

Polarographische Untersuchung der Komplexbildung von Germaniumsäure mit 2,5-Dihydroxy-p-benzochinon*

Von

N. Konopik und W. Luf

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Februar 1972)

*Polarographic Investigation of the Complex Formation between
Germanic Acid and 2,5-Dihydroxy-p-quinone*

The stability constants of the complex compounds in the system germanic acid—2,5-dihydroxy-p-quinone have been determined by 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.

Die Stabilitätskonstanten der Komplexverbindungen im System Germaniumsäure—2,5-Dihydroxy-p-benzochinon werden bei 25 °C, Ionenstärke 0,5*m*, polarographisch bestimmt. Die erste und zweite Dissoziationskonstante der zweibasigen komplexen Säure werden ermittelt.

Einleitung

2,5-Dihydroxy-p-benzochinon ist eine der Chloranilsäure analoge Verbindung. Das Fehlen der beiden Chloratome in 3,6-Stellung bedingt, daß ihre Säuredissoziationskonstanten k_1 und k_2 kleiner sind als die der Chloranilsäure.

Diese Tatsache bietet die Möglichkeit, die Stabilitätskonstante β_0^I der undissoziierten komplexen Säure und somit auch deren erste Dissoziationskonstante K_1 direkt zu ermitteln. Die im System Germaniumsäure—Chloranilsäure¹ angewandte polarographische Methode ist geeignet, die Stabilität der verschiedenen komplexen Formen in Lösung zu bestimmen.

Abhängigkeit der Stufenhöhe der polarographischen Wellen vom Hg-Druck

Wie im System Germaniumsäure—Chloranilsäure¹ wird der gesamte Komplexbildner (frei und gebunden) von +100 mV (gegen die

* Herrn Prof. Dr. O. Kratky zum 70. Geburtstag gewidmet.

0,1m-AgCl/Ag-Elektrode) an reduziert. Der Grenzstrom ist diffusionsbedingt. Mit zunehmender Komplexkonzentration wird die Welle irreversibel.

Bei negativerem Potential tritt eine zweite Welle auf, die der Reduktion von komplex gebundenem Germanium(IV) zu elementarem Germanium entspricht. Der Grenzstrom dieser Welle ist ebenfalls diffusionsbedingt. Die Diffusionskontrolle eines Stromes ergibt sich aus der Tatsache, daß die Stufenhöhe der Quadratwurzel des Hg-Druckes proportional ist. Die Abhängigkeit des Grenzstromes i_K der komplexen Welle vom Quecksilberdruck wurde bei $\text{pH} = 2,02$ und $\text{pH} = 3,47$ untersucht. Die experimentellen Daten sind in Tab. 1 zusammengefaßt. In Abb. 1 ist der Grenzstrom gegen die Wurzel des Quecksilberdruckes aufgetragen. Der Rückdruck wurde nach der Formel $h_R = \frac{3,1}{(m \vartheta)^{1/2}}$ bestimmt und damit der Quecksilberdruck korrigiert ($h_{\text{korr.}}$).

Tabelle 1. $c_{\text{Ge}} = 1 \cdot 10^{-3}m$; $c_L = 2 \cdot 10^{-3}m$; 0,1m-Chloracetatpuffer; $I = 0,5m$; $h_R = 1,60 \text{ cm}$; $m \vartheta = 7,394 \text{ [mg]}$; $h - h_R = h_{\text{korr.}}$.

h [cm]	$h_{\text{korr.}}$ [cm]	$\sqrt{h_{\text{korr.}}}$ [cm ^{1/2}]	i_K [μA] ($\text{pH} = 2,02$)	i_K [μA] ($\text{pH} = 3,47$)
22,5	20,9	4,571	3,85	4,35
30	28,4	5,328	4,60	5,15
40	38,4	6,196	5,25	6,12
60	58,4	7,641	6,70	7,55
67	65,4	8,087	—	7,85

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der gesamten Elektrodenreaktion ist die Diffusion der Germanium—2,5-Dihydroxy-p-chinon-Komplexe zur Elektrode. Die Höhe der zweiten Welle ist der Konzentration der Germanium—2,5-Dihydroxy-p-chinon-Komplexe in der Lösung proportional.

