

Polarographische Untersuchung der Kinetik der Reaktion zwischen Germaniumsäure und 1,2,4,5-Tetrahydroxy- 3,6-dichlorbenzol*

Von

N. Konopik und W. Luf

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 26. April 1971)

*Polarographic Investigation of the Kinetics of the Reaction between
Germanic Acid and 1.2.4.5-Tetrahydroxy-3.6-dichlorobenzene*

In the system germanic acid—chloranilic acid in acidic solution with an excess of germanic acid, mainly the 1:1 complex compound exists. The value of the stability constant, determined polarographically, is 144 [mole⁻¹ l] at 25° C, ionic strength $I = 0.5m$. The reduction of germanium at the *d.m.e.* is kinetically controlled in solutions with $[H^+] > 0.1m$ and excess germanic acid. The kinetic current depends on the square root of the $[H^+]$ -concentration, the square root of the concentration of germanic acid, and is directly proportional to the total concentration of chloranilic acid. These dependencies can only be explained by a chemical reaction between germanic acid and the reduced form of chloranilic acid (1.2.4.5-tetrahydroxy-3.6-dichlorobenzene) parallel to the electrode reaction. The rate constant is determined by the approximate method of *Brdička* and *Wiesner*; the mean value $\bar{k} = 746$ [mole⁻¹ l s⁻¹].

Im System Germaniumsäure—Chloranilsäure liegt in saurer Lösung bei Germaniumsäureüberschuß vorwiegend ein 1:1-Komplex vor, dessen Stabilitätskonstante polarographisch zu 144 [Mol⁻¹ l] bestimmt wird (25° C; $I = 0,5m$).

In Lösungen mit $[H^+] > 0,1m$ und Überschuß an Germaniumsäure wird die Reduktion des Ge an der Hg-Tropfelektrode kinetisch kontrolliert. Der kinetische Strom ist abhängig von der Wurzel aus der $[H^+]$ -Konzentration, der Wurzel aus der Germaniumsäurekonzentration und direkt proportional der gesamten Chloranilsäurekonzentration. Diese Abhängigkeiten lassen sich nur durch eine zur Elektrodenreaktion parallel verlaufende chemische Reaktion zwischen Germaniumsäure und reduzierter Chloranilsäure (1,2,4,5-Tetrahydroxy-3,6-dichlorbenzol) erklären. Die Geschwindigkeitskonstante wurde

* Herrn Prof. Dr. *Hans Nowotny* in Dankbarkeit gewidmet.

nach der Näherungsmethode von *Brdička* und *Wiesner* im Mittel zu $\bar{k} = 746 \text{ [Mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}]$ bestimmt.

Verwendete Symbole

c_L	= gesamte Ligandenkonzentration in der Lösung
c_{Ge}	= gesamte Germaniumsäurekonzentration in der Lösung
$[L]$	= freie Ligandenkonzentration in der Lösung
$[\text{Ge}(\text{OH})_4]$	= freie Germaniumsäurekonzentration in der Lösung
$[K_1]$	= Konzentration des 1 : 1-Komplexes in der Lösung
$[K_2]$	= Konzentration des 1 : 2-Komplexes in der Lösung
α	= $4 \cdot 60,70 \cdot D_K^{1/2} m^{3/2} \vartheta^{1/2}$; <i>Ilkovič</i> -Konstante der Komplexe. Die Diffusionskoeffizienten werden als gleich groß angenommen. (i [Amp.], m [gs ⁻¹], D [cm ² s ⁻¹], ϑ [s], c [Mol · l ⁻¹])
$[\text{Red}]_0$	= Konzentration der reduzierten Chloranilsäure (1,2,4,5-Tetrahydroxy-3,6-dichlorbenzol) an der Elektrodenoberfläche
\bar{q}	= $0,51 (m \vartheta)^{2/3}$ mittlere Tropfenoberfläche
m	= Ausflußgeschwindigkeit [gs ⁻¹]
ϑ	= Tropfzeit
μ	= $\sqrt{\frac{D}{k^*}}$ Dicke der Reaktionsschicht
k	= Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 2. Ordnung
k^*	= $k [\text{Ge}(\text{OH})_4][\text{H}^+]$ pseudomonomolekulare Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
i_d	= Diffusionsgrenzstrom für den 1 : 1- und 1 : 2-Komplex
i_d, ch	= Diffusionsgrenzstrom für den gesamten Komplexbildner Chloranilsäure
β_n^*	= $\frac{[K]}{[\text{Ge}(\text{OH})_4][L]^n}$ Bruttostabilitätskonstante
$E_{D(-)}$	= negatives Adsorptions—Desorptionspotential.

