand im Komplex ist 1 : 2; ein Ergebnis, das auch nach der Methode der kontinuierlichen Variation gefunden wurde.

⁷ H. E. Bent und C. L. French, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 568 (1941).

4. Methode von McConnell und Davidson⁸

Unter der Annahme, daß nur ein Zweierkomplex gebildet wird, und unter der Bedingung, daß $c_{\text{Ge}} \gg c_L$, so daß man für $[\text{Ge}(\text{OH})_4] = c_{\text{Ge}}$ setzen kann, muß folgende Beziehung gelten:

$$(\varepsilon')^{1/2} = (\beta_2^*)^{1/2} (\varepsilon_K - 2\varepsilon_L)^{1/2} c_L - \frac{2(\beta_2^*)^{1/2}}{(\varepsilon_K - 2\varepsilon_L)^{1/2}} E_{\bar{u}}. \quad (5)$$

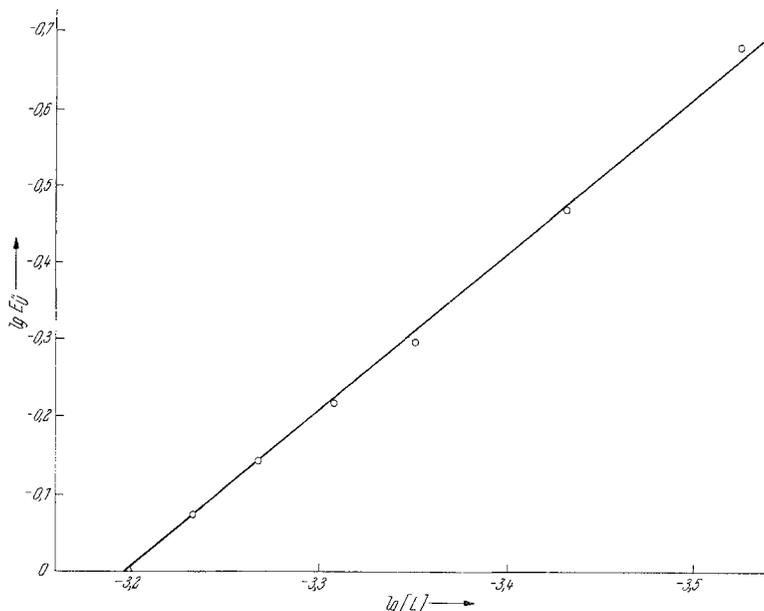


Abb. 3. Log $E_{\bar{u}}$ in Abhängigkeit vom Logarithmus der freien Komplexbildnerkonzentration. $[\text{H}^+] = 0.5m$; $\lambda = 520 \text{ nm}$; $c_{\text{Ge}} = 2.30 \cdot 10^{-3}m$

Trägt man $(\varepsilon')^{1/2}$ gegen $E_{\bar{u}}$ auf, so ergibt sich eine Gerade, aus deren Anstieg und Ordinatenabschnitt man $(\varepsilon_K - 2\varepsilon_L) = \Delta \varepsilon_2$ und β_2^* erhält.

Nach dieser Methode wurden Bruttostabilitätskonstanten bei folgenden pH-Werten bestimmt:

$$\text{pH} = 0.30; 0.523; 1.000; 1.740; 2.000.$$

Die Ergebnisse zeigt Tab. 5 (s. S. 904).

Die bei $[\text{H}^+] = 0.5m$; $0.1m$; $0.0181m$ nach der Methode der korrespondierenden Lösungen bestimmten Bruttostabilitätskonstanten stimmen mit diesen Werten gut überein (Tab. 6).

⁸ H. McConnell und N. Davidson, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3164 (1950).

Tabelle 5

[H ⁺]	pH	λ = 520 nm		λ = 370 nm	
		β ₂ * · 10 ⁻⁶	Δε ₂ · 10 ⁻³	β ₂ * · 10 ⁻⁶	Δε ₂ · 10 ⁻³
0.5	0.300	0.99	1.31	1.21	1.02
0.3	0.523	1.80	0.95	1.70	1.20
0.1	1.000	2.21	0.626	2.42	1.28
0.0181	1.740	—	—	2.38	1.40
0.01	2.000	—	—	1.79	1.50

$I = 0.5m$

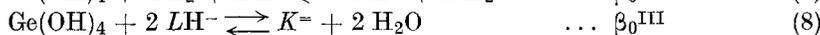
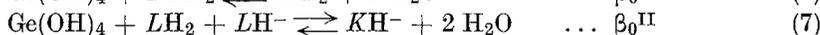
$c_L = 0.10 \cdot 10^{-3}m$ und $0.25 \cdot 10^{-3}m$.

c_{Ge} variierte von 1 bis $20 \cdot 10^{-3}m$.