Jobsche Methode der kontinuierlichen Variation²

Um die Zusammensetzung der Komplexe zu bestimmen, wurden bei zwei pH -Werten ($\text{pH} = 2,02$; $3,47$) Jobsche Kurven aufgenommen. Abb. 2 zeigt die Höhe der komplexen Welle in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Lösung. In Tab. 2 sind die experimentellen Bedingungen und Ergebnisse zusammengefaßt.

Wie aus den Daten in Tab. 2 und aus Abb. 2 hervorgeht, liegt das Maximum der Jobschen Kurven bei 33,3 Mol% Germaniumsäure. Somit liegen in Lösung Komplexe der Zusammensetzung Germaniumsäure : 2,5-Dihydroxy-p-chinon = 1 : 2 vor. Komplexverbindungen der Zu-

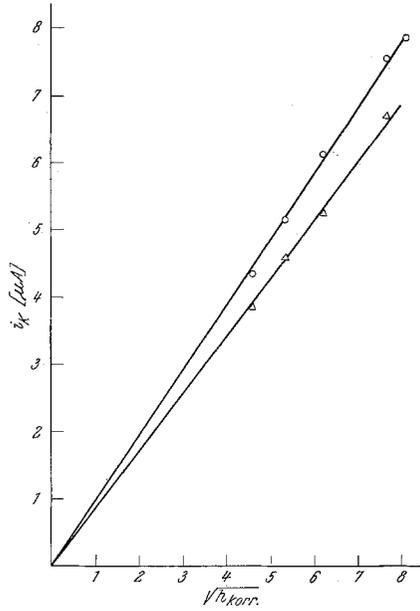


Abb. 1. Grenzstrom der Germanium-Reduktion aus dem Komplex in Abhängigkeit von der Wurzel des Hg-Druckes. Δ pH = 2,02; \circ pH = 3,47

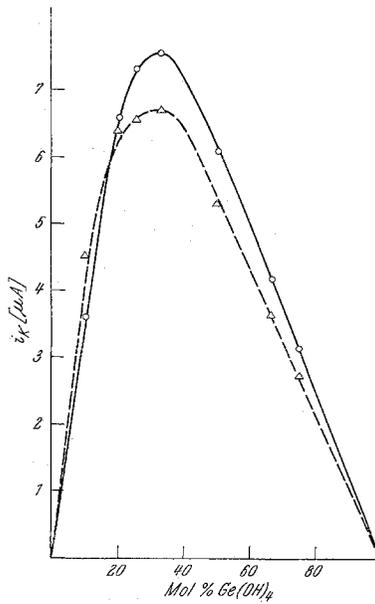


Abb. 2. Jobsche Kurven bei pH = 2,02 (Δ) und pH = 3,47 (\circ)

sammensetzung 1:2 wurden auch in den Systemen Germaniumsäure—Chloranilsäure und Germaniumsäure—2-Hydroxy-3,5,6-trichlor-p-chinon nachgewiesen¹.

Tabelle 2. $c_{\text{Ge}} + c_{\text{L}} = 3 \cdot 10^{-3}m$; 0,1m-Chloracetatpuffer; $I = 0,5m$

Mol% Ge(OH) ₄	i_K [μA] pH = 2,02	i_K [μA] pH = 3,47
10	4,52 ₅	3,62 ₅
20	6,30	6,60
25	6,55	7,32 ₅
33,3	6,70	7,55
50	5,30	6,10
66,6	3,65	4,20
75	2,75	3,12 ₅

pH-Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale und Peakpotentiale der Reduktionswellen des gesamten Komplexbildners

In Abb. 3 sind die Halbstufenpotentiale und die dazugehörigen Peakpotentiale der Wechselstrompolarographie in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung aufgetragen. Abb. 3 zeigt die zunehmende Differenz zwischen Halbstufenpotential und Peakpotential mit steigendem pH-Wert. Die Übereinstimmung von Peakpotential und Halbstufenpotential ist ein Kriterium für die Reversibilität des Elektrodenprozesses. Die Differenz beider Potentiale kann somit als ein Maß für die Irreversibilität der Welle in der Gleichstrompolarographie angesehen werden. Die zunehmende Irreversibilität mit steigendem pH-Wert wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß die Reduktion des komplexgebundenen Liganden irreversibel erfolgt. Die Bruttostabilitätskonstante nimmt mit steigendem pH-Wert zu (Tab. 5). Da die erste Welle der Reduktion des gesamten Komplexbildners entspricht, wird bei höheren Bruttostabilitätskonstanten im Verhältnis mehr komplex gebundener Ligand reduziert. In Tab. 3 sind die experimentellen Daten zusammengestellt.

