

Zur Polymerisation der Germaniumsäure, 2. Mitt.*, **:

Ermittlung der Komplexzusammensetzungen und
Berechnung der zugehörigen Stabilitätskonstanten auf
Grund graphischer Ausgleichsverfahren***

Von

J. Haas, N. Konopik, F. Mark und A. Neckel

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 30. April 1964)

Auf Grund der in der 1. Mitt. erhaltenen Meßdaten werden mit Hilfe graphischer Ausgleichsverfahren Näherungswerte für die Stabilitätskonstanten ermittelt.

Einleitung

Die in der 1. Mitt. erhaltenen Werte für \bar{p} , \bar{q} , \bar{p}_{Poly} und \bar{q}_{Poly} schränken die große Mannigfaltigkeit der Komplexkombinationen ein. Um zu entscheiden, welche der als möglich angesehenen Kombinationen die experimentellen Meßwerte am besten wiedergibt, werden rechnerische Ausgleichsverfahren herangezogen. Diese Methoden erfordern jedoch die Kenntnis von Näherungswerten für die Stabilitätskonstanten, die auf graphischem Wege, z. B. nach der Methode der normalisierten $\log B_0 (\log a)_Z$ -Kurven, erhalten werden können.

* Herrn Prof. Dr. E. Hayek zum 60. Geburtstag gewidmet.

** Auszugsweise vorgetragen auf dem Chemikertreffen Schweiz-Österreich am 4. Oktober 1963 in Innsbruck. Vgl. Österr. Chemiker-Ztg. **64**, 294 (1963).

*** Siehe auch die vorangehende 1. Mitt. Hinweise auf Gleichungen bzw. Abb. der 1. Mitt. sind hier mit I bezeichnet, solche auf die folgende 3. Mitt. mit III.

Methode der normalisierten $\log B_0 (\log a)_Z$ -Kurven

Bei diesem von *L. G. Sillén*¹ vorgeschlagenen graphischen Verfahren werden die experimentellen $\log B_0 (\log a)_Z$ -Kurven mit berechneten, sogenannten normalisierten, $\log B_{0n} (\log u)_Z$ -Kurven verglichen. Durch gegenseitiges Verschieben entlang der Koordinatenachsen versucht man, diese beiden Darstellungen zur Deckung zu bringen. Ist dies geschehen, so lassen sich die Stabilitätskonstanten aus den Koordinatenabschnitten berechnen. Diese Methode möge an einem einfachen Beispiel skizziert werden: In der Lösung liegen nur die Komplexe AB und $A_P B_Q$ vor. Die Gleichungen (I, 4) und (I, 5) vereinfachen sich dann zu

$$B_0 = b + ab \beta_{11} + Q a^P b^Q \beta_{PQ} \quad (1)$$

und

$$B_0 Z = ab \beta_{11} + P a^P b^Q \beta_{PQ}. \quad (2)$$

Diese beiden Gleichungen können, indem man

$$u = \beta_{11} a \quad v = b \left(\frac{\beta_{PQ}}{\beta_{11}^P} \right)^{\frac{1}{Q-1}} \quad (3)$$

und

$$B_{0n} = B_0 \left(\frac{\beta_{PQ}}{\beta_{11}^P} \right)^{\frac{1}{Q-1}} \quad (4)$$

setzt, in die normalisierten Formen

$$B_{0n} = v + uv + Q u^P v^Q \quad (5)$$

und

$$B_{0n} Z = uv + P u^P v^Q \quad (6)$$

übergeführt werden, in denen die Konstanten β_{11} und β_{PQ} nicht mehr explizit aufscheinen.

Eliminiert man aus (5) und (6) $u^P v^Q$, drückt v durch die verbleibenden Größen aus, setzt den erhaltenen Ausdruck für v in (5) oder (6) ein und löst nun nach B_0 auf, so erhält man nach Logarithmieren:

$$(Q-1) \log B_{0n} = \log [Z + u(Z-1)] + (Q-1) \log [P + u(P-Q)] - Q \log (P-QZ) - P \log u. \quad (7)$$