Alle in dieser Arbeit angegebenen Potentialwerte beziehen sich auf die Ag/AgCl-Elektrode (0,1*m* NaCl; 0,9*m* NaClO₄). Exper. Einzelheiten sind den Literaturzitaten ¹ und ⁷ zu entnehmen.

Einleitung

Bereits in einer früheren Arbeit¹, in der die Zusammensetzung und Stabilität der Komplexverbindungen im System Germaniumsäure—Chloranilsäure polarographisch bestimmt wurde, war festgestellt worden, daß die Reduktionswelle bei vergleichbaren Konzentrationen an Germaniumsäure und Chloranilsäure diffusionskontrolliert ist. Bei Germaniumsäure-Überschuß und hoher Wasserstoffionenkonzentration ($[\text{H}^+] > 0,1m$) hingegen wird die Germanium-Reduktion kinetisch kontrolliert. Der kinetische Strom übersteigt den theoretischen Wert des Diffusionsstromes. Da ein derartiges Verhalten nur durch eine parallel zur Elektrodenreaktion ablaufende chemische Reaktion zu erklären ist, sollte im folgenden die Abhängigkeit des kinetischen Stromes von der

- A. Wasserstoffionenkonzentration,
- B. Germaniumsäurekonzentration und
- C. Komplexbildnerkonzentration

untersucht werden.

Diese Untersuchungen hatten zum Ziele, die Natur der parallel verlaufenden chemischen Reaktion aufzuklären und die Geschwindigkeitskonstante zu ermitteln.

I. Untersuchung der Reduktion der Chinongruppierung des gesamten Komplexbildners

Die Chinongruppierung sowohl der freien als auch der komplex gebundenen Chloranilsäure wird an der Quecksilbertropfelektrode bei den gleichen Potentialwerten reduziert. Das Halbstufenpotential der Chinonreduktion ist bei allen pH-Werten positiver als jenes der Reduktion von Germanium aus dem Komplex¹. Die Reduktionswelle des gesamten Komplexbildners weist bei Germaniumsäureüberschuß ($0 < c_L \leq 1,5 \cdot 10^{-3}m$; $[\text{Ge}(\text{OH})_4] = 1 - 9 \cdot 10^{-2}m$) eine Vorwelle auf, welche auf die Adsorption der reduzierten Komplexverbindungen² (Germaniumsäure — reduzierte Chloranilsäure) zurückzuführen ist (Abb. 1). Diese Interpretation läßt sich aus folgenden Beobachtungen ableiten:

1. Die Höhe der Vorwelle ist direkt proportional dem Quecksilberdruck.

2. Der Temperaturkoeffizient der Vorwelle ist zwar positiv, aber beträchtlich kleiner, als bei diffusionskontrollierten Reduktionen zu erwarten wäre.

3. Die Höhe der Vorwelle nimmt zunächst mit zunehmender Chloranilsäurekonzentration zu, um von einer bestimmten Konzentration an konstant zu bleiben (Abb. 2).

Auch im *AC*-Polarogramm (Abb. 1) ist die der Vor- und Hauptwelle entsprechende Aufspaltung zu beobachten.

Der Temperaturkoeffizient der Gesamtwelle im Gleichstrompolarogramm beträgt 1,92% unter folgenden Bedingungen:

$$[\text{Ge}(\text{OH})_4] = 8 \cdot 10^{-3}m; c_L = 0,3 \cdot 10^{-3}m; [\text{H}^+] = 0,02m \text{ HClO}_4; I = 1m.$$

Dieser gegenüber einem Diffusionsgrenzstrom (1,6%) überhöhte Temperaturkoeffizient ist mit der abnehmenden Stabilität des Komplexes und somit zunehmender Gleichgewichtskonzentration an Komplexbildner zu erklären, da der Komplexbildner einen größeren Diffusionskoeffizienten besitzt. Die abnehmende Stabilität des Komplexes mit zunehmender Temperatur kann sowohl spektrophotometrisch als auch polarographisch nachgewiesen werden.

