

Über o-Diphenolgermaniumsäuren, 3. Mitt.*: 3-Nitrobrenzcatechingermaniumsäure. 4-Nitrobrenzcatechingermaniumsäure
(Eine neue spektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Ge(IV) im Konzentrationsbereich $5 \cdot 10^{-6}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$ m)

Von

Nelly Konopik und Gertraud Wimmer

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 11. Oktober 1962)

Einleitung

Für die vorliegende Arbeit waren folgende Gesichtspunkte maßgebend: Es sollte eine aromatische Dihydroxyverbindung gefunden werden, die mit vierwertigem Germanium einen stabileren Komplex bildet als Brenzcatechin oder auch 2,3-Dihydroxynaphthalin^{1, 2}. Dieser Komplex sollte wasserlöslich sein und möglichst im sichtbaren Wellenlängenbereich absorbieren, um zur quantitativen Bestimmung auch konzentrierterer Ge-Lösungen herangezogen werden zu können. (Die zumeist verwendete Phenylfluoronmethode³ ist nur im Konzentrationsbereich $1 \cdot 10^{-6}$ bis $4 \cdot 10^{-5}$ m verwendbar.)

Von einer Reihe untersuchter Verbindungen erfüllen nur 3-Nitrobrenzcatechin und vor allem 4-Nitrobrenzcatechin diese Anforderungen in weitem Maße. Bevor jedoch auf das optische Verhalten von 3-Nitrobrenzcatechingermaniumsäure und 4-Nitrobrenzcatechingermaniumsäure näher eingegangen wird, sei kurz über jene Versuche berichtet, die zu keinem brauchbaren Ergebnis geführt haben.

* 1. und 2. Mitt.: siehe ¹ bzw. ².

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

² N. Konopik, Mh. Chem. **92**, 8 (1961).

³ H. J. Cluley, Analyst **76**, 523 (1951); vgl. auch A. Campe und J. Hoste, Talanta [Oxford] **8**, 453 (1961).

1. Azofarbstoffe

Ausgehend von der Überlegung, daß die in Frage kommende aromatische Verbindung neben der o-Dihydroxy-Gruppierung mindestens einen Substituenten besitzen muß, der das Absorptionsspektrum in den sichtbaren Bereich verschiebt, war es naheliegend, Azoverbindungen zu untersuchen.

Die beiden weiter unten angeführten Azofarbstoffe bilden zwar mit 4wertigem Germanium leuchtend gefärbte, zum Teil wasserlösliche Komplexe; ihre Stabilität ist aber so gering, daß sie nur bei großem Ge-Überschuß erhalten werden können.

a) Diazotierte Sulfanilsäure wurde mit Brenzcatechin in wäßriger Lösung gekuppelt. Die erhaltenen gelben Kristalle sind in Wasser leicht löslich.

Reaktion mit Germanium: findet nur in stark konzentrierten Lösungen und bei Überschuß von Germanium statt. In neutralem Medium ist der Farbumschlag gelb—orange, in saurem orange—rot. Schon geringe Zusätze von Wasser, Äthanol, Methanol oder Dioxan bewirken ein Aufhellen der zuvor intensiv gefärbten Lösungen.

b) Diazotiertes p-Toluidin wurde mit Brenzcatechin gekuppelt. Die nach mehrmaligem Umkristallisieren erhaltenen hellroten Kristalle sind in Wasser wenig löslich. Die Farbstofflösung wurde daher mit einem Alkohol—Wasser-Gemisch 1:1 bereitet.

Reaktion mit Germanium: Der gebildete Farbkomplex ist offenbar etwas stabiler als der unter a) angeführte, läßt sich aber ebenfalls nur bei großem Ge-Überschuß erhalten. Der Farbumschlag erfolgt in neutralem Milieu von Gelb nach Rot, in saurem von Orange nach Tiefrot.

Abb. 1a zeigt die Verschiebung der Absorptionskurve des Farbstoffes bei 60fachem Überschuß an Germanium. Die neue Bande reicht weit in den sichtbaren Bereich; ihr Maximum liegt bei Wellenlängen, wo die Extinktion des Azofarbstoffes bereits praktisch gegen Null geht.

2. Triphenylmethanfarbstoffe: Brenzcatechinviolett

Es wurde das im Handel sehr rein erhältliche Präparat verwendet und eine 0,6 mmol wäßrige Lösung hergestellt.

Reaktion mit Germanium: Bei pH = 3 bis 4 erfolgt Farbumschlag von Gelbbraun nach Violett. In stark sauren Lösungen wird aus der roten Farbstofflösung bei Zusatz von Germanium ein blauer Niederschlag gefällt.