Man konstruiert nun für eine Reihe von jeweils konstant gehaltenen Werten für Z nach (7) die $\log B_{0n} (\log u)_Z$ -Kurven. Für dieselben Werte von Z trägt man die experimentellen Daten $\log B_0 (\log a)_Z$ — das sind horizontale Schnitte in Abb. I, 4 und I, 5 — in der gleichen Maßstabeinheit auf. Nun verschiebt man die beiden Darstellungen so lange parallel zu den Koordinatenachsen gegeneinander, bis die beiden Kurvenscharen

¹ L. G. Sillén, Acta Chem. Scand. **10**, 186, 803 (1956).

weitestgehend zur Deckung kommen, bis also die normalisierten Kurven mit den experimentellen möglichst gut übereinstimmen. Es sei nun der Nullpunkt der $\log a$ -Achse gegenüber dem der $\log u$ -Achse um den Betrag X und der Nullpunkt der $\log B_0$ -Achse gegenüber dem der $\log B_{0n}$ -Achse um den Betrag Y verschoben. Dann gilt nach (3)

$$\log \beta_{11} = X \quad \text{und} \quad \frac{1}{Q-1} \log \frac{\beta_{PQ}}{\beta_{11}^P} = Y. \quad (8)$$

Mit Hilfe von (8) können nun die Stabilitätskonstanten β_{11} und β_{PQ} erhalten werden.

Liegen mehr als zwei Komplexe vor, so läßt sich v aus (5) und (6) nur dann eliminieren, wenn v in nur zwei verschiedenen Potenzen kommt. Wir betrachten nun den Fall, daß in der Lösung folgende Komplexe AB , A_2B , A_LB_Q und A_PB_Q vorliegen. Die Gesamtkonzentrationen an Ge und OH^- sind dann gegeben durch:

$$B_0 = b + ab\beta_{11} + a^2b\beta_{21} + Q a^L b^Q \beta_{LQ} + Q a^P b^Q \beta_{PQ} \quad (9)$$

$$B_0 Z = ab\beta_{11} + 2a^2b\beta_{21} + L a^L b^Q \beta_{LQ} + P a^P b^Q \beta_{PQ}. \quad (10)$$

(9) und (10) werden zu folgenden Gleichungen normalisiert:

$$B_{0n} = v + uv + u^2v\gamma + Q u^L v^Q \vartheta + Q u^P v^Q \quad (11)$$

$$B_{0n} Z = uv + 2u^2v\gamma + L u^L v^Q \vartheta + P u^P v^Q, \quad (12)$$

wobei für

$$u = \beta_{11}a \quad v = b \left(\frac{\beta_{PQ}}{\beta_{11}^P} \right)^{\frac{1}{Q-1}} \\ \gamma = \frac{\beta_{21}}{\beta_{11}^2} \quad B_{0n} = B_0 \left(\frac{\beta_{PQ}}{\beta_{11}^P} \right)^{\frac{1}{Q-1}} \quad \vartheta = \frac{\beta_{LQ} \beta_{11}^{P-L}}{\beta_{PQ}} \quad (13)$$

zu setzen ist.

v liegt in (11) und (12) nur in der ersten und Q ten Potenz vor und läßt sich daher eliminieren. Man erhält in logarithmierter Form

$$(Q-1) \log B_{0n} = \log [Z + u(Z-1) + u^2(Z-2)] + (Q-1) \log s - Q \log [\vartheta(L-ZQ) + u^{P-L}(P-ZQ)] - L \log u, \quad (14)$$

wobei

$$s = \vartheta [L + u(L-Q) + u^2\gamma(L-2Q)] + \gamma u^{P-L+2}(P-2Q) + u^{P-L}[P + u(P-Q)] \quad (15)$$

bedeutet.

Aus dieser für die angeschriebenen 4 Komplexe (Parameter) abgeleiteten Gleichung läßt sich jede gewünschte, niederparametrische Form herleiten. Tritt beispielsweise A_2B nicht auf, so ist γ gleich Null zu setzen; ist kein Komplex der Zusammensetzung A_LB_Q vorhanden, so muß $L = \vartheta = 0$ gewählt werden. Für $L = \gamma = \vartheta = 0$ erhält man Gl. (7).

