

Ermittlung der Komplexzusammensetzungen und der Stabilitätskonstanten mehrkerniger Komplexe auf Grund rechnerischer Ausgleichsverfahren*^{**}

(Zur Polymerisation der Germaniumsäure, 3. Mitt.)***

Von

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

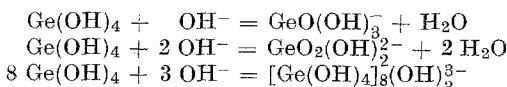
Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 30. April 1964)

Zur Ermittlung der Komplexzusammensetzungen und der Stabilitätskonstanten mehrkerniger Komplexe werden rechnerische Ausgleichsverfahren herangezogen. Die Leistungsfähigkeit einiger in Frage kommender, mathematischer Methoden wird diskutiert und für das vorliegende Problem die Gaußsche Methode der kleinsten Fehlerquadrate als besonders geeignet befunden. Die mathematische Analyse führt im Falle der Germaniumsäure zu folgender Aussage: In Lösungen, die konzentrierter als $\approx 0,004\text{ m}$ an Germaniumsäure sind, liegt neben der undissoziierten monomeren Spezies Ge(OH)_4 und den ebenfalls einkernigen Ionen GeO(OH)_3^- und $\text{GeO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ ein mehrkerniges Anion mit 8 Ge-Atomen und der Ladung -3 vor.

Folgende Gleichgewichtsreaktionen und Stabilitätskonstanten werden ermittelt:



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

** Auszugsweise vorgetragen auf dem Chemiker-Treffen Schweiz—Österreich am 4. Okt. 1963 in Innsbruck. Vgl.: Österr. Chemiker-Ztg. 64, 294 (1963).

*** S. auch die beiden vorangehenden Arbeiten (1. bzw. 2. Mitt.). Hinweise auf Gleichungen bzw. Abbildungen dieser Arbeiten sind mit I bzw. II bezeichnet.

	Ionenstärke	
	$I = 0,50 \text{ m}$	$I = 1,00 \text{ m}$
$\log \beta_{11} =$	$4,704 \pm 0,002$	$4,763 \pm 0,004$
$\log \beta_{21} =$	$5,60 \pm 0,48$	$6,80 \pm 0,07$
$\log \beta_{38} =$	$29,55 \pm 0,01$	$30,37 \pm 0,02$
$\log K_w =$	$-13,72 \pm 0,01$	$-13,78 \pm 0,01$

Für eine exakte Ermittlung der Stabilitätskonstante β_{21} und damit der zweiten Dissoziationskonstante der Germaniumsäure, ist der untersuchte pH-Bereich (5 bis 10) jedoch wenig geeignet.

Einleitung

Bei der Berechnung der Stabilitätskonstanten mit Hilfe rechnerischer Ausgleichsverfahren gibt man wiederum als möglich betrachtete Kombinationen von Komplexen vor und bestimmt jene Komplexkombinationen und jene Werte der Stabilitätskonstanten β_{pq} , die eine optimale Anpassung an die experimentellen Daten erlauben. Dieser Vorgang erfolgt in zwei Schritten. Zunächst ermittelt man für jede der möglichen Kombinationen jene Werte der Stabilitätskonstanten, die die bestmögliche Wiedergabe der experimentellen Meßdaten erlauben. Im 2. Schritt prüft man, welche der Kombinationen mit den ihr entsprechenden „besten Konstanten“ die bestmögliche Anpassung an die experimentellen $Z(\log a)_{B_0}$ -Kurven liefert.

Im betrachteten Falle (vgl. 1. und 2. Mitt. [Mh. Chem. 95, 1141, 1166]) stehen die Meßwerte x_r , deren Anzahl R beträgt, in Form der Tripel $\{a_r, B_{0r}, A_{0r}\}$ zur Verfügung. Von den Funktionen, die man aus diesen Meßwerten bilden kann und die den experimentellen Fehler tragen sollen, wählt man zweckmäßigerweise die Größe Z (Gl. I, 5). Für die Benutzung einer elektronischen Rechenanlage ist es vorteilhaft, jede Komplexkombination nicht durch p, q sondern durch einen fortlaufenden Index v zu kennzeichnen. Ferner werden als Parameter nicht die Stabilitätskonstanten β_v selbst, sondern deren dekadische Logarithmen

$$k_v = \log \beta_v \quad (1)$$

verwendet. Diese Transformation sollte innerhalb der gewünschten Rechengenauigkeit keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Endwerte haben.