Abb. 1b zeigt die Verschiebung der Absorptionskurve von Brenzcatechinviolett bei Ge-Überschuß. Das zu Abb. 1a Gesagte (siehe oben) gilt in verstärktem Maße für Abb. 1b. Für eine quantitative Bestimmung ist jedoch auch dieser Farbkomplex wegen seiner Instabilität nicht geeignet.

3. Oxazinfarbstoffe: Gallocyanin

Der Farbstoff, der von uns selbst hergestellt und durch mehrmaliges Umkristallisieren gereinigt wurde, ist in Wasser schwer löslich. Es wurde eine Lösung in etwa 15proz. Schwefelsäure bereitet.

Reaktion mit Germanium: Farbumschlag in saurem Milieu bei Ge-Überschuß von Rot nach Violett. Bei kleinen Ge-Konzentrationen wurde keine Reaktion beobachtet.

Experimenteller Teil *

Verwendete Präparate: 3- und 4-Nitrobrenzcatechin wurden nach *Rosenblatt, Epstein und Levitch*⁴ dargestellt **:

Zu einer Lösung von 10 g Brenzcatechin in 375 ml Äther in einem Zweihalskolben, auf den ein Tropftrichter und ein Kühler aufgesetzt sind, fügt man tropfenweise 4 ml rauch. HNO_3 . Der Äther darf nur leicht siedend (kühlen!). Nach 24stdg. Stehen wird die Ätherlösung 3mal mit je 100 ml Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und sodann der Äther abdestilliert. Der verbliebene Rückstand wird bei ca. 40°C im Vak. möglichst scharf getrocknet, zerkleinert und in eine Sublimationsapparatur gebracht. Man sublimiert im Wasserstrahlvakuum, indem man langsam die Temperatur erhöht, zwischen 60 und 100°C fast reines 3-Nitrobrenzcatechin. Zwischen 100 und 160°C geht ein Gemisch von 3- und 4-Nitrobrenzcatechin über und von 160 bis 200°C erhält man praktisch reines 4-Nitrobrenzcatechin. Man kann auch das Rohprodukt 3mal mit je 100 ml Petroläther kurz auskochen. Im Petroläther findet sich das gesamte 3-Nitrobrenzcatechin und praktisch kein 4-Nitrobrenzcatechin.

3-Nitrobrenzcatechin läßt sich aus Petroläther, 4-Nitrobrenzcatechin aus Wasser umkristallisieren.

3-Nitrobrenzcatechin: Lange tiefgelbe Nadeln vom Schmp. = 86°C.

4-Nitrobrenzcatechin: grüngelbe Kristalle vom Schmp. = 174 bis 175°C. In Wasser lösen sich die Kristalle ohne Schwierigkeiten auf:

3-Nitrobrenzcatechin bis zu etwa 30 mmol/l,

4-Nitrobrenzcatechin bis zu etwa 50 mmol/l.

Die erhaltenen Lösungen sind tagelang haltbar (kontrolliert an der gleichbleibenden Extinktion).

Als Puffersubstanzen wurden bis pH = 3 Glykokoll- und ab pH = 3 Acetatpuffer verwendet.

Die Ge-Stammlösung wurde, wie in ⁵ beschrieben, bereitet.

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

Versuche mit 3-Nitrobrenzcatechin und 4-Nitrobrenzcatechin

Das Absorptionsspektrum von 3-Nitrobrenzcatechin bleibt zwischen pH = 1 bis 5 unverändert (Abb. 2, ausgezogene Kurve). Das Gleiche gilt für 4-Nitrobrenzcatechin bis pH = 4,5 (Abb. 2, strichlierte Kurve); bei pH = 5 findet man bereits eine geringe Zunahme der Extinktion im längerwelligen Bereich. Die Spektren entsprechen den undissoziierten Formen [pK_1 (3-Nitrobr.) = 6,50; pK_1 (4-Nitrobr.) = 6,63 bei 30°C⁶].

* Siehe auch die exper. Teile von Mitt. 1 und 2.

** Herrn Dr. O. Polansky und Herrn W. Silhan danken wir für viele wertvolle Diskussionen sowie für ihre Hilfe bei der Darstellung der Präparate.

⁴ D. H. Rosenblatt, J. Epstein und M. Levitch, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3277 (1953).

⁵ N. Konopik, Z. anal. Chem. **186**, 127 (1962).

⁶ K. S. Math, K. A. Venkatachalam und M. B. Kadi, J. Indian Chem. Soc. **36**, 65 (1959); ref. Chem. Abstr. **53**, 17640 d (1959). Vgl. auch D. H. Rosenblatt, J. Phys. Chem. **58**, 40 (1954).