Im 4parametrischen Fall hat man jedoch auch die Werte für γ und ϑ zu variieren, um eine optimale Übereinstimmung zwischen normalisierten und experimentellen $\log B_0$ ($\log a$)_Z-Kurven zu erzielen. Aus den graphisch ermittelten Werten von X und Y und den für γ und ϑ vorgegebenen erhält man die Stabilitätskonstanten nach folgenden Beziehungen:

$$\begin{aligned}\log \beta_{11} &= X & \log \beta_{21} &= \log \gamma + 2X \\ \log \beta_{PQ} &= (Q - 1) Y + PX & \log \beta_{LQ} &= \log \vartheta + (Q - 1) Y + LX.\end{aligned}\quad (16)$$

Im folgenden soll auch noch jener allgemeine 4parametrische Fall betrachtet werden, bei dem v in drei verschiedenen Potenzen auftritt und daher nicht mehr in einfacher Weise explizit dargestellt werden kann. In Lösung seien die Komplexe der Zusammensetzung AB , A_2B , A_LB_T und $A_P B_Q$ vorhanden. Die Gesamtkonzentrationen an Ge und OH⁻ sind dann gegeben durch:

$$B_0 = b + ab\beta_{11} + a^2b\beta_{21} + T a^{LbT}\beta_{LT} + Q a^P b^Q \beta_{PQ} \quad (17)$$

$$B_0Z = ab\beta_{11} + 2a^2b\beta_{21} + L a^{LbT}\beta_{LT} + P a^P b^Q \beta_{PQ}. \quad (18)$$

In normalisierte Form übergeführt lauten sie:

$$B_{0n} = v + uv + u^2v\gamma + T u^{LbT}\vartheta + Q u^P v^Q \quad (19)$$

$$B_{0n}Z = uv + 2u^2v\gamma + L u^{LbT}\vartheta + P u^P v^Q, \quad (20)$$

wobei

$$\begin{aligned}u &= \beta_{11}a & v &= b \left(\frac{\beta_{PQ}}{\beta_{11}^P} \right)^{\frac{1}{Q-1}} & \gamma &= \frac{\beta_{21}}{\beta_{11}^2} \\ B_{0n} &= B_0 \left(\frac{\beta_{PQ}}{\beta_{11}^P} \right)^{\frac{1}{Q-1}} & \vartheta &= \frac{\beta_{LT}}{\beta_{PQ}^{\frac{T-1}{Q-1}} \beta_{11}^{\frac{L-P}{Q-1}}} \end{aligned} \quad (21)$$

zu setzen ist.

Dividiert man Gl. (20) durch Gl. (19), so läßt sich folgende Iterationsformel für v herleiten:

$$\begin{aligned}v^{Q-1} \{u^P(ZQ - P)\} + v^{T-1} \{u^L \vartheta (TZ - L)\} + \\ + [Z + u(Z - 1) + u^2 \gamma (Z - 2)] = 0.\end{aligned} \quad (22)$$

Um die Wurzel dieser Gleichung aufzusuchen, kann man sich des Newton-Raphson-Verfahrens (Vgl. H. Margenau und G. M. Murphy, Mathematics of Physics and Chemistry, D. Van Nostrand Comp.,

1956) bedienen. Man gibt einen Näherungswert für $v = v^{(0)}$ vor und berechnet, wie bei der Bestimmung der Konzentrationen der freien Germaniumsäure b beschrieben wird (s. 3. Mitt.²), einen verbesserten Wert für v . Die Iteration ist bis zur gewünschten Genauigkeit von v fortzusetzen.

Um eine raschere Konvergenz zu erreichen, kann man nach dem 3. Iterationsschritt die Konvergenzverbesserung nach *J. H. Wegstein*³ benutzen. Im allgemeinen wird eine zweimalige Anwendung der *Wegstein*-Methode genügen, um v auf 6 Stellen genau zu erhalten.

Ergebnisse der Methode der normalisierten $\log B_0 (\log a)_Z$ -Kurven

Der Vergleich der normalisierten mit den experimentellen $\log B_0 (\log a)_Z$ -Kurven liefert die Koordinatenabschnitte X und Y , die eine genaue Ermittlung der Stabilitätskonstanten der dominierenden Komplexe AB und $A_P B_Q$ [vgl. (16)] erlauben. Die Parameter γ und ϑ , die so gewählt werden müssen, daß eine optimale Anpassung an die experimentellen Kurven erzielt wird, liefern Werte für die Stabilitätskonstanten der übrigen Komplexe.