Als Maß für die Güte der Anpassung zwischen den berechneten Werten $Z(k_0, k_1 \dots k_{N-1}; x_r)^*$ und den experimentell gegebenen Z'_r wird die Summe der Fehlerquadrate benutzt:

$$F = \sum_r F_r; \quad F_r = w_r \{Z_r - Z'_r\}^2. \quad (2)$$

* Im folgenden wird für $Z(k_0, k_1 \dots k_{N-1}; x_r)$ abkürzend stets Z_r geschrieben.

Da über die Genauigkeit der einzelnen Meßwerte und deren Gewichte w_r begründete Aussagen nicht möglich sind, werden alle Gewichte w_r im folgenden stets 1 gesetzt. Für die einzelnen Meßwerte wird jedoch angenommen, daß sie einer Gaußschen Normalverteilung gehorchen und daß es sich hierbei um unabhängige Größen mit festen, von den k , unabhängigen Streuungen σ_r handelt.

Man sucht nun jene Werte für die Parameter k_v , die die „beste Übereinstimmung“ mit den experimentellen Werten Z'_r ergeben, d. h. die die Summe der Fehlerquadrate zu einem Minimum machen

$$F = \text{Min.} \quad (3)$$

Da Z_r eine nichtlineare Funktion der Parameter k_v ist, ist man zur Lösung des vorliegenden Minimumproblems auf Iterationsverfahren angewiesen*. Hierfür können folgende drei Methoden herangezogen werden:

1. Gaußsche Methode der kleinsten Quadrate,
2. Quadratische Annäherung des kleinsten Fehlerquadrates,
3. Methode des stärksten Abstiegs.

Da es sich hierbei um Standardmethoden der numerischen Mathematik handelt, beschränken wir uns auf eine kurze Darstellung in Hinblick auf ihre Anwendung zur Ermittlung von Stabilitätskonstanten.

Z_r ist nicht nur von der Konzentration der freien OH-Ionen a_r , sondern auch von der experimentell nicht zugänglichen Konzentration an freier Germaniumsäure b_r abhängig. Für die praktische Durchführung der Rechnungen ist daher ein rasch und sicher konvergierendes Verfahren zur Berechnung von b_r notwendig. Der Ausdruck $B_0 - \sum_{p,q} q a^p b^q \beta_{pq}$ stellt ein Polynom Q -ten Grades in b dar, wobei Q den größten vorkommenden Wert für q bedeutet.

$$B_0 - \sum_{p,q} q a^p b^q \beta_{pq} = C_0 + C_1 b + \dots + C_q b^q + \dots + C_Q b^Q = 0$$

$$\begin{aligned} C_0 &> 0 \\ C_q &\leq 0 \\ C_Q &< 0 \end{aligned} \quad (4)$$

Nach der Vorzeichenregel von Descartes¹ besitzt das Polynom eine, und nur eine positive reelle Wurzel, wie man bereits aus physikalischen Überlegungen folgern kann. Um diese Wurzel aufzusuchen, bedient man

* Die hierfür benötigten Näherungswerte für die Stabilitätskonstanten sind in der 2. Mitt. auf graphischem Wege bestimmt worden.

¹ Vgl. O. Perron, Algebra II, Theorie der algebraischen Gleichungen, Göschen 1951.

sich zweckmäßigerweise des *Newton-Raphson*-Verfahrens. Man gibt einen Näherungswert für $b = b^{(0)}$ vor und erhält nach

$$b^{(n+1)} = b^{(n)} + \frac{B_0 - \sum_{p,q} q a^p b^{(n)q} \beta_{pq}}{\partial_b \left[\sum_{p,q} q a^p b^{(n)q} \beta_{pq} \right]} \quad (5)$$

einen verbesserten Wert für b . Setzt man dieses Verfahren fort, so gelingt es durch wiederholte Anwendung, die relative Änderung $|\Delta b|/b$ beliebig klein zu machen und sich dem wahren Wert der Wurzel beliebig zu nähern. Meist genügen nur wenige Schritte, um zu erreichen, daß $|\Delta b|/b$ den Wert $2 \cdot 10^{-7}$ unterschreitet, da die Konvergenz quadratisch ist. Der Wert von b ist nach jedem Iterationsschritt für die Stabilitätskonstanten (s. u.) für jeden Meßpunkt x_r zu bestimmen. Als Startwert hierfür wird der b_r -Wert des vorhergehenden Iterationsschrittes verwendet.

1. Gaußsche Methode der kleinsten Fehlerquadrate

Ausgangspunkt für die Berechnung bildet die Gleichung für Z (I, 5). Zunächst linearisiert man die Funktion $Z(k_0, \dots, k_{N-1}; x_r)$ am Orte von $k_v = k_v^{(0)}$ und gelangt damit zu den R „Fehlergleichungen“

$$v_r = Z_r^{(n)} + \sum_v \frac{\partial Z_r^{(n)}}{\partial k_v} \Delta k_v - Z'_r, \quad r = 1, 2, \dots, R \quad (6)$$

in denen die Verbesserungen Δk_v als Unbekannte auftreten.