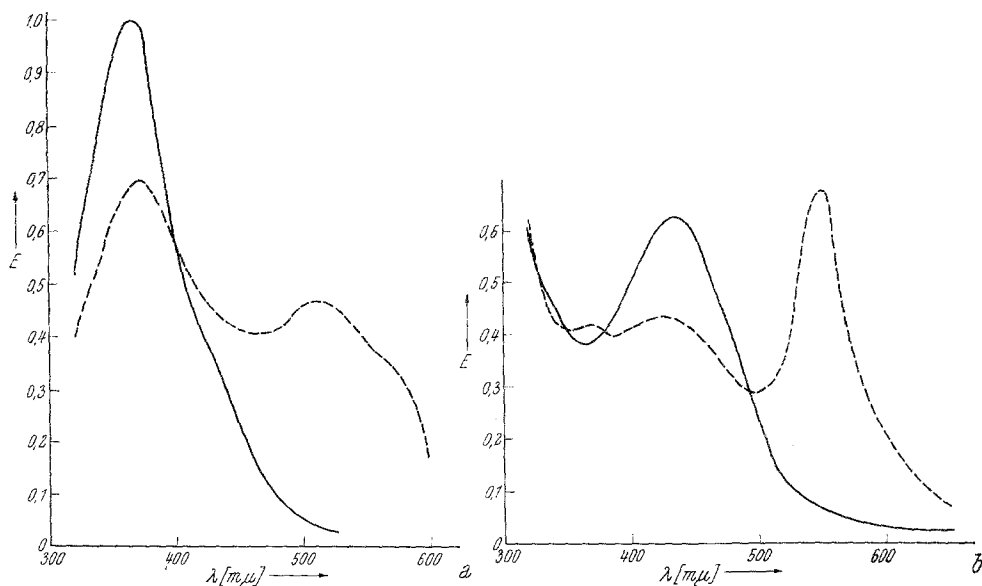


Abb. 1 a. Verschiebung des Absorptionsspektrums von 3,4-Dihydro-4'-mexythylazobenzol in Wasser—Alkohol 1:1 durch Komplexbildung mit Ge (IV)

—— Azofarbstoff (0,57 mmol) - - - - 60facher Überschuß an Ge

Abb. 1 b. Verschiebung des Absorptionsspektrums von Brenzcatechinviolett in wäßriger Lösung durch Komplexbildung mit Ge (IV)

—— Brenzcatechinviolett (0,61 mmol) - - - - 10facher Überschuß an Ge

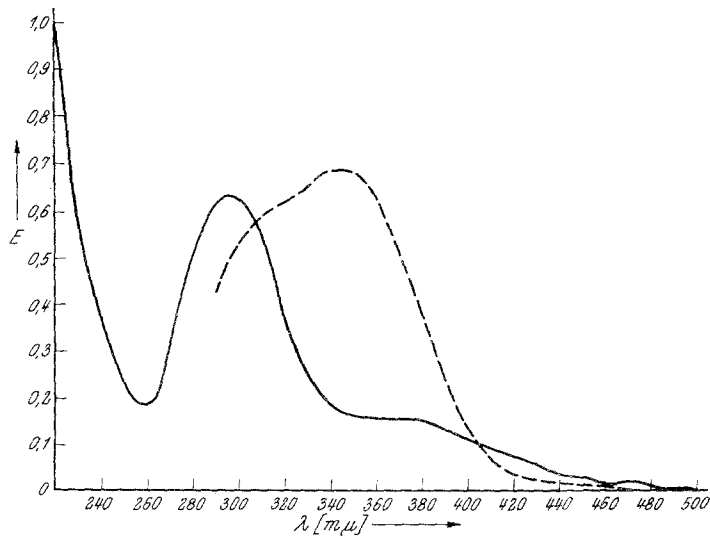


Abb. 2. Absorptionsspektren von 3-Nitrobrenzcatechin und 4-Nitrobrenzcatechin in wäßriger Lösung

—— 3-Nitrobrenzcatechin ($c = 0,10$ mmol; pH = 1 bis 5; $d = 10$ mm)

- - - - 4-Nitrobrenzcatechin ($c = 0,496$ mmol; pH = 1 bis 4,5; $d = 2$ mm)

