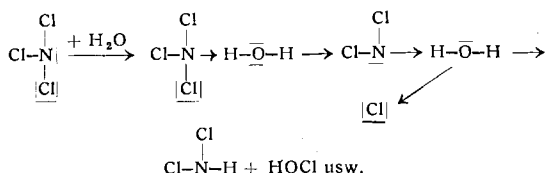
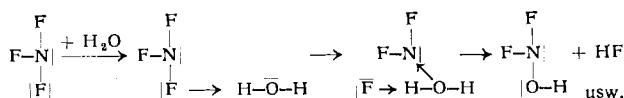


Die Elektronenaffinität des Fluors ist zu groß, als daß es als Kation auftreten könnte. Der prinzipielle Unterschied zwischen Fluor und Chlor geht schon aus dem Verlauf der Hydrolyse der entsprechenden Stickstoffhalogenide hervor. Das Stickstofftrichlorid hydrolysiert zu Ammoniak und unterchloriger Säure.



Das Stickstofftrifluorid hingegen liefert bei der Hydrolyse Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure:



Aus den Formulierungen ergibt sich, daß in beiden Fällen zunächst eine Wasseranlagerung über eine Wasserstoff-Brücke anzunehmen ist. Dann löst sich das Chlor vom Stickstoff als Kation, d. h. es läßt die beiden Bindungselektronen am Stickstoff zurück. Das Fluor aber nimmt die Bindungselektronen zum Stickstoff bei der Ablösung mit.

Literatur:

Eistert: Chemismus u. Konstitution, Band 1. Stuttgart 1948;
Tautomerie und Mesomerie, Stuttgart 1938. — *Hückel*: Theoret.
Grundlagen d. organ. Chemie, Leipzig 1943 u. 1948. — *Heneka*:
Chemie d. β -Dicarbonyl-Verbindungen, Springer-Verlag Berlin-
Göttingen-Heidelberg. — Neuere Methoden der präparativen org.
Chem., Verlag Chemie, Berlin (Weinheim) 1943.

Eingeg. 12. Januar 1952 [A 431]

Ein besonders schnelles Ersatzverfahren für den linearen Ausgleich bei sehr zahlreichen Wertepaaren unterschiedlicher Zuverlässigkeit

Ausgleichung nach der kleinsten Summe der Absolutfehler

Von Dr. ARNULF SIPPEL, Freiburg i. Breisgau
Forschungslaboratorium der Deutschen Rhodiacefa A.-G.

Bei Messungen durch Hilfspersonal etwa, wie sie in der Industrie nicht vermeidbar sind, können sich in Meßreihen große Fehler („Ausreißer“) einschleichen. Bei Anwendung der Gaußschen Methode beeinflussen sie das Ergebnis sehr stark, da sie mit der zweiten Potenz darin eingehen. Es wird ein den Verhältnissen der Praxis entgegenkommendes rasches Ausgleichsverfahren nach der kleinsten Summe der Absolutfehler angegeben, welches mit einem neuen Gerät auch rein mechanisch als Ersatzverfahren ausgeübt werden kann.

Das *Gaußsche* Verfahren der Ausgleichung nach der Methode der kleinsten Summe der Fehlerquadrate ist das eigentliche „Ausgleichs“-Verfahren, d. h. die Ausgleichskurve wird so gewählt, daß die Fehler sich möglichst gleichmäßig auf die Meßpunkte verteilen. Dies setzt allerdings eine gleich große Zuverlässigkeit sämtlicher Meßdaten voraus, die bei technischen Serienmessungen nicht mehr ohne weiteres angenommen werden darf. Gerade für solche Fälle, wo also zugleich das *Gaußsche* Verfahren wegen der sehr großen Anzahl von Meßdaten zu zeitraubend wird, wird ein neues Verfahren als Ersatzverfahren vorgeschlagen. Es gibt bekanntlich keine speziellen mathematischen Geräte, um die *Gaußsche* Ausgleichsrechnung zu mechanisieren.