Bei Q -Werten > 5 erfordert eine eindeutige Aussage über die Zusammensetzung des Hauptkomplexes $A_P B_Q$ langwierige Untersuchungen, da erstens die Parameter γ und ϑ für die verschiedenen P/Q -Verhältnisse variiert werden müssen und sich zweitens die normalisierten Kurven, mit Ausnahme jener für $Z \approx \frac{P}{Q}$, für Komplexe mit nahe beieinander liegenden P/Q -Verhältnissen nicht allzusehr voneinander unterscheiden. Durch einfaches Übereinanderlegen der beiden Diagramme ist es dann oft schwierig, zu entscheiden, welche Komplexzusammensetzung die beste Übereinstimmung liefert.

Im Falle der Germaniumsäure wurden die Meßergebnisse besonders in Hinblick auf die in der Literatur diskutierten Komplexe: AB , A_2B , A_2B_5 bzw. AB , A_2B , A_3B_7 untersucht. Hierbei ergibt sich, daß man für $\log \beta_{11}$ — nahezu unabhängig von dem jeweiligen Komplex $A_P B_Q$ — stets den Wert 4,70 findet. Auch der Wert für γ und damit für $\log \beta_{21}$ ist in erster Näherung von der speziellen Art des Komplexes $A_P B_Q$ unabhängig. Bei der Variation der γ -Werte zeigt sich, daß $\gamma \approx 0,004$ sein muß, da ansonsten keine Übereinstimmung bei hohen Z -Werten erreicht werden kann. ϑ beeinflußt die Krümmung der normalisierten Kurven. Sein Wert muß bei etwa 0,01 liegen. Y läßt sich recht genau bestimmen und ist von der speziellen Art des Komplexes $A_P B_Q$ weitgehend unab-

² J. Haas, N. Konopik, F. Mark und A. Neckel, Mh. Chem. **95**, 1173 (1964).

³ Vgl. G. N. Lance, Numer. Methods for High Speed Computers. London 1960, S. 134.

hängig. Für die Komplexkombinationen mit A_2B_5 , A_3B_7 , A_3B_8 und A_3B_9 findet man für Y Werte zwischen 2,18 und 2,22. Da die nach der Methode der normalisierten Kurven erhaltenen Stabilitätskonstanten nur