a) *Spektrophotometrische Untersuchung*

Die der Komplexkonzentration proportionale Überschußextinktion wird bei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

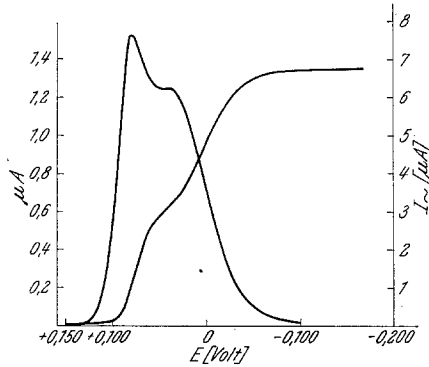


Abb. 1. Reduktion des gesamten Komplexbildners bei Überschuß an Germaniumsäure im Gleich- und Wechselstrompolarogramm. $c_L = 0,3 \cdot 10^{-3}m$, $c_{Ge} = 8 \cdot 10^{-3}m$, $pH = 2$, $I = 1m$

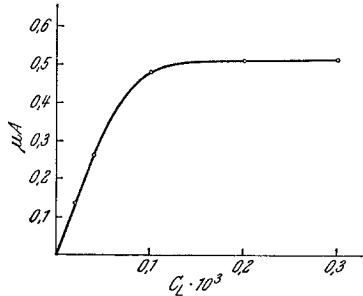


Abb. 2. Adsorptionsstrom in Abhängigkeit von der gesamten Komplexbildner-Konzentration. $c_{Ge} = 44,37 \cdot 10^{-3}m$, $pH = 1$, $I = 0,5m$

Die experimentellen Bedingungen und Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt; sie zeigt, daß die Überschußextinktion mit steigender Temperatur abnimmt.

Tabelle 1. $[H^+] = 0,5m$; $c_L = 0,5 \cdot 10^{-3}m$; $[Ge(OH)_4] = 5 \cdot 10^{-2}m$; $I = 0,5m$; $\lambda = 520 \text{ nm}$

T (°C)	$E_{\ddot{u}}$
15	0,246
20	0,238
25	0,233
30	0,227

b) *Polarographische Untersuchung*

Ebenso zeigt der Diffusionsgrenzstrom der Reduktion von Germanium aus dem Komplex mit zunehmender Temperatur eine Abnahme (Tab. 2).

Tabelle 2. $[\text{H}^+] = 0,01m$; $c_L = 0,3 \cdot 10^{-3}m$; $[\text{Ge}(\text{OH})_4] = 8 \cdot 10^{-3}m$; $I = 1m$

T (°C)	i (μA)
17,7	1,24
25	1,23
32	1,17
40	1,15

II. *Untersuchung der Reduktion von Ge(IV) zu Ge(0) bei Anwesenheit von Komplexbildner*a) *Abhängigkeit des kinetischen Stromes von der $[\text{H}^+]$ -Konzentration*

Die Abhängigkeit des kinetischen Stromes von der $[\text{H}^+]$ -Konzentration bei konstanter Germaniumsäurekonzentration und konstanter

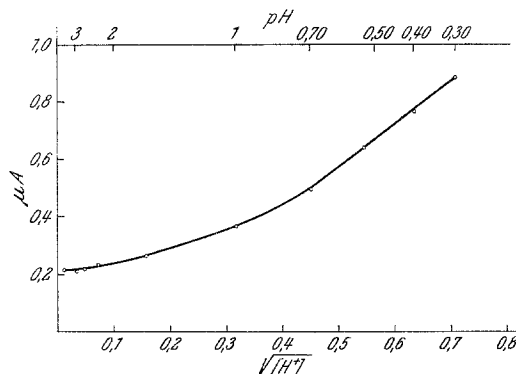


Abb. 3. i_k als Funktion der Wasserstoffionenkonzentration. $c_{\text{Ge}} = 45,24 \cdot 10^{-3}m$, $c_L = 0,025 \cdot 10^{-3}m$, $I = 0,5m$