Es sei hier nur der einfachste Fall behandelt, nämlich die Ausgleichung nach einer ganzen rationalen Funktion ersten Grades, also das Auffinden der Ausgleichsgeraden, und zwar für eine gerade Anzahl von Wertepaaren. Man wird ja bestrebt sein, wo immer es möglich ist, eine solche Art der Darstellung bzw. solche Funktionen der fraglichen Variablen zu wählen, daß sich ein linearer Zusammenhang ergibt.

Man gelangt nun auf sehr viel einfachere und zeitsparende Weise zu einem in vielen Fällen ebenso brauchbaren Ergebnis, wenn man nach dem Prinzip der kleinsten Summe der absoluten Fehler ausgleicht. Das neue Verfahren läuft — um es kurz und anschaulich zu charakterisieren — darauf hinaus, daß unter den vorliegenden

Meßpunkten bzw. Wertepaaren zwei geeignete ausgewählt werden, durch welche die „Ausgleichs“-gerade gelegt wird. Die so ermittelte Gerade weicht um so weniger von der nach der *Gaußschen* Methode ermittelten Ausgleichsgeraden ab, je weniger sich die positiven Fehler nach Anzahl und Größe von den negativen Fehlern unterscheiden. Dies wird sehr häufig der Fall sein, wenn eine sehr große Anzahl von Wertepaaren vorliegt. Es wird aber das neue Ersatzverfahren ausdrücklich für solche Fälle empfohlen, in denen nicht alle Meßergebnisse gleich zuverlässig sind (infolge Verwendung von Hilfspersonal), ohne daß man von vornherein entscheiden könnte, welche Meßergebnisse wenig zuverlässig sind. In solchen Fällen gibt auch das *Gaußsche* Verfahren keine restlos befriedigende Lösung. Dies wird in Bild 1 an einem absichtlich recht klar bzw. extrem gewählten Beispiel gezeigt.

Die Kreise stellen die gemessenen Wertepaare (y, x) dar, die gestrichelte Gerade ist die *Gaußsche* Ausgleichsgerade, die durchgezogene Gerade die Ausgleichsgerade nach dem Prinzip der kleinsten Summe der absoluten Fehler. In einem Falle wie dem vorliegenden wird zwar der Fachmann ohne weiteres den Schluß ziehen, daß das Wertepaar bei $x = 1$ auf Meßfehlern beruht und nicht für das *Gaußsche* Ausgleichsverfahren brauchbar ist. Es kommt auch dem Verfasser nicht etwa darauf an, durch das etwas ausgefallene Beispiel das *Gaußsche* Verfahren in Mißkredit zu bringen. Es soll nur gezeigt werden, daß gerade bei Anwendung der *Gaußschen* Methode selten vorkommende,

aber große Fehler infolge des Eingehens ihrer zweiten Potenz in das Ergebnis dieses sehr stark beeinflussen bzw. fälschen würden. Die *Gaußsche* Ausgleichsgerade weicht daher erheblich von dem Verlauf ab, den man entsprechend der Lage der Meßpunkte für $x = 2, x = 3, x = 4, x = 6, x = 7$ und $x = 8$ erwarten sollte.

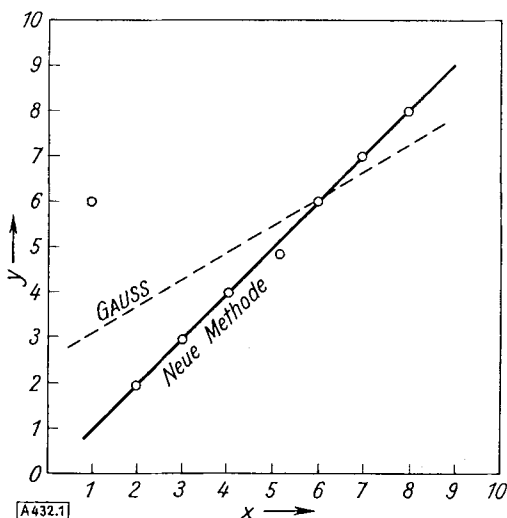


Bild 1
Vergleich der *Gaußschen* und der neuen Methode bei Wertepaaren unterschiedlicher Zuverlässigkeit