Die R Fehlergleichungen können in Matrixform geschrieben werden

$$v = g \Delta k - l, \quad (6a)$$

wobei die Elemente g_{rv} und l_r durch

$$g_{rv} = \frac{\partial Z_r^{(n)}}{\partial k_v} \quad \text{und} \quad l_r = Z'_r - Z_r^{(n)}$$

gegeben sind.

Die Bedingung, daß die Summe der Fehlerquadrate ein Minimum werde,

$$\sum_r v_r^2 = \text{Min} \quad (7)$$

erfordert eine Differentiation nach den N unbekannten Verbesserungen $\Delta k_v^{(n)}$, womit man die N „Normalgleichungen“ erhält:

$$\sum_r \frac{\partial Z_r^{(n)}}{\partial k_\mu} \sum_v \frac{\partial Z_r^{(n)}}{\partial k_v} \Delta k_v = \sum_r \frac{\partial Z_r^{(n)}}{\partial k_\mu} (Z'_r - Z_r^{(n)}); \quad \mu = 0, \dots, N-1 \quad (8)$$

In Matrixform geschrieben:

$$G \Delta k = L, \quad (8a)$$

wobei $G = g'g$ und $L = g'l$ gesetzt wird. g' ist die zu g transponierte Matrix.

Die Lösung dieses linearen Gleichungssystems ist gegeben durch

$$\Delta k = G^{-1}L. \quad (9)$$

Für die Varianzen σ_v^2 der Parameter k_v erhält man unter der Annahme einer Gaußschen Verteilung für die Meßwerte x_r

$$\sigma_v^2 = G_{vv}^{-1} \sigma^2. \quad (10)$$

Als Näherungswert für σ^2 nimmt man die Bias-freie Schätzung s^2

$$s^2 = \frac{F_{\text{Min}}}{R - N} \quad (11)$$

an. Der mittlere Fehler der Konstante k_v ist dann gegeben durch

$$f_v = \pm \sqrt{\sigma_v^2}. \quad (12)$$

Nach der Iterationsvorschrift

$$k_v^{(n+1)} = k_v^{(n)} + \Delta k_v^{(n)} \quad (13)$$

hat man die Rechnung so lange zu wiederholen, bis die relative Änderung $\frac{|\Delta k_v|}{|k_v|} \leq T$ ist, wobei in den vorliegenden Untersuchungen $T = 4 \cdot 10^{-5}$ gewählt wurde. Je nach Zahl der Unbekannten Δk_v , waren hierzu fünf bis vierzehn Iterationen notwendig. Vielfach zeigten die Verbesserungen Δk_v eine ungefähr lineare Abnahme mit der Zahl der Iterationen n . In solchen Fällen wurde, sobald die Konvergenz eingesetzt hatte, zur Beschleunigung der Rechnung eine Konvergenzverbesserung nach dem Aitkenschen δ^2 -Verfahren² angewendet, wodurch die Anzahl der weiteren Iterationsschritte wesentlich verringert werden konnte.

2. Quadratische Annäherung des Fehlerquadrates*

Weichen die Näherungswerte für die Parameter k_v nur wenig von den wahren Werten ab, so lässt sich die Funktion F (2) in eine Taylor-Reihe nach den Verbesserungen Δk_v entwickeln. Bricht man nach dem dritten Gliede ab, so erhält man:

* Diese Methode benützt L. G. Sillén [Acta Chem. Scand. **16**, 159 (1962); N. Ingri und L. G. Sillén, ibid. S. 173]. Während jedoch Sillén die Differentialquotienten in (15) durch die Differenzenquotienten ersetzt, werden in der vorliegenden Arbeit in allen drei Verfahren die analytischen Ausdrücke für die Differentialquotienten verwendet.

² Vgl. F. B. Hildebrand, Introduction to Numerical Analysis, McGraw-Hill, New York-Toronto-London 1956.

$$F = F(k_0^{(n)}, \dots, k_{N-1}^{(n)}; x) + \sum_v \frac{\partial F(k_0^{(n)}, \dots, k_{N-1}^{(n)}; x)}{\partial k_v} \Delta k_v + \\ + \frac{1}{2!} \sum_v \sum_\mu \frac{\partial^2 F(k_0^{(n)}, \dots, k_{N-1}^{(n)}; x)}{\partial k_v \partial k_\mu} \Delta k_v \Delta k_\mu . \quad (14)$$

Anwendung der Minimumsbedingung (3) führt auf den Satz der N Normalgleichungen

$$\frac{\partial F}{\partial \Delta k_v} = 0 = \frac{\partial F(k_0^{(n)}, \dots, k_{N-1}^{(n)}; x)}{\partial k_v} + \\ + \sum_\mu \frac{\partial^2 F(k_0^{(n)}, \dots, k_{N-1}^{(n)}; x)}{\partial k_v \partial k_\mu} \Delta k_\mu \quad v=0, \dots, N-1, \quad (15)$$

deren Lösung die unbekannten Verbesserungen Δk_v ergibt. Der weitere Verlauf der Rechnung ist vollkommen analog dem der Gaußschen Methode.