Tropfzeit \mathfrak{D} ist in Abb. 3 dargestellt; sie zeigt, daß der kinetische Strom für $[\text{H}^+] > 0,1m$ und konstante Germaniumsäurekonzentration der Quadratwurzel aus der Wasserstoffionenkonzentration proportional ist. Die experimentellen Werte sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Die pH-Werte wurden mit HClO_4 und Glykokoll/ HClO_4 eingestellt. Aus Abb. 3 geht hervor, daß der Strom für $\text{pH} > 2$ konstant bleibt und diffusionskontrolliert wird, während er für $\text{pH} < 2$ in einen kinetischen Strom übergeht. Die kinetische Kontrolle des Stromes wird durch die Unabhängigkeit vom Quecksilberdruck bewiesen. Da das Verhältnis

$\frac{i_k}{i_d(\text{theor})} > 1$ ist, kann der kinetische Strom nur durch eine parallel zur

Elektrodenreaktion ablaufende chemische Reaktion, in der die elektroaktive Komponente aus dem Produkt der Elektrodenreaktion zurückgebildet wird, bewirkt werden.

Tabelle 3. $c_L = 0,025 \cdot 10^{-3}m$; $[\text{Ge}(\text{OH})_4] = 45,24 \cdot 10^{-3}m$; $I = 0,5m$;
 $\vartheta = 1,64 \text{ sec.}$

pH	i (μA)
0,30	0,885
0,40	0,767
0,52	0,640
0,70	0,500
1,00	0,366
1,60	0,277
2,28	0,234
2,61	0,215
2,94	0,208
3,34	0,218

b) *Abhängigkeit des kinetischen Stromes von der Germaniumsäurekonzentration*

Die exper. Werte zeigt Tab. 4.

Tabelle 4. $[\text{H}^+] = 1m$; $c_L = 0,025 \cdot 10^{-3}m$; $I = 1m$

$[\text{Ge}(\text{OH})_4] \cdot 10^3$	i (μA); $\vartheta = 2,22 \text{ sec.}$	i (μA); $\vartheta = 3,04 \text{ sec.}$
48	1,38	1,30
60	1,53	1,47
72	1,79	1,74
84	1,90	1,79
90	2,08	1,93
96	2,26	2,10

Die gleiche Abhängigkeit wurde auch für $c_L = 0,5 \cdot 10^{-3}m$ erhalten.

Die Zahlenwerte von Tab. 4 ergeben eine Abhängigkeit des kinetischen Stromes von der Quadratwurzel der Germaniumsäurekonzentration.

c) *Abhängigkeit des kinetischen Stromes von der gesamten Komplexbildnerkonzentration*

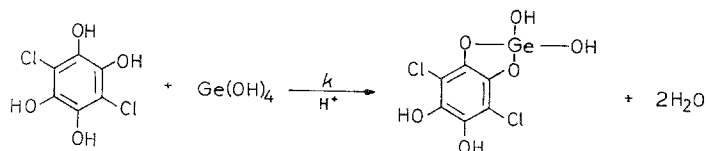
Für verschiedene $[\text{H}^+]$ -Konzentrationen ($\text{pH} < 1$) ist i_k proportional der gesamten Komplexbildnerkonzentration c_L bis $1,5 \cdot 10^{-3}m^*$.

* Bei hohen Aciditäten und Ionenstärken $> 0,5m$ beträgt die Sättigungskonzentration der Chloranilsäure $\sim 2 \cdot 10^{-3}m$.

d) *Behandlung des Problems nach der Näherungsmethode von Brdička und Wiesner*³

Zunächst mußte festgestellt werden, welche Komplexverbindung für die Germanium-Reduktion, unter der Bedingung eines großen Überschusses an Germaniumsäure, verantwortlich ist. Dazu ist die Kenntnis der Stabilitätskonstanten der Komplexverbindungen im System Germaniumsäure—Chloranilsäure erforderlich. Auf Grund früherer Untersuchungen¹ bildet Germaniumsäure mit Chloranilsäure Komplexverbindungen der Zusammensetzung 1 : 1 und 1 : 2. Aus spektrophotometrischen und polarographischen Messungen¹ ist β_2^* als Funktion des pH-Wertes bekannt, während für die Bruttostabilitätskonstante β_1^* des 1 : 1-Komplexes $\beta_1^* \leq 100$ abgeschätzt wurde. Wie im Anhang gezeigt wird, kann β_1^* bei Überschuß an Germaniumsäure für $\text{pH} > 2$ polarographisch ermittelt werden. β_1^* erweist sich als unabhängig vom pH-Wert für pH-Werte von 2 bis 3,4. Da die Reduktion der Chinongruppierung des Komplexbildners bereits bei positiveren Potentialen erfolgt, kann ein 1 : 1-Komplex von Germaniumsäure und *reduzierter* Chloranilsäure (1,2,4,5-Tetrahydroxy-3,6-dichlorbenzol) als Depolarisator für die Germaniumreduktion angenommen werden.