Tabelle 6

[H ⁺]	nach	nach Methode von <i>McConnell</i> und <i>Davidson</i>	
	Methode d. korr. Lsg.	λ = 520 nm	λ = 370 nm
0.5	0.96 · 10 ⁶	0.99 · 10 ⁶	1.21 · 10 ⁶
0.1	2.49 · 10 ⁶	2.21 · 10 ⁶	2.42 · 10 ⁶
0.0181	2.155 · 10 ⁶	—	2.38 · 10 ⁶

Aus der pH-Abhängigkeit der Bruttostabilitätskonstante β₂* können die Stabilitätskonstanten β₀^I, β₀^{II} und β₀^{III} ermittelt werden:



$$c_L - [L] = 2 [KH_2] + 2 [KH^-] + 2 [K^-] \quad (13)$$

$$c_{Ge} = [\text{Ge(OH)}_4] + [KH_2] + [KH^-] + [K^-]. \quad (14)$$

Aus diesen Bedingungen ergibt sich folgende Beziehung:

$$\frac{\tilde{n}}{(\tilde{n} - 2)} + [\text{LH}_2]^2 \beta_0^{\text{I}} + [\text{LH}_2] [\text{LH}^-] \beta_0^{\text{II}} + [\text{LH}^-]^2 \beta_0^{\text{III}} = 0. \quad (15)$$

Mit

$$k_{\text{LH}_2} = \frac{1}{1 + \frac{k_1}{[\text{H}^+]} + \frac{k_1 k_2}{[\text{H}^+]^2}} \quad (16)$$

und

$$k_{LH^-} = \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{k_1} + \frac{k_2}{[H^+]}} \quad (17)$$

folgt Gl. (18)

$$\frac{\tilde{n}}{(2-\tilde{n})[L]^2} = \beta_2^* = k_{LH_2}^2 \beta_0^I + k_{LH^-} k_{LH_2} \beta_0^{II} + k_{LH^-}^2 \beta_0^{III} \quad (18)$$

Weiters erhält man für

$$K_1 = k_1 \cdot \frac{\beta_0^{II}}{\beta_0^I} \quad (19)$$

und

$$K_2 = k_1 \cdot \frac{\beta_0^{III}}{\beta_0^{II}}. \quad (20)$$

Daraus folgt ein der Beziehung (18) äquivalenter Zusammenhang zwischen K_1 , K_2 , β_0^{III} und β_2^*

$$\beta_2^* = \beta_0^{III} \frac{\frac{[H^+]^2}{K_1 \cdot K_2} + \frac{[H^+]}{K_2} + 1}{\left(\frac{[H^+]}{k_1} + \frac{k_2}{[H^+]} + 1\right)^2}. \quad (21)$$

Gl. (18) mit den drei Unbekannten (β_0^I , β_0^{II} , β_0^{III}) ergibt unter Verwendung der Daten von Tab. 5 ein Gleichungssystem, das durch eine *Tschebyscheff*-Approximation gelöst wurde*.

Für k_1 und k_2 wurden die von uns neu bestimmten Werte ($pk_1 = 0.76$; $pk_2 = 2.58$) verwendet⁹. Es zeigt sich, daß β_0^I zumindest um eine Zehnerpotenz kleiner sein muß als β_0^{II} und β_0^{III} und somit nach dieser Methode nicht bestimmt werden kann.

Für β_0^{II} und β_0^{III} sowie K_2 ergeben sich folgende Werte:

$$\begin{aligned} \beta_0^{II} &= 5.81 \cdot 10^6 \\ \beta_0^{III} &= 3.04 \cdot 10^6 \\ K_2 &= 0.088, \quad pK_2 = 1.06. \end{aligned}$$

Die Feststellung, daß β_0^I zumindest um eine Zehnerpotenz kleiner sein muß als β_0^{II} und β_0^{III} , ist gleichbedeutend mit der Tatsache, daß der Komplex in seiner ersten Dissoziationsstufe eine sehr starke Säure ist

* Die Rechnungen wurden an der Rechenanlage IBM 7040 des Institutes für numerische Mathematik der Technischen Hochschule Wien durchgeführt.