3. Methode des stärksten Abstiegs

Bei dieser Methode versucht man das Minimum der Funktion F , ausgehend von Näherungswerten für $k_v = k_v^{(0)}$ entlang der Fallinie des stärksten Abstiegs zu erreichen. Die Richtung des stärksten Abstiegs ist durch den negativen Gradienten von F gegeben. Man erhält N Gleichungen

$$k_v^{(n+1)} = k_v^{(n)} - h \frac{\partial F(k_0^{(n)}, \dots, k_{N-1}^{(n)}; x)}{\partial k_v}, \quad v=0, \dots, N-1 \quad (16)$$

deren Lösung verbesserte Werte für die Parameter k_v liefert. h , die Schrittlänge im $(n+1)$ ten Iterationsschritt, wird, um eine rasche Konvergenz zu erreichen und ein „Überschießen“ über das Minimum zu verhindern, folgendermaßen festgelegt: Nach jedem Iterationsschritt n wird die Fehlerquadratsumme F als quadratische Funktion von $F^{(n)}$, $F^{(n-1)}$, $F^{(n-2)}$ ($n \geq 2$) dargestellt. Das Minimum von F wird extrapoliert und die nächste Schrittlänge so gewählt, daß mit ihr dieses Minimum erreicht wird. Auf diese Weise erzielt man eine quadratische Konvergenz.

Vergleich der Berechnungsmethoden für die Stabilitätskonstanten

Für das vorliegende Problem erwies sich die Gaußsche Methode der kleinsten Quadrate als besonders zweckmäßig. Die Methode der quadratischen Annäherung des Fehlerquadrates zeigt ihr gegenüber keinerlei Vorteile, jedoch wesentliche Nachteile:

a) Der numerische Aufwand zur Berechnung der Matrixelemente der Normalgleichungen ist wesentlich größer. Dennoch bleibt die Zahl der notwendigen Iterationsschritte, um eine vorgegebene Schranke T zu unterschreiten, praktisch gleich.

b) Nach beiden Methoden (1 und 2) müssen die Startwerte für die Parameter k_{pq} in etwa denselben Grenzen vorgegeben werden, damit die Verbesserungen Δk_{pq} konvergieren. Tritt aber für bestimmte Startwerte oder pq -Paare Divergenz auf, so zeigt sie sich bei der Gaußschen Methode bereits bei dem ersten oder zweiten Iterationsschritt an. Die Verbesserungen Δk_{pq} erreichen sogleich so hohe Werte, daß die Maschinenkapazität der benutzten Rechenanlage überschritten wurde. Nach der Methode 2 ändern sich in einem solchen Falle die Verbesserungen Δk_{pq} nur langsam. Sie weisen zwar in die gleiche Richtung, es bedarf jedoch einer größeren Zahl von Iterationsschritten, bis die Divergenz eindeutig erkannt werden kann. In keinem Falle gelang es jedoch, eine nach der einen Methode divergierende Rechnung nach der anderen zur Konvergenz zu bringen.

Am wenigsten geeignet erscheint die Methode des stärksten Abstiegs. Nicht nur, daß der numerische Aufwand zur Berechnung von N Parametern $(N + 2)/2$ mal so groß ist wie bei der Gaußschen Methode³; sie kann auch unmittelbar keine Abschätzung der mittleren Fehler der Parameter liefern. Die Methode wurde daher nur für einige Versuchsberechnungen benutzt.

Rechenvorgang

Der eigentliche Rechenvorgang, unter Benützung einer elektronischen Rechenmaschine, besteht aus mehreren, ineinandergreifenden Zyklen, die wie folgt zusammengefaßt werden können:

I a) Berechnung der Konzentrationen an freier Germaniumsäure b auf Grund der vorgegebenen Komplexkombination, der vorgegebenen Näherungswerte für die Stabilitätskonstanten $k_y^{(n)}$ und der experimentell ermittelten Größen B_0 , a und Z . Da R Meßwerte vorliegen, ist Gl. (4) R mal zu lösen. Dieser Schritt erfordert den weitaus größten Zeitaufwand.

b) Berechnung der Werte für $Z_r(k_0^{(n)}, k_1^{(n)} \dots k_{N-1}^{(n)}; x_r)$

$$\text{und } \frac{\partial Z(k_0^{(n)}, k_1^{(n)} \dots k_{N-1}^{(n)}; x_r)}{\partial k_y}.$$

c) Aufstellen und Lösen der Normalgleichungen. Berechnung der Summe der Fehlerquadrate, der mittleren Fehler f_y und Bildung verbesselter Konstanten nach $k_y^{(n+1)} = k_y^{(n)} + \Delta k_y^{(n)}$.