Um die Ausgleichsgerade nach dem Prinzip der kleinsten Summe der absoluten Fehler aufzufinden, bedient man sich der vom Verfasser abgeleiteten Ungleichung¹⁾:

$$(1) \quad |x_i - x_k| > |v_1 x_1 + v_2 x_2 + v_3 x_3 + \dots + v_{n-1} x_{n-1} + v_n x_n|$$

Es besteht die Bedingung

$$(2) \quad \sum v = 0$$

Dabei bedeuten $x_1, x_2, \dots, x_k, \dots, x_{n-1}, x_n$ die Werte der unabhängigen Variablen und $v_1, v_2, \dots, v_k, \dots, v_{n-1}, v_n$ das Vorzeichen des zugehörigen Fehlers in y ; v kann also nur die Werte $+1, -1$ oder allenfalls auch 0 annehmen. Die Einfassung zwischen zwei senkrechte Striche bedeutet wie üblich, daß der absolute Betrag zu nehmen ist. Es kommen also in dieser Ungleichung nur die x -Werte, dagegen keine y -Werte vor. Letztere wirken sich nur durch ihren Einfluß auf das Vorzeichen v aus.

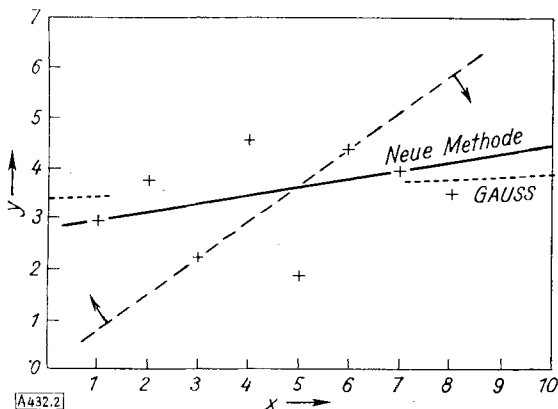


Bild 2
Die Ausführung der neuen Methode (anderes Beispiel als bei Bild 1)

¹⁾ Nach einer freundlichen Privatmitteilung von Herrn Prof. Dr. H. Görtler, Freiburg, liegt eine allgem. Lösung des Problems durch die Arbeiten von Tschebyscheff schon seit einigen Jahren vor. Sie scheint indes in die Praxis keinen Eingang gefunden zu haben.

Im allgemeinen wird die Ausgleichsgerade des neuen Verfahrens, was hier nicht näher untersucht werden soll, durch zwei der Meßpunkte (ohne Fehler) hindurchgehen; sie wird also durch diese festgelegt; deren x -Werte sind x_k und x_l ; es handelt sich nun darum, diese beiden bzw. die zugehörigen beiden Meßpunkte aufzufinden.

Dies ist mit Hilfe eines y, x -Diagramms sehr leicht möglich, wie in Bild 2 an einem weiteren Beispiel gezeigt wird.

Man verschiebt über dem Bild 2 eine durchsichtige Folie, auf welcher eine Gerade eingezeichnet ist (z. B. ein Lineal oder einen Winkelhaken aus Plexiglas), und zwar sorgt man dafür, daß oberhalb und unterhalb der Folie gleichviele Meßpunkte sich befinden (wegen Gleichung (2)).

Dabei richtet man es so ein, daß zwei Meßpunkte, welche voneinander möglichst weit entfernt sind, auf der Geraden selbst liegen. Nun prüft man, ob die Ungleichung (1) erfüllt ist.