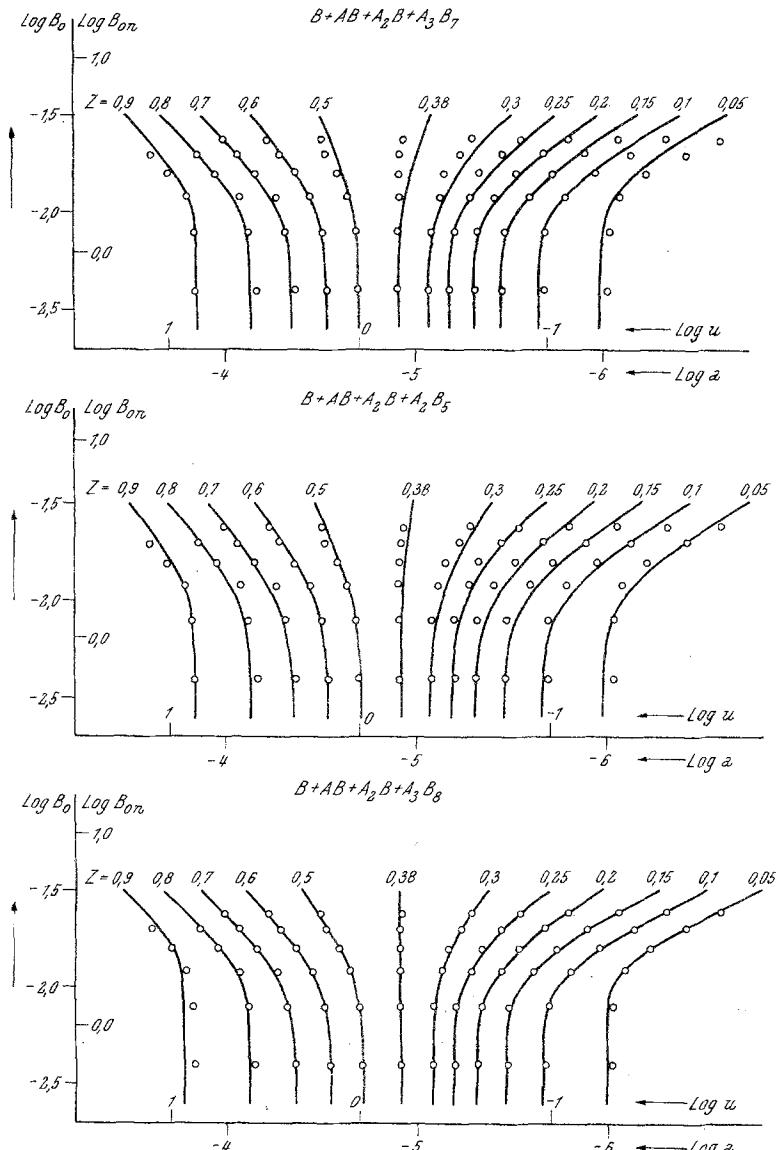


Abb. 1. Vergleich der normalisierten $\log B$ ($\log a$)_z-Kurven in ihren optimalen Lagen zu den experimentellen Meßpunkten. Die normalisierten Kurven sind mit den aus der Ausgleichsrechnung folgenden, in Tab. III, I angegebenen Konstanten berechnet. Ionenstärke $I = 0.50\text{m}$

als Startwerte für die in der folgenden Mitt.² wiedergegebene numerische Ausgleichsrechnung benutzt werden, genügt es, für alle betrachteten Komplexkombinationen mit den Mittelwerten von X , Y , γ und ϑ zu rechnen.

In Tab. 1 sind die auf diese Weise für einige Komplexkombinationen berechneten Stabilitätskonstanten angegeben.

Tabelle 1

$X = 4,70$	$\log \beta_{11} = 4,70$	$\log \beta_{11} = 4,70$	$\log \beta_{11} = 4,70$
$Y = 2,20$	$\log \beta_{25} = 18,20$	$\log \beta_{37} = 27,30$	$\log \beta_{38} = 29,50$
$\gamma = 0,004$	$\log \beta_{21} = 7,00$	$\log \beta_{21} = 7,00$	$\log \beta_{21} = 7,00$
$\vartheta = 0,01$	$\log \beta_{15} = 11,50$	$\log \beta_{27} = 20,60$	$\log \beta_{28} = 22,80$

Hierbei sind die Konstanten $\log \beta_{LQ}$ (Parameter ϑ) am ungenauesten. Es erhebt sich die Frage, ob durch Hinzunahme dieser Konstante überhaupt eine wesentlich bessere Anpassung an die experimentellen Kurven erzielt wird. Praktisch ist die Leistungsfähigkeit der normalisierten Kurven mit 3 Parametern erschöpft.

Für alle bisherigen Komplexkombinationen war v in einfacher Weise explizit darstellbar.

Anschließend soll ein „impliziter“ Fall besprochen werden, u. zw. die Komplexkombination AB , AB_2 , A_3B_7 [$T = 2$ in Gl. (17) und (18)]. Da hier für jeden Punkt der normalisierten Kurven v nach dem besprochenen Iterationsverfahren gewonnen werden muß, ist die Berechnung besonders langwierig. Ferner ist der Parameter ϑ zu variieren. Optimale Übereinstimmung mit den experimentellen Kurven erhält man für $\vartheta = 0,2154$. Für X und Y findet man $X = 4,70$, $Y = 2,20$. Auf Grund von Gl. (21) ergibt sich

$$\log \beta_{12} = 6,24.$$

Abb. 1 zeigt die normalisierten Kurven für drei verschiedene Komplexkombinationen in ihren bestmöglichen Lagen zu den experimentellen Punkten. Die normalisierten Kurven wurden mit den optimalen Konstanten, die sich auf Grund der in der 3. Mitt.² noch zu besprechenden Ausgleichsrechnung ergaben, berechnet.

Eine endgültige Entscheidung, welche Komplexkombination und welche Stabilitätskonstanten die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Werten geben, kann jedoch i. a. nicht auf Grund graphischer Verfahren getroffen werden. Hierzu sind rechnerische Ausgleichsverfahren heranzuziehen.