Um die experimentell erhaltenen Abhängigkeiten des kinetischen Stromes wiedergeben zu können, muß die zur Elektrodenreaktion parallel verlaufende Reaktion wie folgt formuliert werden:



Nach der Näherungsmethode von *Brdička* und *Wiesner*³ ergibt sich folgende Beziehung für den kinetischen Strom:

$$i_k = 4 F \cdot 10^{-3} \bar{q} \mu k [\text{Red}]_0 [\text{Ge(OH)}_4] [\text{H}^+]. \quad (1)$$

Da Wasserstoffionen und Germaniumsäure im Überschuß vorhanden sind, können sie auch innerhalb der Reaktionsschicht als konstant angesehen und daher in die Konstante mit einbezogen werden:

$$k^* = k [\text{Ge(OH)}_4] [\text{H}^+]; \quad (2)$$

$$\bar{q} = 0,51 \cdot (m \mathfrak{D})^{\%}. \quad (3)$$

$[\text{Red}]_0$ ist gleich der Gesamtkonzentration an Komplexbildner c_L in der Lösung. Daher gilt:

$$[\text{Red}]_0 = \frac{2 i_k, \text{Ch}}{\alpha}. \quad (4)$$

Da der kinetische Strom i_k proportional der Gesamtkonzentration an Komplexbildner ist, ist die chemische Reaktion für $[\text{H}^+] > 0,1m$ und Überschuß an Germaniumsäure 1. Ordnung in bezug auf die reduzierte Chloranilsäure.

Die Gl. (2), (3), (4) geben mit Gl. (1)

$$\frac{i_k}{i_a, \text{Ch}} = 1,62 \sqrt{k [\text{H}^+] [\text{Ge}(\text{OH})_4] \mathfrak{F}} \quad (5)$$

oder umgeformt

$$\left(\frac{i_k}{i_a, \text{Ch}} \right)^2 \cdot 0,381 \cdot \frac{1}{[\text{Ge}(\text{OH})_4] [\text{H}^+] \mathfrak{F}} = k. \quad (6)$$

Aus Gl. (5) ist die Wurzelabhängigkeit des kinetischen Stromes von der Wasserstoffionenkonzentration bei konstanter Germaniumsäurekonzentration und von der Germaniumsäurekonzentration bei konstanter Wasserstoffionenkonzentration ersichtlich. Die nach Gl. (6) und den experimentellen Daten aus Tab. 4 berechneten Werte für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k ergeben als Mittelwert:

$$\bar{k} = 746 \pm 140 [\text{Mol}^{-1} \text{s}^{-1}].$$

Für $\frac{i_k}{i_a} > 3$ wird die Näherungslösung der exakten Lösung äquivalent⁴. Diese Bedingung ist im vorliegenden Fall erfüllt: $\frac{i_k}{i_a} > 6$.

Diskussion eines möglicherweise vorhandenen heterogenen Reaktionsanteiles

In der theoretischen Behandlung des Problems wird angenommen, daß der kinetische Strom durch eine Volumreaktion (in der Reaktionsschicht) und nicht durch eine heterogene Reaktion an der Oberfläche der Elektrode bewirkt wird. Ein heterogener Reaktionsanteil kann aus zwei Beobachtungen ausgeschlossen werden:

1. AC-polarographische Untersuchung des Adsorptions—Desorptionsverhaltens der reduzierten Chloranilsäure

Da der Reaktionspartner der Germaniumsäure, die reduzierte Chloranilsäure, nur bis zu deren Desorptionspotential adsorbiert wird, ist eine heterogene Reaktion bei negativeren Potentialen als $E_{D(-)}$ unmöglich.

Der kinetische Strom kann für E negativer als $E_{D(-)}$ nur durch eine Volumreaktion bewirkt werden.

Das Desorptionspotential $E_{D(-)}$ ist AC -polarographisch bestimmbar. Tab. 5 gibt die Desorptionspotentiale $E_{D(-)}$ bei drei verschiedenen pH-Werten.