Beispiel:

Die Folie liege auf Bild 2 so, daß die Gerade durch die Punkte bei

$x = 3$ und $x = 6$ geht (gestrichelte Gerade). Daher ist $x_k = 3$; $x_l = 6$ und die Ungleichung würde die Form annehmen $|6 - 3| > |1 + 2 + 4 - 5 - 7 - 8|$

oder

$$3 > 13$$

Die Ungleichung kann also auf diese Weise nicht erfüllt werden. Da die zwischen den senkrechten Strichen stehende rechte Seite der Ungleichung negativ ist, muß die Gerade im Uhrzeigersinn gedreht werden. Wir gelangen so zu der durchgezeichneten Geraden, für welche nunmehr die Ungleichung (1) erfüllt ist:

$$|7 - 1| > |1 + 2 - 3 + 4 - 5 + 6 - 8|$$

oder

$$6 > 4.$$

Die praktische Anwendung

Die Möglichkeiten der praktischen Anwendung sind zahlreich. Man ist ja im allgemeinen bestrebt, auch nicht-lineare Zusammenhänge durch Benutzung geeigneter Funktionen der Variablen womöglich graphisch so darzustellen, daß lineare Abhängigkeit zwischen den zusammengehörigen Werten der Ordinaten sich ergibt.

Solange es sich um wenige Wertepaare handelt, wird man das *Gaußsche* Verfahren benutzen. Insbesondere solange auch die der *Gaußschen* Methode zugrunde liegende Voraussetzung erfüllt ist, daß der wahrscheinliche Fehler für jede Messung der Abhängigen gleich groß ist. Dies wird also etwa zutreffen, wenn ein Physiker seine Messungen selbst ausführt. Diese Voraussetzung trifft aber bei den heutigen industriellen Laboratorien für Materialprüfung nicht mehr allgemein zu. Vielmehr wird die Mehrzahl der Messungen von Hilfspersonal ausgeführt, welches nicht immer zu beurteilen vermag, wann Messungen nicht mehr einwandfrei sind. So sind z. B. bei der Textilfadenprüfung Reißfestigkeitsmessungen nicht mehr zulässig, wenn der Fadenbruch zu nahe der Einklemmstelle eintritt. Man kann dem Personal diesbezüglich nur allgemeine Verhaltensrichtlinien geben und hat damit zu rechnen, daß trotzdem unter den zahlreichen Messungen, die täglich gemacht werden, eine Anzahl sog. „Ausreißer“ sich befinden, die, nach dem *Gaußschen* Verfahren mit ausgewertet, das Resultat erheblich beeinträchtigen können. Hierzu kommt, daß manche Meßmethoden, wie z. B. die Prüfung der Knickbeständigkeit, Falz- und Reibbeständigkeit von Fasern häufig Werte liefern, die um Zehnerpotenzen streuen. Wird dagegen nach der Methode der kleinsten Absolutfehlersumme verfahren, so wird der Einfluß solcher „Ausreißer“ ebenso eingeschränkt, wie dies bei der Benutzung des sog. Medianwertes an Stelle des arithmetischen Mittels der Fall ist.

Es wäre allerdings irrig, wenn man die beiden Meßpunkte, welche auf der nach der Methode der kleinsten Absolutsumme ermittelten Geraden liegen, als fehlerfrei oder als weniger fehlerbehaftet ansehen wollte als die meisten anderen Meßpunkte. Im *Gaußschen* Sinne ist das neue Verfahren kein eigentliches Fehlerausgleichsverfahren, sondern es ist ein durch die Erfordernisse der Praxis bedingtes Ersatzverfahren.