⁹ N. Konopik und W. Luf, Mh. Chem. **101**, 1591 (1970).

und daß daher die undissoziierte Form des Komplexes im untersuchten Bereich praktisch nicht vorliegt. Um aber β_0^I und somit K_1 abschätzen zu können, wurde die Komplexbildung von Germaniumsäure mit einer Substanz vergleichbarer Basizität, mit der jedoch die Bildung einer komplexen Säure unmöglich ist, untersucht. Hierfür erschien 2-Hydroxy-3.5.6-trichlorparachinon* geeignet.

Methode der kontinuierlichen Variation

Die für dieses System erhaltene „Jobsche“ Kurve zeigt eindeutig die erwartete Zusammensetzung des Komplexes $\text{Ge}(\text{OH})_4$: Ligand = 1 : 2.

$$[\text{H}^+] = 0.1m; I = 0.5m; c_{\text{Ge}} + c_{\text{Ligand}} = 2.5 \cdot 10^{-3}m$$

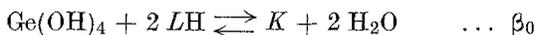
$$\lambda = 340 \text{ nm}$$

Methode von McConnell und Davidson

Nach der Methode von *McConnell* und *Davidson* wurden die Bruttostabilitätskonstanten bei $[\text{H}^+] = 0.5m$ und $[\text{H}^+] = 0.1m$ bestimmt.

Die Ionenstärke betrug jeweils $0.5m$:

$[\text{H}^+]$	$\beta_2^* \cdot 10^{-6}$
0.5	0.175
0.1	0.0515



$$\beta_0 = \frac{[\text{K}]}{[\text{Ge}(\text{OH})_4][\text{LH}]^2} \quad (22)$$

Aus den bei den beiden $[\text{H}^+]$ -Konzentrationen gemessenen Bruttostabilitätskonstanten β^* kann man β_0 und k_1 berechnen:

$$k_1 = 1.67 \cdot 10^{-1} \quad \text{pk}_1 = 0.78$$

$$\beta_0 = 0.31 \cdot 10^6.$$

Es ist bekannt, daß der Logarithmus der Stabilitätskonstante in einer homologen Reihe eine lineare Funktion des pk_1 -Wertes jener OH-Gruppe des Liganden ist, die an der Komplexbildung teilnimmt².

* Die Verbindung wurde nach einer Vorschrift von *Hancock, Morrell* und *Rhum*¹⁰ dargestellt. Die von *Wallenfels* und *Friedrich*¹¹ bestimmte Dissoziationskonstante ist $k_1 = 0.0814$; $\text{pk}_1 = 1.09$.

¹⁰ *J. W. Hancock, C. E. Morrell* und *D. Rhum*, *Tetrahedron Letters* **1962**, 987.

¹¹ *K. Wallenfels* und *K. Friedrich*, *Chem. Ber.* **93**, 3070 (1960).

Da der Zahlenwert von pK_1 von 2-Hydroxy-3.5.6-trichlorchinon (0.78) und von Chloranilsäure (0.76) praktisch übereinstimmt, kann für die experimentell nicht zugängliche Stabilitätskonstante β_0^I des Germaniumsäure—Chloranilsäure-Komplexes näherungsweise der Wert β_0 des Germaniumsäure—2-Hydroxy-3.5.6-trichlorchinon-Komplexes eingesetzt werden. Damit wird es möglich, K_1 , die erste Dissoziationskonstante der komplexen Säure, abzuschätzen. Nach Gl. (19) ergibt sich:

$$K_1 \sim 3.1, \quad pK_1 \sim -0.50.$$

Der Germaniumsäure—Chloranilsäure-Komplex ist also in seiner ersten Dissoziationsstufe eine sehr starke Säure. Dies wird schon in der Arbeit von *Beauchamp* und *Benoit*² festgestellt, ein Zahlenwert wird allerdings nicht angegeben.

Der Effekt der Acidifizierung durch Chelatbildung wird auch im Falle der Zirkonium—Chloranilsäure-Komplexe von *Thamer* und *Voigt*¹² und in anderen Fällen von *Corsini*, *Fernando* und *Freiser*¹³ und *Green*, *Hallman* und *Lions*¹⁴ gefunden.