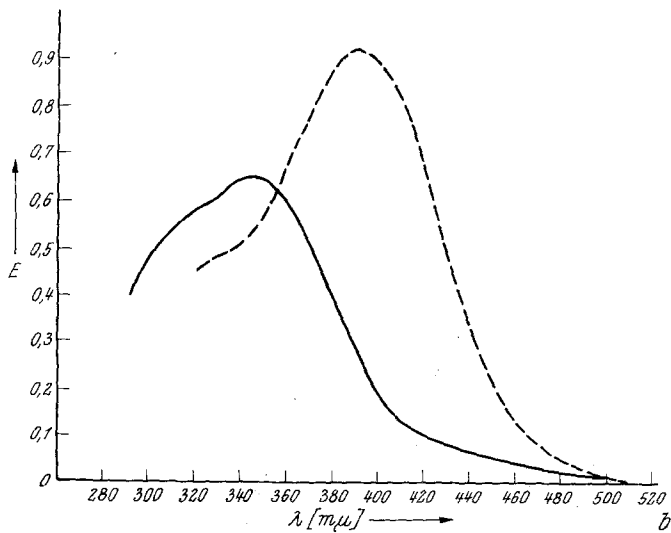
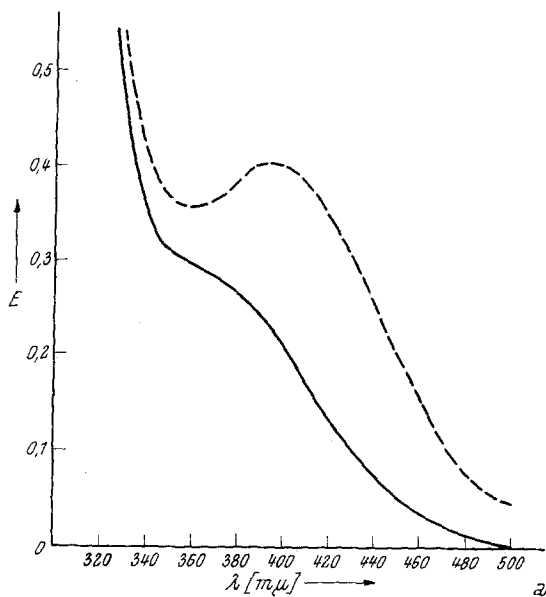


Abb. 3. a) Verschiebung des Absorptionsspektrums von 3-Nitrobenzocatechin in wäßriger Lösung durch Komplexbildung mit Germanium(IV) bei pH = 4,0

————— 3-Nitrobenzocatechin ($c = 0,77$ mmol; 0,05 m Acetatpuffer) } $d = 2$ mm
 - - - - - 12facher Überschuß an Ge

b) Verschiebung des Absorptionsspektrums von 4-Nitrobenzocatechin in wäßriger Lösung durch Komplexbildung mit Ge(IV) bei pH = 5,0

————— 4-Nitrobenzocatechin ($c = 0,496$ mmol; 0,05 m Acetatpuffer) } $d = 2$ mm
 - - - - - 10facher Überschuß an Ge

Abb. 3a bzw. 3b zeigt den längerwelligen Teil der Spektren in wäßriger Lösung bei pH = 4 bzw. 5 und die Verschiebung bei der Komplexbildung mit Germanium. Die beiden untersuchten Nitrobrenzcatechine verhalten sich sehr ähnlich; beachtenswert ist jedoch — besonders in Hinblick auf die analytische Verwendbarkeit — die wesentlich größere Überschußextinktion der 4-Nitrobrenzcatechingermaniumsäure.