Bestimmung der *Ilkovič*konstante (κ_K) der komplexen Formen durch Auskomplexieren der Germaniumsäure

Im Gegensatz zum System Germaniumsäure—Chloranilsäure kann im System Germaniumsäure—2,5-Dihydroxy-p-chinon infolge der höheren Stabilität der Komplexe im pH-Bereich zwischen 2,5 bis 5,5 die *Ilkovič*konstante der Komplexe direkt bestimmt werden. Bei den drei vorgegebenen pH-Werten 2,75; 3,73; 4,31 und den Konzentrationen

$c_{\text{Ge}} = 0,1 \cdot 10^{-3} m$, $c_L = 2 \cdot 10^{-3} m$ ist der Diffusionsgrenzstrom konstant ($1,425 \mu A$). Wie im folgenden gezeigt wird, ist die Bruttostabilitätskonstante β_2^* eine Funktion des pH-Wertes. Die unter den genannten

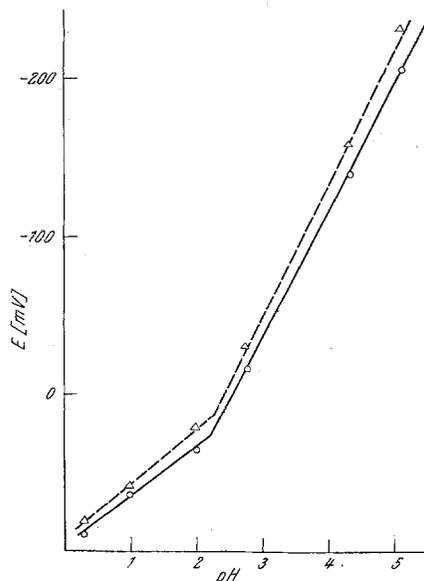


Abb. 3. Halbstufenpotential und Wechselstrom-Peakpotential der Reduktionswelle des gesamten Liganden (frei + gebunden) in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung. \circ Wechselstrom-Peakpotential; \triangle Halbstufenpotential

Tabelle 3. Perchlorsäure; 0,1m-Chloracetatpuffer; 0,1m-Acetatpuffer; $I = 0,5 m$

pH	$c_{\text{Ge}} \cdot 10^3$ [m]	$c_L \cdot 10^3$ [m]	$E_{1/2(L)}$ [mV]	$E_{P(L)}$ [mV]
0,30	1	2	+ 82	+ 90
1,00	1	2	+ 60	+ 64
2,00	0,1	0,2	+ 22	+ 36
2,75	0,1	0,2	— 30	— 16
4,31	0,1	0,2	— 159	— 140
5,07	0,1	0,2	— 232	— 206

experimentellen Bedingungen erhaltene Unabhängigkeit des Diffusionsgrenzstromes vom pH-Wert — und somit von der Bruttostabilitätskonstante β_2^* — beweist, daß unter diesen Bedingungen die Germaniumsäure fast vollständig in komplexer Form vorliegt. Mit diesem Ergebnis läßt sich die *Ilkovič*-konstante α_K und nach der *Ilkovič*-gleichung der Diffusionskoeffizient (D_K) der komplexen Species bestimmen. In Tab. 4

sind die *Ilkovič*-konstanten und die Diffusionskoeffizienten des Liganden und des Komplexes gegenübergestellt.

Tabelle 4

	Ligand (<i>L</i>)	Komplex (<i>K</i>)	
α	8,45	14,25	i_a [μA]; c [mm] [$cm^2 s^{-1}$]
D	$0,76 \cdot 10^{-5}$	$0,54 \cdot 10^{-5}$	

Aus Tab. 4 ist ersichtlich, daß das Verhältnis $\frac{\alpha_K}{\alpha_L} = 1,68_5$ beträgt.