³ G. E. P. Box und G. A. Coutie, Proc. Inst. Elec. Engrs. **103**, Part B, Supp. No. 1, 100 (1956).

II. Start eines neuen Großzyklus mit den verbesserten Konstanten $k_v^{(n+1)}$ durch Sprung nach I a.

III. Unterschreiten die Verbesserungen Δk_v eine vorgegebene Grenze, so sind die Iterationszyklen beendet. Die Endwerte, gekennzeichnet durch den Index (e) , ($\Delta Z_r = Z_r^{(e)} - Z'_r; F^{(e)}; k_0^{(e)}, \dots k_{N-1}^{(e)}; f_o^{(e)}, \dots f_{N-1}^{(e)}$) werden ausgedruckt*.

Meßergebnisse und Diskussion

Messungen bei Ionenstärke $I = 0,50\text{ m}$

Die Meßergebnisse sind in Form eines P, Q -Diagramms wiedergegeben (Abb. 1). Die für ein bestimmtes P, Q -Paar angegebene Zahl bedeutet die

$$I = 0,50\text{ m}$$

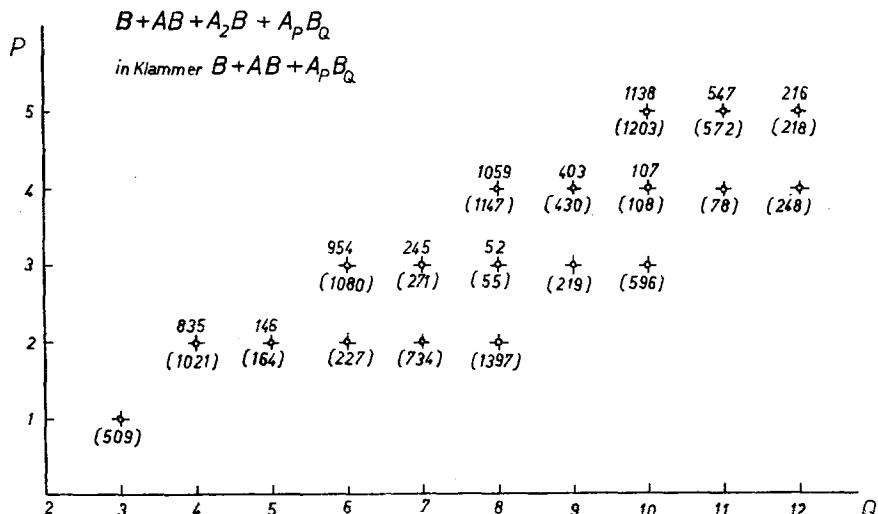


Abb. 1. Fehlerquadratsumme $\cdot 10^4$ in Abhängigkeit vom P/Q -Verhältnis (Ionenstärke $I = 0,50\text{ m}$)

Summe der Fehlerquadrate von 147 Meßpunkten für die Kombination $B, AB, A_2B, A_P B_Q$ („Dreierkombination“). Die in Klammer angeführten Zahlen gelten für die Kombination $B, AB, A_P B_Q$ („Zweierkombination“). Man ersieht, daß in beiden Fällen die Kombination mit dem Komplex

* Bei der Berechnung der Varianzen der Endwerte wird F_{Min} in Gl. (11) durch die zwei ersten Glieder einer Taylor-Entwicklung ersetzt

$$F_{\text{Min}} \approx F^{(e+1)} = F^{(e)} + \sum_v \frac{\partial F^{(e)}}{\partial k_v} \Delta k_v^{(e)} + \dots,$$

da $F^{(e+1)}$ im e -ten Iterationsschritt nicht bekannt ist.