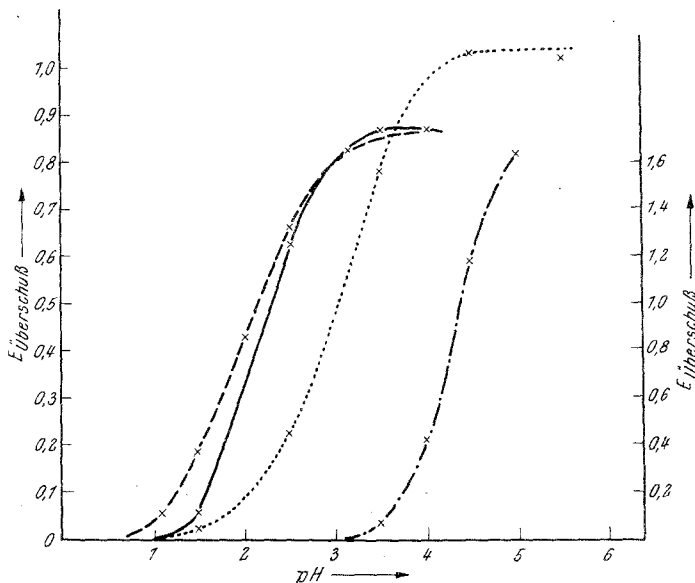


Abb. 4. Überschußextinktion in Abhängigkeit vom pH

- 3-Nitrobrenzcatechingermaniumsäure ($c_{3\text{-Nitrobr.}} = 3,8 \text{ mmol}$; $c_{\text{GeO}_2} = 0,97 \text{ mmol}$; 420 m μ)
 - - - 4-Nitrobrenzcatechingermaniumsäure ($c_{4\text{-Nitrobr.}} = 1,98 \text{ mmol}$; $c_{\text{GeO}_2} = 0,18 \text{ mmol}$; 400 m μ)
 Komplexverbindung von Ge(IV) mit 2,3-dihydroxynaphthalin-6-sulfonsaurem Na (rechte Ordinate) ($c_{\text{Naphthol}} = 2,0 \text{ mmol}$; $c_{\text{GeO}_2} = 0,49 \text{ mmol}$; 300 m μ)
 - · - · - Brenzcatechingermaniumsäure ($c_{\text{Brenzc.}} = 3,5 \text{ mmol}$; $c_{\text{GeO}_2} = 0,97 \text{ mmol}$; 290 m μ)
 Alle Messungen bis pH = 3,0 in 0,1 m Glykokoll-, ab pH = 3 in 0,1 bzw. 0,05 m Acetatpuffer; Schichtdicke $d = 2 \text{ mm}$

Da eine starke Abhängigkeit der Extinktion vom pH zu erwarten war, wurde als nächster Schritt der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Überschußextinktion untersucht. Zum Vergleich wurden analoge Messungen an den Komplexverbindungen mit Brenzcatechin und 2,3-dihydroxynaphthalin-6-sulfonsaurem Natrium durchgeführt.

Aus den in Abb. 4 dargestellten Ergebnissen geht hervor, daß in allen vier Fällen die Konzentration der optisch wirksamen Komponente mit steigendem pH zunimmt, woraus geschlossen werden kann, daß es sich um die dissoziierten Formen der komplexen Säuren handelt. Im Gegensatz hierzu war aus dem gerade umgekehrten polarographischen Ver-

halten abgeleitet worden, daß sich die undissoziierten komplexen Säuren leichter an der Hg-Tropfelektrode reduzieren lassen als ihre Ionen^{1, 2}.

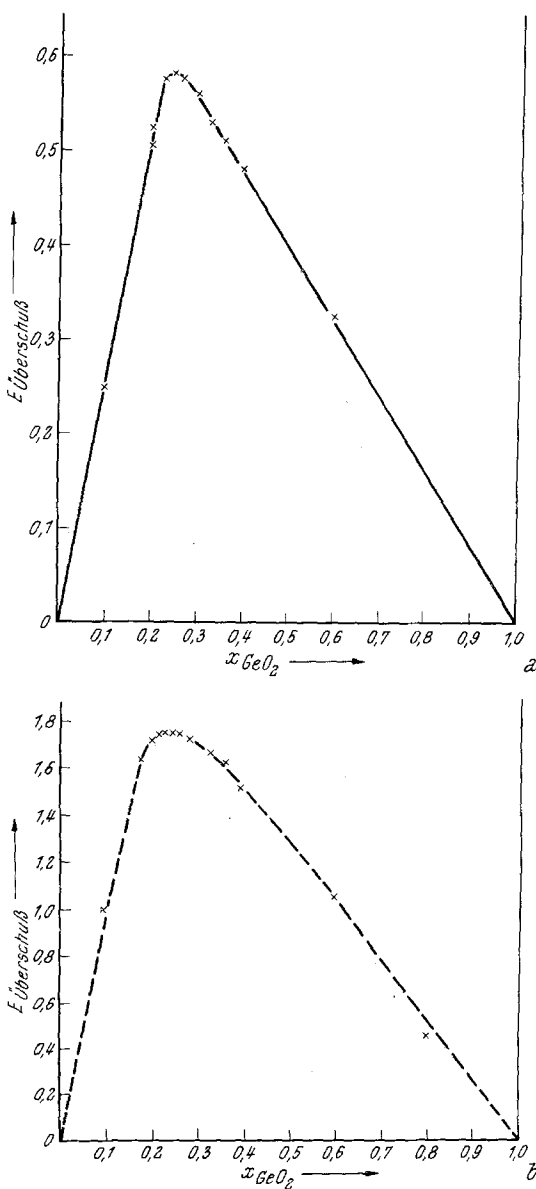


Abb. 5. Überschußextinktion in Abhängigkeit vom Molenbruch x_{GeO_2}

- a) 3-Nitrobenzocatechingermaniumsäure (pH = 4,6; Gesamtkonzentration: 2,45 mmol; 480 mμ; $d = 10$ mm)
 b) 4-Nitrobenzocatechingermaniumsäure (pH = 4,0; Gesamtkonzentration: 0,47 mmol; 400 mμ; $d = 10$ mm)