Wenn die Diffusionskoeffizienten gleich wären, sollte dieses Verhältnis 2 betragen. Bei der Reduktion des Liganden handelt es sich ja um einen 2-Elektronenprozeß, während die Reduktion von Ge(IV) zu Ge(0) über einen Vierelektronenprozeß verläuft. Diese Abweichung des Quotienten

$\frac{\alpha_K}{\alpha_L}$ von 2 wird dadurch bedingt, daß der Diffusionskoeffizient des Komplexes kleiner ist als der des Liganden. Infolge der im Vergleich zum System Germaniumsäure—Chloranilsäure zu erwartenden höheren Bruttostabilität ist es möglich, im pH-Bereich 2,5 bis 5,5 Germaniumsäure und Ligand vollkommen zu binden.

In Abb. 4 ist das gesamte Polarogramm bei $pH = 4,31$, $c_{Ge} = 1 \cdot 10^{-3}m$, $c_L = 2 \cdot 10^{-3}m$ und zwei verschiedenen Quecksilberdrucken dargestellt. Aus Abb. 4 ist ersichtlich, daß die Reduktionswelle des gesamten Komplexbildners gleich hoch ist wie die Welle des Ge aus dem Komplex. Da nur Komplexe von Germaniumsäure und 2,5-Dihydroxy-p-quinon im Verhältnis 1 : 2 vorliegen, werden die beiden im Komplex gebundenen Liganden in einem Vierelektronenprozeß und bei negativerem Potential Germanium(IV) ebenfalls in einem Vierelektronenprozeß reduziert. Die Tatsache, daß die beiden Wellen unter den in Abb. 4 angegebenen Bedingungen gleich hoch sind, bedeutet, daß Germaniumsäure und Ligand nur in Form von 1 : 2-Komplexen vorliegen. Die Gleichgewichtskonzentrationen von freier Germaniumsäure und freiem Ligand sind verschwindend klein.

Wie aus Abb. 4 hervorgeht, ist die positivere Welle, die der Reduktion der beiden im Komplex gebundenen Liganden entspricht, deformiert. Die Reduktion der beiden gebundenen Liganden erfolgt irreversibel.

Abhängigkeit des Diffusionsgrenzstromes der Reduktion von Germanium(IV) aus dem Komplex vom pH-Wert

Wie im System Germaniumsäure—Chloranilsäure ist die Komplexkonzentration $[K]$ abhängig vom pH-Wert der Lösung. Aus der experi-

mentell bestimmten *Ilkovič*-konstante κ_K wird die Komplexkonzentration $[K]$ und damit die Bruttostabilitätskonstante β_2^* für jeden pH-Wert ermittelt. In Tab. 5 sind die experimentellen Bedingungen und Ergebnisse zusammengestellt.

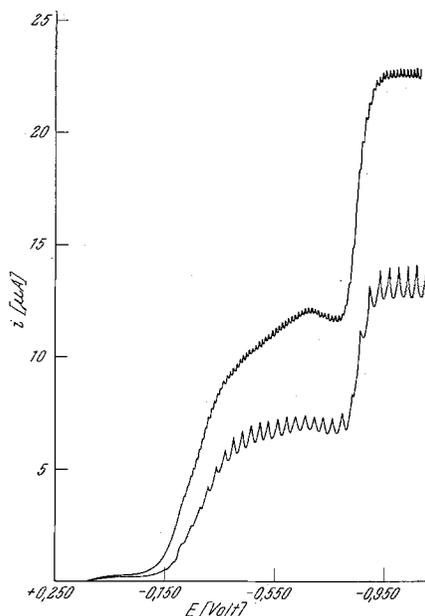


Abb. 4. Gesamtes Polarogramm für $c_L = 2 c_{Ge}$ bei verschiedenen Hg-Drucken ($h = 60$ cm und $h = 22,5$ cm); pH = 4,31

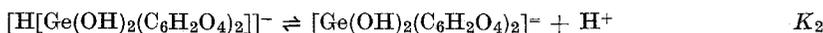
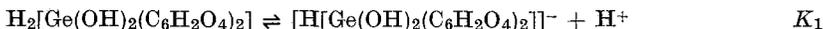
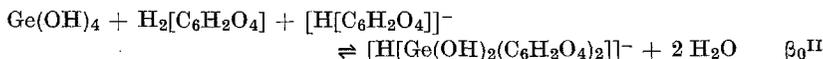
Tabelle 5. Perchlorsäure; 0,1m-Chloracetatpuffer; 0,1m-Acetatspuffer; $I = 0,5m$