Die in der Arbeit von *Beauchamp* und *Benoit*² potentiometrisch bestimmte Konstante β_0^{III} und die daraus errechnete Dissoziationskonstante K_2 sind im Vergleich zu unseren Werten im folgenden gegenübergestellt:

	Vorliegende Arbeit	<i>Beauchamp</i> und <i>Benoit</i> ²
$\lg \beta_0^{III}$	6.48	6.57
pK_2	1.06	0.8
pK_1	~ -0.50	—

Auch das Spektrum weist auf die starke Acidität der komplexen Säure hin. Die einfach dissoziierte Form der Chloranilsäure zeigt eine breite Bande mit dem Maximum bei etwa $\lambda = 520$ nm (Violett-färbung), während die undissoziierte sowie die zweifach dissoziierte Form bei dieser Wellenlänge nur schwach absorbieren (Gelbfärbung). Auch die dissoziierte Form des 3.5.6-Trichlor-2-oxy-p-chinons hat eine breite Bande bei dieser Wellenlänge, wogegen der Komplex in diesem Bereich nur schwach absorbiert. Dieser Komplex ist vergleichbar mit der undissoziierten komplexen Säure des Systems Germaniumsäure—Chloranilsäure.

¹² *B. J. Thamer* und *A. F. Voigt*, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 3197 (1951).

¹³ *A. Corsini*, *Q. Fernando* und *H. Freiser*, *Inorg. Chem.* **2**, 224 (1963).

¹⁴ *R. W. Green*, *P. S. Hallman* und *F. Lions*, *Inorg. Chem.* **3**, 376 (1964).

Im Falle Germaniumsäure—Chloranilsäure bleibt die Bande bei 520 nm auch bei Zusatz von konz. Perchlorsäure erhalten. Der einfach dissoziierte Komplex ist also noch in stark sauren Lösungen stabil.

Polarographische Methoden

Die Komplexbildung von Germaniumsäure mit Chloranilsäure kann auch polarographisch verfolgt werden. Der freie Komplexbildner sowie

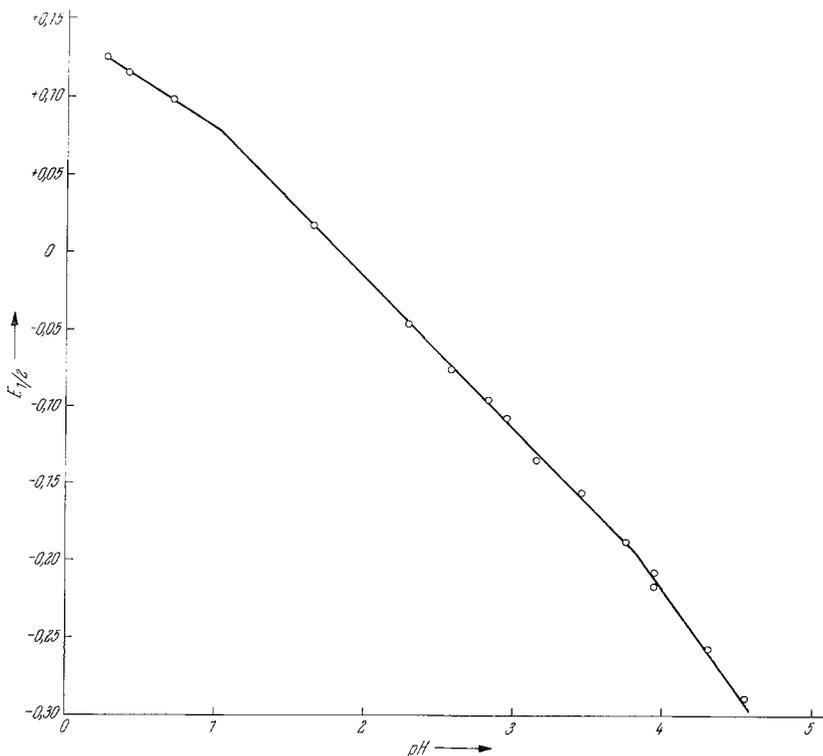


Abb. 4. Halbstufenpotential der Chloranilsäure in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung (HClO_4 ; Chloracetat- und Acetatpuffer; NaClO_4)

die im Komplex gebundene Chloranilsäure werden von + 0.140 V an gegen die Ag/AgCl-Elektrode quasi-reversibel reduziert. Das Halbstufenpotential ist pH-abhängig. Die pH-Abhängigkeit des Halbstufenpotentials ist in Abb. 4 dargestellt.