Aus Abb. 4 geht weiter hervor, daß die Säurestärke der Komplexverbindungen in Richtung 3-Nitrobrenzcatechin, 4-Nitrobrenzcatechin $\rightarrow$ 2,3-dihydroxynaphthalin-6-sulfonsaures Natrium $\rightarrow$ Brenzcatechin abnimmt.

Potentiometrisch wurde festgestellt, daß es sich in allen Fällen um 2basige Säuren handelt.

Zur Ermittlung der Komplexzusammensetzung in Lösung wurde die Methode der kontinuierlichen Variation⁷ angewandt. Abb. 5a bzw. 5b zeigt je eine der unter verschiedenen Bedingungen (pH, Wellenlänge, Gesamtkonzentration) aufgenommenen Kurven. Das Maximum liegt eindeutig bei einem Verhältnis 1 Ge : 3 Phenol.

Voraussetzung für eine Verwendung der Methode in der Analyse ist die Gültigkeit des *Lambert-Beerschen* Gesetzes. Dieses wurde zunächst an den wäßrigen Lösungen der beiden Nitrobrenzcatechine überprüft und bestätigt gefunden.

In Abb. 6a sind für zwei Wellenlängen die Überschußextinktionen von 3-Nitrobrenzcatechingermaniumsäure gegen die Ge-Konzentration aufgetragen. In der 1. Versuchsreihe (○) betrug das Verhältnis Ge : 3-Nitrobrenzcatechin für jeden Punkt 1:5. Es fällt auf, daß die Extinktionswerte für die kleinsten Ge-Konzentrationen etwas zu tief liegen. In der Annahme, daß die Dissoziation des Farbkomplexes die Ursache hierfür sein könnte, wurden die untersten Meßpunkte mit einem 20fachen Überschuß an 3-Nitrobrenzcatechin wiederholt. Die nunmehr gefundenen Werte (□) liegen auf der Geraden. Das *Lambert-Beersche* Gesetz wurde bis zu Konzentrationen von $1 \cdot 10^{-5}$ m überprüft und für gültig befunden.

Mit 4-Nitrobrenzcatechin, dessen Farbkomplex mit Germanium eine größere Überschußextinktion aufweist, kommt man bis zu Konzentrationen von $5 \cdot 10^{-6}$ m (s. Abb. 6b und 6c). Vermutlich lassen sich aber noch kleinere Konzentrationen bei Verwendung größerer Schichtdicken exakt ermitteln.

Die Extinktionen können unmittelbar nach dem Bereiten der Probelösungen gemessen werden und bleiben über einige Tage konstant.

In der Praxis wird man es meist mit der Analyse salzhaltiger Lösungen zu tun haben. Daher wurde als nächster Schritt der Einfluß der Salzkonzentration auf die Absorptionsspektren der komplexen Säuren untersucht. Wie man aus Abb. 7a bzw. 7b ersieht, wird zwar — besonders bei 3-Nitrobrenzcatechingermaniumsäure — durch ganz geringe Salzzusätze eine Farbvertiefung hervorgerufen; bei weiterem Salzzusatz bleiben die Überschußextinktionen aber annähernd konstant, ein Befund, der für die praktische Analyse von erheblicher Bedeutung ist.

⁷ P. Job, Ann. Chim. [11] 6, 97 (1936).

Ein weiterer Punkt, der ebenfalls für die analytische Anwendung wichtig ist und geprüft werden mußte, war der Einfluß der Temperatur