Der Verfasser hat es mehrfach erlebt, daß Kollegen mit guten mathematischen Kenntnissen, die ein überaus reichliches Material von Meßdaten vorliegen hatten, das zur Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen den Variablen berechnete, sich nicht entschließen konnten, dieses nach *Gauß* auszuwerten, und zwar einerseits wegen des erforderlichen enormen Zeitaufwandes, andererseits wegen der Gefahr von Rechenfehlern bei solchen zeitraubenden Rechnungen. Dieser Standpunkt erscheint angesichts der Vielzahl und der Dringlichkeit der industriellen Probleme durchaus begreiflich. Praktisch wird meist so ver-

fahren, daß man auf gut Glück eine Gerade durch die vorhandene Schar von Meßpunkten legt, wobei man danach strebt, daß „oben“ und „unten“ gleich viele Punkte liegen. Ein solches Verfahren ist natürlich weit unbefriedigender als das vom Verfasser vorgeschlagene, welches überdies bis zu etwa 20 Meßpunkten in wenigen Minuten, also weit rascher als das *Gaußsche* Verfahren auszuführen ist. Bei noch größeren Anzahlen von Wertepaaren wird auch die einfache Anwendung der Methode der kleinsten Absolutsumme etwas zeitraubend. Für solche Fälle (und zwar für gerade Anzahlen von Wertepaaren und gleichabständige Werte der Unabhängigen) hat der Verfasser ein Gerät zum Patent angemeldet, welches eine rein mechanische Ausführung der Methode der kleinsten Summe der absoluten Fehler erlaubt. Ein solches Gerät dürfte nicht nur für die Materialprüfung, sondern auch für die Wetterforschung, Wirtschaftsforschung und Statistik von Nutzen sein.

Eingeg. am 21. April 1952 [A 432]

Zuschriften

Über die Reaktion des Kobaltcarbonyls mit verschiedenartigen Basen

Von Prof. Dr. W. HIEBER, Dipl.-Chem. W. ABECK und
Dipl.-Chem. J. SEDLMEIER

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule München

Die Reaktionen von Metallecarbonylen mit Basen bilden seit ihrer Aufdeckung immer wieder den Gegenstand eingehender Untersuchungen¹⁾. Als Ursache des Reaktionseintritts erweist sich die große Bildungstendenz der edelgaskonfigurierten Carbonylat-Anionen. Besonders ausgezeichnet erscheint in dieser Hinsicht das Tetrakohlenoxyd-kobalt(-I)-Ion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$. Die nachfolgend mitgeteilten Befunde machen es notwendig, zwei Gruppen von „Basenreaktionen“ zu unterscheiden:

I. Reaktionen mit ungeladenen N- oder O-Basen (z. B. Aminen, Alkoholen),

II. Reaktionen mit OH^- -Ionen (eigentliche Basenreaktion).

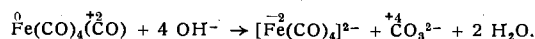
Zur ersten Gruppe gehört die schon früher²⁾ gefundene Reaktion von dimerem Kobalttetracarbonyl mit Ammoniak in wäßrigem Medium:



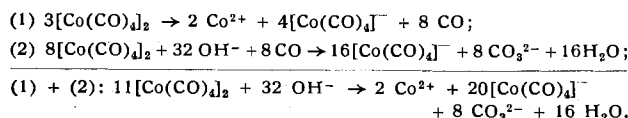
Hierbei entstehen gemäß $3 \text{Co}^0 \rightarrow \text{Co}^{+2} + 2 \text{Co}^{-1}$ pro 1 Mol dimerem Kobalttetracarbonyl 1,33 g-Ion Carbonylat $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ und 0,67 g-Ion (komplexes) Co^{2+} . Nach Untersuchungen, bei denen das gebildete Carbonylat-Anion quantitativ im Reaktionsmedium festgestellt wird, verläuft auch die Reaktion mit Äthylendiamin in wäßriger Phase analog obiger Gleichung; bei Ausschluß von Wasser treten auch Zwischenstufen mit CO-haltigen komplexen Kobalt-Kationen auf. Mit Alkohol-Wasser-Gemischen reagiert $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ ebenfalls unter Bildung von 1,33 g-Ion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ / $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, wobei die dem entstandenen Co^{2+} entsprechende Menge CO entbunden wird.