Tabelle 5. $c_L = 1,25 \cdot 10^{-3}m$; $I = 1m$

pH	$E_{D(-)}$ [V]
0,70	— 0,520
1,70	— 0,600
2,00	— 0,604

In Abb. 4 ist ein AC -Polarogramm für negativere Potentialbereiche als der Reduktion der Chinongruppierung entspricht, dargestellt. Das Absinken⁵ des Stromes unter den Grundstrom für E positiver als

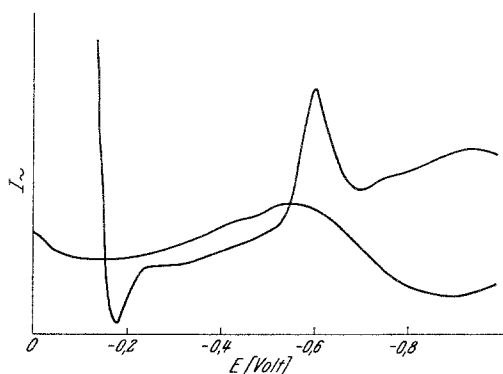


Abb. 4. AC -Polarogramm von Chloranilsäure im Vergleich zum Grundstrom.
 $c_L = 1,25 \cdot 10^{-3}m$, pH = 2, $I = 1m$

$E_{D(-)}$ ist bedingt durch die Abnahme der differentiellen Doppelschichtkapazität infolge Adsorption der reduzierten Chloranilsäure. Das bei negativeren Potentialen beobachtete Wiederausteigen des Stromes über den Grundstrom ist mit einer bereits einsetzenden katalytischen Wasserstoffentwicklung erklärbar.

Auch im Gleichstrompolarogramm ist bei $E = E_{D(-)}$ ein Knick in der Strom—Spannungskurve zu sehen. Bei $E_{D(-)}$ wird durch die Desorption die Doppelschichtkapazität erhöht, was sich in einem Ansteigen des Ladestromes bemerkbar macht. Die kleine Änderung des Ladestromes ist dem Diffusionsgrenzstrom überlagert.

2. Abhängigkeit des kinetischen Stromes von der Chloranilsäurekonzentration

Aus der Konzentrationsabhängigkeit der Adsorptionsvorwelle ist ersichtlich, daß die Elektrodenoberfläche für $c_L > 0,1 \cdot 10^{-3}m$ an reduziertem Komplex gesättigt ist (s. Abb. 2).

Wenn eine heterogene Reaktion für den kinetischen Strom bestimmend wäre, müßte i_k für $c_L > 0,1 \cdot 10^{-3}m$ einem Grenzwert zustreben*. Der kinetische Grenzstrom i_k ist jedoch im Konzentrationsbereich von $0 < c_L \leq 1,5 \cdot 10^{-3}m$ und bei einem Überschuß an Germaniumsäure direkt proportional der Chloranilsäurekonzentration.

Anhang

Polarographische Bestimmung der Bruttostabilitätskonstante des 1:1-Komplexes

In Analogie zu den Verhältnissen beim Brenzcatechin⁸ kann angenommen werden, daß sowohl der 1:1- als auch der 1:2-Komplex polarographisch aktiv sind.

Nach der *Ilkovič*-Gleichung ist der Diffusionsstrom der Germaniumreduktion proportional der Summe der Konzentrationen an 1:1- und 1:2-Komplex:

$$i_d = \kappa ([K_1] + [K_2]). \quad (1)$$

Für die Gesamtkonzentrationen an Ligand und Germaniumsäure gelten die Beziehungen (2) und (3):

$$c_L = [L] + [K_1] + 2 [K_2], \quad (2)$$

$$c_{Ge} = [Ge(OH)_4] + [K_1] + [K_2]. \quad (3)$$

Weiters müssen noch die Gleichgewichtsbedingungen (4) und (5) erfüllt sein:

$$\beta_1^* = \frac{[K_1]}{[Ge(OH)_4][L]}, \quad (4)$$

$$\beta_2^* = \frac{[K_2]}{[Ge(OH)_4][L]^2}. \quad (5)$$

Zwischen den 6 Unbekannten $[K_1]$, $[K_2]$, $[Ge(OH)_4]$, $[L]$, β_1^* und β_2^* bestehen 5 voneinander unabhängige Beziehungen.