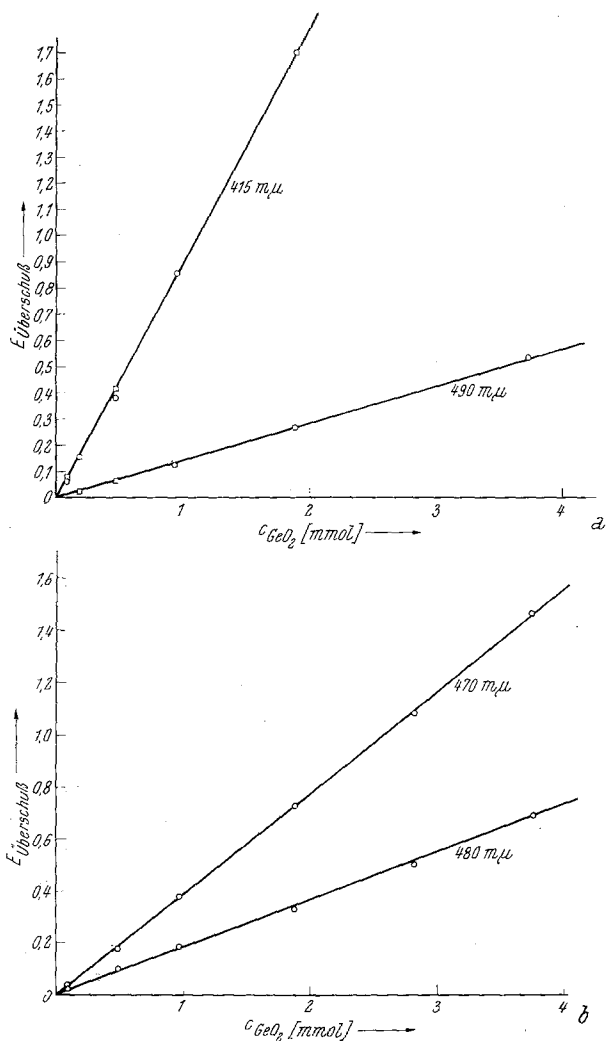


Abb. 6. Überschußextinktion in Abhängigkeit von der Ge-Konzentration

- a) 3-Nitrobenzocatechingermaniumsäure (pH = 4,0; 0,05 m Acetatpuffer; $d = 2$ mm)
 $\circ$ $c_{\text{Ge}}:c_{3\text{-Nitrobr.}} = 5:1$
 $\square$ $c_{\text{Ge}}:c_{3\text{-Nitrobr.}} = 20:1$
- b) 4-Nitrobenzocatechingermaniumsäure (pH = 4,0; 0,05 m Acetatpuffer; $d = 2$ mm)
 $\circ$ $c_{\text{Ge}}:c_{4\text{-Nitrobr.}} = 5:1$

auf die Absorptionsspektren der komplexen Säuren. Untersuchungen zwischen 15 und 30°C ergaben, daß sich die Werte für die Überschuß-

extinktionen in diesem Temperaturbereich nur ganz unbedeutend ändern.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß 3-Nitrobrenzcatechin und 4-Nitrobrenzcatechin mit 4wertigem Germanium in wäßriger Lösung 2basige komplexe Säuren der Zusammensetzung



bilden. Die dissoziierten Formen dieser komplexen Säuren weisen ein charakteristisches Absorptionsspektrum auf, das im pH-Bereich von 3

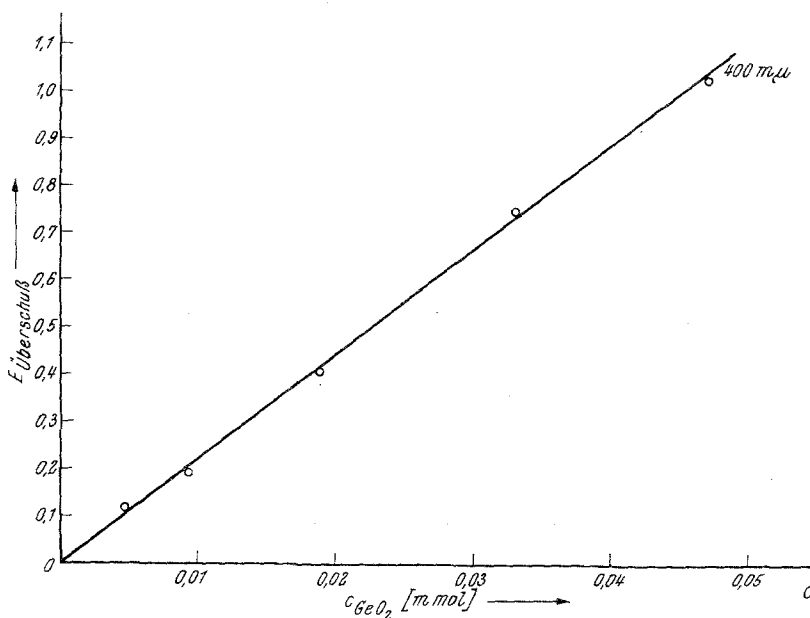


Abb. 6. Überschußextinktion in Abhängigkeit von der Ge-Konzentration

c) 4-Nitrobrenzcatechingermaniumsäure (pH = 4,0; 0,05 m Acetatpuffer; $d = 10$ mm)
 $c_{4\text{-Nitrobr.}} = 1,0$ mmol für alle Meßpunkte