Für die zweite Reaktionsgruppe ist die Bildung von Carbonat im alkalischen Reaktionsmedium allgemein charakteristisch; sie wird durch die besonders leichte Oxydierbarkeit des koordinativ gebundenen Kohlenoxyds verursacht³⁾. Das klassische Beispiel hierfür ist die Umsetzung von Eisenpentacarbonyl mit starken Laugen, deren idealer Verlauf sich daraus erklärt, daß das bei der Bildung von $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ frei werdende Mol CO gerade

das der Carbonylat-Bildung entsprechende Reduktionsäquivalent besitzt:



Beim dimeren Kobaltcarbonyl muß infolgedessen die Reaktion einen komplizierteren Verlauf nehmen, da die CO-Koordination im Carbonyl und im Carbonylat-Anion dieselbe ist. Bemerkenswerterweise geschieht dies durch Verknüpfung der beiden hier unterschiedenen Reaktionsgruppen. Bei Einwirkung alkoholischer Lauge auf das Carbonyl⁴⁾ bilden sich nämlich pro Mol dimeren Tetracarbonyls bis zu 1,8 g-Ion Carbonylat $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$. Dieser Befund steht in bester Übereinstimmung mit der Reaktionsfolge (Bruttogleichungen):



Teilgleichung (1) entspricht dem Reaktionstyp I, während der Vorgang (2) zur Reaktionsgruppe II gehört. Die Gesamtgleichung läßt eine Abhängigkeit der Carbonylat-Bildung von der Hydroxylionen-Konzentration des Reaktionsmediums voraussehen. Tatsächlich ergab die quantitative Verfolgung der Reaktion das erwartete Absinken der Carbonylat-Bildung mit zunehmender Verdünnung der verwendeten Lauge:

Konz. d. alkohol. KOH	4-n	1-n	1/2-n	1/10-n
$[\text{Co}(\text{CO})_4]^- / [\text{Co}(\text{CO})_4]_2$	1,80	1,77	1,77	1,72
$\text{Co}^{2+} / [\text{Co}(\text{CO})_4]_2$	0,20	0,22	0,23	0,28

Wenn auch über den Mechanismus der Reaktion noch keine näheren Aussagen gemacht werden können, so bedeutet doch die Deutung der neuen Versuchsergebnisse eine wesentliche Vertiefung der früheren Auffassung der Basenreaktion des Kobalttetracarbonyls²⁾. Zudem zeigt der Umfang der Carbonylat-Bildung, der dem maximal möglichen Ausmaß tatsächlich entspricht, die ganz erhebliche Bildungstendenz dieses Tetrakohlenoxyd-Anions, die es vor allen anderen denkbaren Reaktionsprodukten auszeichnet.

Die Arbeiten werden unter den dargelegten Gesichtspunkten, deren Weiterentwicklung naheliegt, fortgesetzt; eine ausführliche Veröffentlichung folgt in Bälde.

Eingeg. am 5. August 1952 [Z 43]

¹⁾ Vgl. W. Hieber, R. Nast u. J. Sedlmeier, diese Ztschr. 64, 465 [1952] und die dort zit. Lit.

²⁾ W. Hieber u. H. Schulten, Z. anorg. allg. Chem. 232, 18, 20 [1937].

³⁾ W. Hieber u. F. Leuter, Naturwiss. 19, 360 [1931]; Z. anorg. allg. Chem. 204, 145 [1932]; W. Hieber, Z. Elektrochem. 40, 158 [1934].

⁴⁾ Vgl. hierzu „Die Basenreaktion des Chromhexacarbonyls“, W. Hieber u. W. Abeck, Z. Naturforsch. 7b, 320 [1952].