Der Grenzstrom ist in dem uns interessierenden Konzentrationsbereich eine streng lineare (0 bis $2 \cdot 10^{-3}m$) Funktion der Chloranilsäurekonzentration.

Potentiostatisch konnte festgestellt werden, daß die Chinongruppierung sowohl des freien Komplexbildners als auch die des Komplexes an der Hg-Tropfelektrode im gleichen Potentialbereich reduziert wird.

Das komplex gebundene Germanium wird von -0.5 V gegen die Ag/AgCl-Elektrode an reduziert. Auch dieses Potential ist pH-abhängig. Die Überspannung ist im Vergleich zum hydratisierten Germanium beträchtlich vermindert. Der Bereich der Halbstufenpotentiale ist vergleichbar mit dem der Germaniumsäure—Brenzcatechin-Komplexe (1 : 1 und 1 : 2)¹⁵.

Germanium wird also auch im Falle der Komplexbildung mit Chloranilsäure aus dem bei der Chinon-Reduktion entstehenden Germanium—Polyphenol-Komplex reduziert. Bei großen Germaniumüberschüssen wird der Grenzstrom rein kinetisch. Die Höhe der Welle wird unabhängig vom Quecksilberdruck. Die Kinetik dieser Reduktion soll in einer späteren Arbeit untersucht werden.

Um eine strenge Proportionalität zwischen der Komplexkonzentration und dem Grenzstrom zu erreichen, darf die Germaniumsäurekonzentration nicht zu hoch gewählt werden.

1. Methode der kontinuierlichen Variation

Bei verschiedenen pH-Werten wurde die Höhe der komplexen Welle gegen die Molprocente aufgetragen. Diese Kurven zeigen eindeutig eine Zusammensetzung $\text{Ge}(\text{OH})_4$: Chloranilsäure = 1 : 2.

2. Bestimmung der Bruttostabilitätskonstanten bei verschiedenen pH-Werten

Verwendete Symbole:

i_L = Diffusionsgrenzstrom des gesamten Komplexbildners,

i_K = Diffusionsgrenzstrom des Germaniums aus dem Komplex,

$k_L = 0.627 \text{ FD}_L^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$ (Ilkovičkonstante des Komplexbildners),

$k_K = 0.627 \text{ FD}_K^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$ (Ilkovičkonstante des Komplexes).

Aus den Bedingungen

$$i_L = 2 k_L[L] + 4 k_K[K]$$

$$i_K = 4 k_K[K]$$

$$c_L = [L] + 2[K]$$

$$\beta_2^* = \frac{[K]}{[\text{Ge}(\text{OH})_4][L]^2}$$

folgt für die Bruttostabilitätskonstante [Gl. (23)]:

¹⁵ N. Konopik, Mh. Chem. **91**, 717 (1960).

$$\beta_2^* = \frac{c_L - [L]}{2 \left\{ c_{Ge} - \frac{c_L - [L]}{2} \right\} [L]^2} \quad (23)$$

Da man für $[L] = \frac{i_l - i_K}{2k_L}$ und für $[K] = \frac{2k_L c_L - i_l + i_K}{4k_L}$

setzen kann, erhält man Gl. (24)

$$\beta_2^* = \frac{2k_L c_L - i_l + i_K}{4k_L \left\{ c_{Ge} - \frac{2k_L c_L - i_l + i_K}{4k_L} \right\} \left(\frac{i_l - i_K}{2k_L} \right)^2} \quad (24)$$

Gl. (24) enthält nur die beiden Grenzströme i_l und i_K sowie die Gesamtkonzentrationen an Ligand und Germaniumsäure. Nach dieser Beziehung können die Bruttostabilitätskonstanten bei verschiedenen pH-Werten bestimmt und daraus die Stabilitätskonstanten β_0^{II} und β_0^{III} berechnet werden. Die Diffusionskontrolle des Grenzstromes wurde durch Messung bei verschiedenen Quecksilberdrucken überprüft.