* *H. B. Mark*⁶ findet, daß im System Ni^{2+} -o-Phenylendiamin die katalytische Ni^{2+} -Reduktionswelle durch eine heterogene Reaktion von hydratisiertem Ni^{2+} mit adsorbiertem o-Phenylendiamin bewirkt wird. Der kinetische Strom erreicht bei vollkommener Elektrodenbedeckung einen Grenzwert.

Aus den Gl. (1), (2), (3) und (4) erhält man:

$$\beta_1^* = \frac{[L] - c_L + 2 \frac{i_d}{\kappa}}{\left(c_{Ge} - \frac{i_d}{\kappa}\right) [L]} \quad (6)$$

Die Gl. (1), (2), (3) und (5) ergeben die Beziehung (7):

$$\beta_2^* = \frac{c_L - \frac{i_d}{\kappa} - [L]}{\left(c_{Ge} - \frac{i_d}{\kappa}\right) [L]^2} \quad (7)$$

Für die freie Ligandenkonzentration $[L]$ ergibt sich:

$$[L] = -\frac{1}{2 \left(c_{Ge} - \frac{i_d}{\kappa}\right) \beta_2^*} + \sqrt{\frac{1}{4 \left(c_{Ge} - \frac{i_d}{\kappa}\right)^2 (\beta_2^*)^2} + \frac{c_L - \frac{i_d}{\kappa}}{\left(c_{Ge} - \frac{i_d}{\kappa}\right) \beta_2^*}} \quad (8)$$

Die spektrophotometrische Bestimmung von β_2^* nach der Methode der korrespondierenden Lösungen ist unabhängig von der Anwesenheit von 1 : 1-Komplex.

Polarographisch wurde β_2^* unter Bedingungen bestimmt, bei denen der 1 : 1-Komplex vernachlässigt werden kann¹.

Bei großem Überschuß an Germaniumsäure wird jedoch das Gleichgewicht zugunsten des 1 : 1-Komplexes verschoben. Unter solchen Bedingungen kann mit Hilfe des bekannten β_2^* -Wertes β_1^* berechnet werden.

Dies sei an einem speziellen Fall gezeigt.

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 2,61 & i_d &= 0,215 \mu\text{A} \\ c_L &= 0,025 \cdot 10^{-3}m & \frac{i_d}{\kappa} &= [K_1] + [K_2] = 0,0214 \cdot 10^{-3}m \\ c_{Ge} &= 45,24 \cdot 10^{-3}m & & \\ I &= 0,5m & \beta_2^* &= 0,72 \cdot 10^6 \end{aligned}$$

Aus Gl. (8) erhält man für $[L] = 0,0032 \cdot 10^{-3}m$ und somit nach Beziehung (6) für $\beta_1^* = 144$ (bei Vernachlässigung des 1 : 2-Komplexes wird für $\beta_1^* = 132$ gefunden).

Mit Hilfe von Gl. (1) und (2) können $[K_1]$ und $[K_2]$ berechnet werden:

$$[K_1] = 0,0211 \cdot 10^{-3}m$$

$$[K_2] = 0,0003 \cdot 10^{-3}m.$$

Aus den Zahlenwerten ist ersichtlich, daß bei sehr großem Überschuß an Germaniumsäure praktisch nur der 1 : 1-Komplex vorliegt.

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

Herrn Prof. Dr. *A. Neckel* danken wir für zahlreiche wertvolle Diskussionen.

Literatur

- ¹ *N. Konopik* und *W. Luf*, Mh. Chem. **102**, 896 (1971).
- ² *R. Brdička*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **48**, 278 (1942).
- ³ *R. Brdička* und *K. Wiesner*, Naturwiss. **31**, 247 (1943); Coll. Czech. Chem. Comm. **12**, 39 (1947).
- ⁴ *J. Koučeký*, Coll. Czech. Chem. Comm. **18**, 311 (1953).
- ⁵ *B. Breyer* und *H. H. Bauer*, Alternating Current Polarography and Tensammetry. New York: Wiley. 1963.
- ⁶ *H. B. Mark*, J. electroanalyt. Chem. [Amsterdam] **7**, 276 (1964).
- ⁷ *N. Konopik* und *P. Mészáros*, Mh. Chem. **99**, 902 (1968).
- ⁸ *R. Kalvoda* und *N. Konopik*, Z. Anal. Chem. **244**, 30 (1969).