A_3B_8 zu der weitaus kleinsten Fehlerquadratsumme führt. Als nächstes schließt sich die Kombination mit dem Komplex A_4B_{11} an. Die in der Literatur diskutierten Komplexe A_2B_5 und A_3B_7 weisen eine viel höhere

Tabelle 1. Stabilitätskonstanten und Summe der Fehlerquadrate für verschiedene Komplexkombinationen B , AB , $A_P B_Q$, bzw. B , AB , $A_2 B$, $A_P B_Q$ bei Ionenstärke $I = 0,50 \text{ m}$

P, Q	k_{11}	k_{21}	k_{PQ}	Summe der Fehlerquadrate
3, 8	4,704 ± 0,002	5,60 ± 0,48	29,55 ± 0,01	0,0052
3, 8	4,706 ± 0,002	—	29,51 ± 0,01	0,0055
4, 11	4,707 ± 0,002	—	41,05 ± 0,01	0,0078
4, 10	4,701 ± 0,003	5,82 ± 0,41	38,80 ± 0,01	0,0107
4, 10	4,702 ± 0,003	—	38,79 ± 0,01	0,0108
2, 5	4,695 ± 0,003	6,56 ± 0,09	18,02 ± 0,01	0,0146
2, 5	4,700 ± 0,003	—	18,00 ± 0,01	0,0164
5, 12	4,697 ± 0,004	6,02 ± 0,38	48,07 ± 0,01	0,0216
5, 12	4,699 ± 0,004	—	48,06 ± 0,01	0,0218
3, 9	4,710 ± 0,004	—	31,70 ± 0,01	0,0219
2, 6	4,712 ± 0,004	—	20,21 ± 0,01	0,0227
3, 7	4,690 ± 0,004	6,59 ± 0,11	27,26 ± 0,01	0,0245
4, 12	4,709 ± 0,004	—	43,23 ± 0,01	0,0248
3, 7	4,695 ± 0,004	—	27,22 ± 0,01	0,0271
4, 9	4,688 ± 0,005	6,55 ± 0,16	36,48 ± 0,02	0,0403
4, 9	4,693 ± 0,005	—	36,44 ± 0,02	0,0430
1, 3	4,713 ± 0,006	—	8,79 ± 0,02	0,0509
5, 11	4,687 ± 0,006	6,50 ± 0,20	45,71 ± 0,02	0,0547
5, 11	4,691 ± 0,006	—	45,66 ± 0,02	0,0572
3, 10	4,710 ± 0,006	—	33,80 ± 0,02	0,0596
2, 7	4,714 ± 0,007	—	22,31 ± 0,02	0,0734
2, 4	4,653 ± 0,008	7,05 ± 0,08	15,76 ± 0,03	0,0835
3, 6	4,665 ± 0,008	6,92 ± 0,11	24,91 ± 0,03	0,0954
2, 4	4,671 ± 0,008	—	15,65 ± 0,03	0,1021
4, 8	4,671 ± 0,008	6,80 ± 0,15	34,07 ± 0,03	0,1059
3, 6	4,677 ± 0,008	—	24,79 ± 0,03	0,1080
5, 10	4,674 ± 0,009	6,70 ± 0,19	43,26 ± 0,03	0,1138
4, 8	4,679 ± 0,008	—	33,96 ± 0,03	0,1147
5, 10	4,681 ± 0,008	—	43,15 ± 0,03	0,1203
2, 8	4,710 ± 0,009	—	24,30 ± 0,04	0,1397

Summe der Fehlerquadrate auf, gleichgültig, ob man dem Vergleich eine Dreier- oder eine Zweierkombination zugrundelegt.

Die Größe der Fehlerquadratsumme zeigt eine deutliche Abhängigkeit von dem P/Q -Verhältnis. Hält man ein bestimmtes P fest und variiert Q , so durchläuft sie in einer solchen Horizontalreihe immer an jener Stelle ein Minimum, an der das P/Q -Verhältnis des Komplexes dem Werte 0,38 am nächsten kommt. Man erkennt, daß der Schnittpunkt der Titrationskurven der Germaniumsäure ($Z = 0,38$) ein Kriterium für die

Zusammensetzung des vorherrschenden mehrkernigen Komplexes $A_P B_Q$ darstellt. Höhere Komplexe als $A_5 B_{12}$ konnten nicht gerechnet werden, da hierbei Konstanten größer als 10^{49} auftreten und die Kapazität der Rechenanlage überschritten wird.

Während die Stabilitätskonstanten für die Komplexkombinationen AB , $A_P B_Q$ mit allen vorgegebenen P/Q -Verhältnissen berechnet werden konnten, gelang die Berechnung des Parameters β_{21} in der Kombination AB , A_2B , $A_P B_Q$ nur für P/Q -Verhältnisse $> 0,4$. Der Einfluß von β_{21} nimmt mit sinkendem P/Q -Verhältnis ab; der Wert für β_{21} wird kleiner, während gleichzeitig der mittlere Fehler f_{21} ansteigt (Tab. 1). Vom P/Q -Verhältnis $< 0,4$ an divergiert die Rechnung, und die Fehlerquadratsumme der Dreierkombination wird gleich jener der Zweierkombination.