Die Bruttostabilitätskonstanten wurden bei folgenden $[\text{H}^+]$ -Konzentrationen bestimmt:

$[\text{H}^+] = 0.5m; 0.1m; 0.0253m; 0.00526m$. Die Ionenstärke war jeweils $0.5m$.

a) $[\text{H}^+] = 0.5m; c_L = 1 \cdot 10^{-3}m; c_{Ge} = 1 \cdot 10^{-4}m$.

Die Ergebnisse bei drei verschiedenen Quecksilberdrucken sind in Tab. 7 zusammengefaßt:

Tabelle 7

h (cm Hg)	\sqrt{h}	i_l [μA]	i_K [μA]	$[L] \cdot 10^3$	$[K] \cdot 10^3$	$\beta_2^* \cdot 10^{-6}$
33.2	5.77	3.88	0.25	0.935	0.0325	0.55
47.2	6.87	4.77	0.352	0.926	0.037	0.68
56.2	7.50	5.25	0.370	0.929	0.0352	0.63

b) $[\text{H}^+] = 0.5m; c_L = 0.75 \cdot 10^{-3}m; c_{Ge} = 1 \cdot 10^{-4}m$.

Tabelle 8

h (cm Hg)	\sqrt{h}	i_l [μA]	i_K [μA]	$[L] \cdot 10^3$	$[K] \cdot 10^3$	$\beta_2^* \cdot 10^{-6}$
33.2	5.77	2.85	0.260	0.656	0.047	2.06
56.2	7.50	3.96	0.435	0.652	0.049	2.26
63.2	7.95	4.26	0.495	0.654	0.048	2.16

c) $[\text{H}^+] = 0.0253m$; $c_L = 0.75 \cdot 10^{-3}m$; $c_{\text{Ge}} = 1 \cdot 10^{-4}m$; 0.1m-Glykokollpuffer; Leitelektrolyt: NaClO_4 .

Tabelle 9

h (cm Hg)	\sqrt{h}	i_i [μA]	i_K [μA]	$[L] \cdot 10^3$	$[K] \cdot 10^3$	$\beta_2^* \cdot 10^{-6}$
33.2	5.77	2.94	0.39	0.6505	0.0492	2.34
43.2	6.57	3.43	0.465	0.6483	0.0508	2.46
56.2	7.50	3.80	0.515	0.6509	0.0495	2.31

d) $[\text{H}^+] = 0.00526m$; $c_L = 1 \cdot 10^{-3}m$; $c_{\text{Ge}} = 1 \cdot 10^{-4}m$; 0.1m-Glykokollpuffer; Leitelektrolyt: NaClO_4 .

Tabelle 10

h (cm Hg)	\sqrt{h}	i_i [μA]	i_K [μA]	$[L] \cdot 10^3$	$[K] \cdot 10^3$	$\beta_2^* \cdot 10^{-6}$
33.2	5.77	3.845	0.355	0.908	0.046	1.03
43.2	6.57	4.48	0.420	0.906	0.047	1.08
56.2	7.50	5.05	0.495	0.902	0.049	1.18

Die polarographisch bei verschiedenen $[\text{H}^+]$ -Konzentrationen ermittelten Bruttostabilitätskonstanten können nach Gl. (21) als Funktion von $[\text{H}^+]$ durch die Parameter β_0^{I} , β_0^{II} und β_0^{III} ausgedrückt werden.

β_0^{II} und β_0^{III} wurden, wie bereits bei den optischen Methoden ausgeführt, berechnet.

Die erhaltenen Werte für β_0^{II} und β_0^{III} sind im Vergleich zu den optischen Ergebnissen in Tab. 11 dargestellt.

β_0^{I} konnte aus den schon vorher angegebenen Gründen nicht bestimmt werden.

Tabelle 11

	optisch	polarographisch
β_0^{II}	$5.81 \cdot 10^6$	$5.10 \cdot 10^6$
β_0^{III}	$3.04 \cdot 10^6$	$3.07 \cdot 10^6$

Aus der Tatsache, daß nach zwei verschiedenen Methoden übereinstimmende Werte für die Stabilitätskonstanten gefunden wurden, kann geschlossen werden, daß die in Lösung vorliegenden Verhältnisse durch die angenommenen Komplexgleichgewichte richtig wiedergegeben werden.

Dem Vorstand des Institutes für Physikalische Chemie, Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny*, danken wir für die wohlwollende Förderung, die er dieser Arbeit angedeihen ließ.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sei für die Bereitstellung der für die Durchführung dieser Arbeit erforderlichen Mittel gedankt.