bis 4,5 für die quantitative Analyse von Germanium herangezogen werden kann. Das *Lambert-Beersche* Gesetz ist schon bei geringem Überschuß an Komplexbildner im Konzentrationsbereich $5 \cdot 10^{-6}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$ m streng erfüllt. 3-Nitrobrenzcatechin wird man wegen seiner kleineren Extinktion mit Vorteil für größere Ge-Konzentrationen verwenden, 4-Nitrobrenzcatechin dagegen wegen der wesentlich größeren Überschußextinktion der komplexen Säure für kleinste Ge-Konzentrationen. Die Extinktionen lassen sich unmittelbar nach dem Zusammenmischen der Probelösungen messen und bleiben einige Tage unverändert. Sie sind weder von der Ionenstärke noch von der Temperatur merklich abhängig. Alle Schwierigkeiten der Phenylfluoronmethode³ (Stabilisator, um Farb-

komplex in Lösung zu halten; alkohol. Lösungen; Zeitabhängigkeit der Extinktion) fallen weg. Die vorgeschlagene Methode schließt eine Lücke

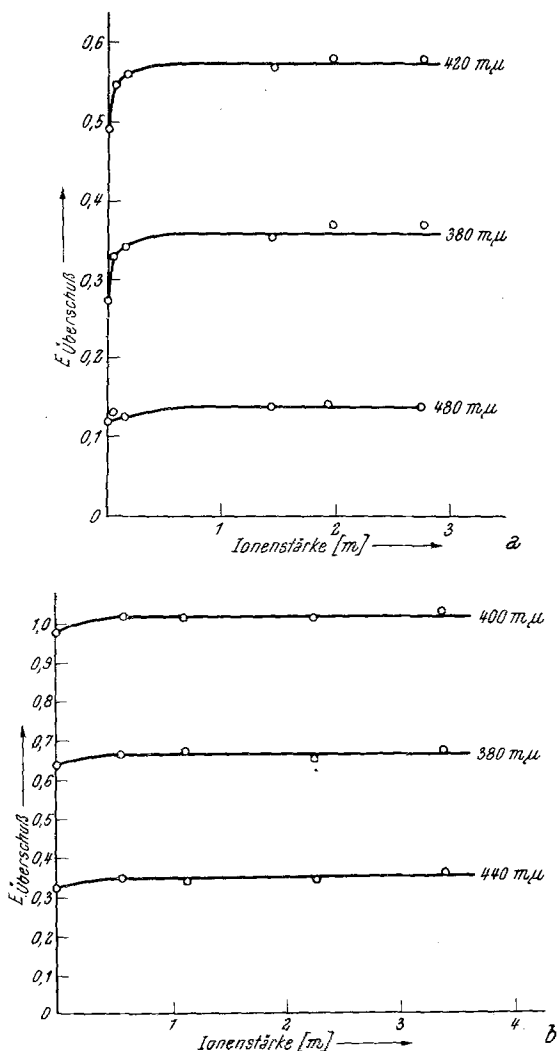


Abb. 7. Überschußextinktion in Abhängigkeit von der Ionenstärke

a) 3-Nitrobenzocatechingermaniumsäure (c_3 -Nitrobr. = 1,0 mmol; c_{GeO_2} = 0,122 mmol)

b) 4-Nitrobenzocatechingermaniumsäure (c_4 -Nitrobr. = 0,50 mmol; c_{GeO_2} = 0,0485 mmol)

Alle Messungen bei pH = 4,0; Schichtdicke d = 10 mm. Der Beitrag des Puffers (0,05 m Acetatpuffer) zur Ionenstärke wurde berücksichtigt. Als Salzzusatz wurde NaCl verwendet

in der Bestimmung von Germanium: Konzentrationen größer als $5 \cdot 10^{-3}$ m wird man durch potentiometrische Titration ermitteln. Auch hier er-

weist sich 4-Nitrobrenzcatechin wegen der größeren Stabilität der komplexen Säure geeigneter als Brenzcatechin⁸. Kleinste Ge-Konzentrationen lassen sich mit Phenylfluoron bestimmen.

In einer folgenden Arbeit werden wir über die Säurestärke und über die Stabilitätskonstanten der 3-Nitro- und 4-Nitrobrenzcatechingermaniumsäure berichten.

Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* sind wir für die Förderung, die er dieser Arbeit angedeihen ließ, sehr zu Dank verpflichtet.

⁸ *E. Wunderlich* und *E. Göhring*, Z. anal. Chem. **169**, 346 (1959).