In Abb. II, 1 sind die normalisierten Kurven für drei in der Literatur diskutierte Komplexkombinationen in ihren bestmöglichen Lagen zu den experimentellen Meßpunkten wiedergegeben. Diese Kurven wurden mit den aus der Ausgleichsrechnung erhaltenen Konstanten berechnet.

$$I = 1,00 \text{ m}$$

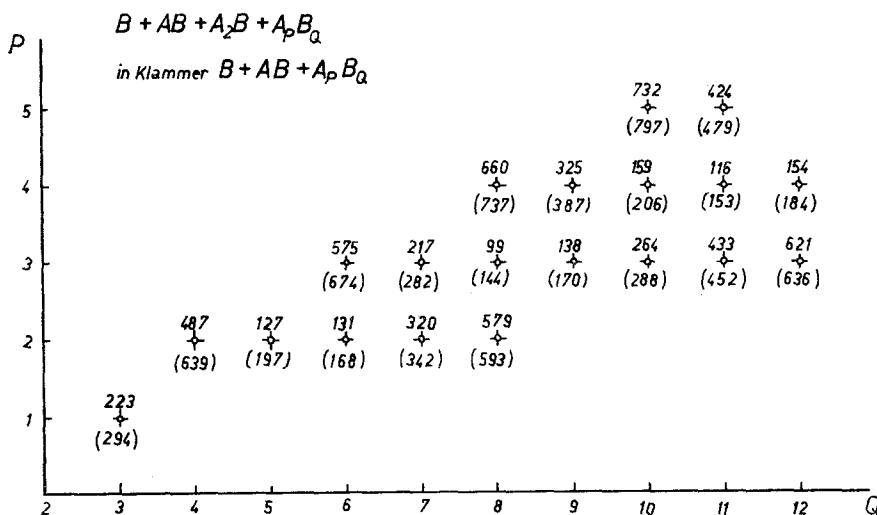


Abb. 2. Fehlerquadratsumme $\cdot 10^4$ in Abhängigkeit vom P/Q -Verhältnis (Ionenstärke $I = 1,00 \text{ m}$)

Messungen bei Ionenstärke $I = 1,00 \text{ m}$

Die Ergebnisse der Berechnungen bei Ionenstärke $I = 1,00 \text{ m}$ sind in dem P,Q -Diagramm (Abb. 2) dargestellt. Die Zahlen bedeuten die Summe der Fehlerquadrate von 90 Meßpunkten. Auch hier besitzt sowohl die

Tabelle 2. Stabilitätskonstanten und Summe der Fehlerquadrate für verschiedene Komplexkombinationen B , AB , $A_P B_Q$ bzw. B , AB , $A_2 B$, $A_P B_Q$ bei Ionenstärke $I = 1,00 \text{ m}$