pH	$c_{Ge} \cdot 10^3$ [m]	$c_L \cdot 10^3$ [m]	$[K] \cdot 10^3$ [m]	$[L] \cdot 10^3$ [m]	$[Ge(OH)_4] \cdot 10^3$ [m]	β_2^*	$\log \beta_2^*$
0,30	1	2	0,100	1,800	0,900	$0,39 \cdot 10^5$	4,591
1,00	1	2	0,202	1,596	0,798	$0,99 \cdot 10^5$	4,996
2,00	0,1	0,2	0,010	0,180	0,090	$3,52 \cdot 10^6$	6,546
2,75	0,1	0,2	0,033	0,134	0,067	$2,74 \cdot 10^7$	7,438
4,31	0,1	0,2	0,049	0,102	0,051	$9,32 \cdot 10^7$	7,969
5,07	0,1	0,2	0,034	0,132	0,066	$3,04 \cdot 10^7$	7,483

Berechnung der Stabilitätskonstanten $\beta_0^I, \beta_0^{II}, \beta_0^{III}$ und der Dissoziationskonstanten K_1, K_2 der komplexen Säuren

Wie aus Tab. 5 hervorgeht, weist die $\log \beta_2^* - \text{pH}$ -Kurve ein Maximum auf. Der gleiche Kurventyp wird auch im System Germanium-

säure—Chloranilsäure gefunden und zeigt, daß die 1:2-Komplexe Säuren sind. Folgende Gleichgewichte sind für die 1:2-Komplexe in Betracht zu ziehen:



Wie bereits bei der Behandlung des Systems Germaniumsäure—Chloranilsäure¹ angeführt wurde, kann die Bruttostabilitätskonstante β_2^* als Funktion der $[\text{H}^+]$ -Konzentration mit den Stabilitätskonstanten β_0^{I} , β_0^{II} und β_0^{III} als Parameter ausgedrückt werden [Gl. (18) in¹]. Mit Gl. (18), den Ergebnissen aus Tab. 5 und den Säuredissoziationskonstanten k_1 und k_2 des Komplexbildners, die einer Arbeit von *Beauchamp* und *Benoit*³ entnommen worden sind ($k_1 = 1,55 \cdot 10^{-3}$, $k_2 = 6,03 \cdot 10^{-6}$), werden die Stabilitätskonstanten β_0^{I} , β_0^{II} und β_0^{III} durch Ausgleichsrechnung bestimmt. Nach Gl. (19) und (20) in¹ erhält man aus den Stabilitätskonstanten die Säuredissoziationskonstanten K_1 und K_2 der komplexen Säure. Die Ergebnisse der Berechnung sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Tabelle 6

$\beta_0^{\text{I}} = 0,47 \cdot 10^5$	$K_1 = 0,274$	$\text{p}K_1 = 0,56$
$\beta_0^{\text{II}} = 0,83 \cdot 10^7$	$K_2 = 2,22 \cdot 10^{-2}$	$\text{p}K_2 = 1,65$
$\beta_0^{\text{III}} = 1,19 \cdot 10^8$		

Auch in diesem System ist der Komplex eine weitaus stärkere Säure als der Komplexbildner.

In Tab. 7 werden die von *Beauchamp* und *Benoit*³ spektrophotometrisch erhaltenen Ergebnisse mit den polarographisch ermittelten Werten verglichen.

Tabelle 7

	Eigene Werte, polarographisch	Werte von <i>Beauchamp</i> , <i>Benoit</i> ³ , spektrophoto- metrisch
$\log \beta_0^{\text{III}}$	8,076	8,09
$\text{p}K_2$	1,65	1,8

Wie aus Tab. 7 hervorgeht, stimmen die β_0^{III} -Werte gut überein. Da *Beauchamp* und *Benoit*³ nur bei den pH-Werten 1,70; 3,31; 4,63 Brutto-stabilitätskonstanten bestimmt hatten, konnten sie β_0^{I} und K_1 nicht und K_2 nur ungenau ermitteln.

Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny*, Vorstand des Institutes für physikalische Chemie der Universität Wien, danken wir für seine stete und wohlwollende Förderung.

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

Literatur

- ¹ *N. Konopik* und *W. Luf*, Mh. Chem. **102**, 896 (1971).
- ² *P. Job*, Ann. Chim. [Paris] **9**, 113 (1928).
- ³ *A. Beauchamp* und *R. L. Benoit*, Bull. Soc. Chim. France **1967**, 672.