P, Q	k_{11}	k_{21}	k_{PQ}	Summe der Fehlerquadrate
3, 8	4,763 ± 0,004	6,80 ± 0,07	30,37 ± 0,02	0,0099
3, 8	4,770 ± 0,004	—	30,35 ± 0,02	0,0144
4, 11	4,763 ± 0,004	6,75 ± 0,08	42,26 ± 0,02	0,0116
4, 11	4,770 ± 0,004	—	42,24 ± 0,02	0,0153
2, 5	4,761 ± 0,004	6,92 ± 0,06	18,51 ± 0,02	0,0127
2, 5	4,771 ± 0,005	—	18,49 ± 0,02	0,0197
2, 6	4,773 ± 0,004	6,77 ± 0,09	20,83 ± 0,02	0,0131
2, 6	4,780 ± 0,005	—	20,82 ± 0,02	0,0168
3, 9	4,769 ± 0,004	6,72 ± 0,10	32,69 ± 0,02	0,0138
3, 9	4,775 ± 0,005	—	32,68 ± 0,02	0,0170
4, 12	4,767 ± 0,005	6,71 ± 0,11	44,58 ± 0,02	0,0154
4, 12	4,773 ± 0,005	—	44,56 ± 0,02	0,0184
4, 10	4,758 ± 0,005	6,80 ± 0,09	39,89 ± 0,02	0,0159
4, 10	4,766 ± 0,005	—	39,87 ± 0,02	0,0206
3, 7	4,755 ± 0,006	6,88 ± 0,09	27,99 ± 0,02	0,0217
3, 7	4,765 ± 0,006	—	27,97 ± 0,03	0,0282
1, 3	4,785 ± 0,006	6,95 ± 0,08	9,06 ± 0,02	0,0223
1, 3	4,795 ± 0,006	—	9,04 ± 0,03	0,0294
3, 10	4,774 ± 0,006	6,66 ± 0,16	34,96 ± 0,03	0,0264
3, 10	4,779 ± 0,006	—	34,95 ± 0,03	0,0288
2, 7	4,781 ± 0,007	6,64 ± 0,19	23,10 ± 0,03	0,0320
2, 7	4,786 ± 0,007	—	23,09 ± 0,03	0,0342
4, 9	4,754 ± 0,007	6,85 ± 0,11	37,47 ± 0,03	0,0325
4, 9	4,763 ± 0,007	—	37,44 ± 0,03	0,0387
5, 11	4,753 ± 0,008	6,83 ± 0,14	46,94 ± 0,03	0,0424
5, 11	4,762 ± 0,008	—	46,92 ± 0,04	0,0479
3, 11	4,778 ± 0,008	6,59 ± 0,24	37,19 ± 0,04	0,0433
3, 11	4,783 ± 0,008	—	37,18 ± 0,04	0,0452
2, 4	4,744 ± 0,009	7,09 ± 0,08	16,12 ± 0,03	0,0487
2, 4	4,761 ± 0,009	—	16,05 ± 0,04	0,0639
3, 6	4,748 ± 0,010	6,97 ± 0,12	25,54 ± 0,04	0,0575
3, 6	4,761 ± 0,010	—	25,48 ± 0,04	0,0674
2, 8	4,787 ± 0,009	6,54 ± 0,32	25,30 ± 0,05	0,0579
2, 8	4,790 ± 0,009	—	25,30 ± 0,05	0,0593
3, 12	4,781 ± 0,009	6,54 ± 0,33	39,37 ± 0,05	0,0621
3, 12	4,785 ± 0,009	—	39,37 ± 0,05	0,0636
4, 8	4,751 ± 0,010	6,89 ± 0,15	34,97 ± 0,04	0,0660
4, 8	4,761 ± 0,010	—	34,92 ± 0,05	0,0737
5, 10	4,753 ± 0,011	6,84 ± 0,17	44,41 ± 0,05	0,0732
5, 10	4,762 ± 0,010	—	44,36 ± 0,05	0,0797

Dreierkombination als auch die Zweierkombination mit dem Komplex $A_3 B_8$ die kleinsten Fehlerquadrate. Die nächstgünstigeren Kombinationen sind auch hier jene mit der Spezies $A_4 B_{11}$. Im Gegensatz zu den Messungen bei Ionenstärke $I = 0,50 \text{ m}$ bewirkt hier die Hinzunahme des Parameters

k_{21} eine deutliche Erniedrigung der Summe der Fehlerquadrate. Die Abhängigkeit des Wertes für k_{21} von dem P/Q -Verhältnis zeigt die gleiche Tendenz wie im Falle $I = 0,50\text{ m}$ (vgl. auch Tab. 2).

Rechnerische Versuche mit anderen Komplexkombinationen

Auf Grund der in der 1. Mitt. angeführten \bar{q}_{poly} -Werte wurden auch Komplexkombinationen AB , AB_2 , $A_P B_Q$ untersucht, die alle zu sehr hohen Fehlerquadratsummen bzw. zu divergierenden Werten für β_{12} führten.

Es erhebt sich nun die Frage, ob die Hinzunahme eines vierten Komplexes (etwa die Kombination AB , A_2B , $A_L B_T$, $A_P B_Q$) zu einer weiteren Verminderung der Fehlerquadratsumme führt. Auf Grund einiger Versuchsrechnungen kann gesagt werden, daß die Hinzunahme eines weiteren Komplexes in manchen Fällen zwar eine geringe Verkleinerung der Summe der Fehlerquadrate bewirkt, daß sich aber dann die Fehlerquadratsummen verschiedener Kombinationen nur mehr unwesentlich voneinander unterscheiden, so daß mehrere Kombinationen gleichwertig erscheinen.

Einfluß systematischer Fehler

Für die Berechnungen wird eine völlig statistische Fehlerverteilung vorausgesetzt. Die Titrationskurven können jedoch mit folgenden systematischen Fehlern behaftet sein:

- Fehler in der Ermittlung von E_{oh} bzw. K_w (1. Mitt., S. 1147). Sie führen zu einer Parallelverschiebung der Titrationskurven in Richtung der $\log a$ -Achse, ohne die Z-Werte praktisch zu ändern. Ein Fehler von $\pm 0,2\text{ mV}$ entspricht einem Fehler von $\pm 0,003$ in $\log a$.
- Fehler in der Ermittlung von A_0 , bedingt durch die Rücktitration der vor Beginn jeder Titrationsreihe zugesetzten Menge an HClO_4 (1. Mitt., S. 1147). Er wird bei einem Volumen von 10 ml einen Betrag von $\pm 0,1\%$ nicht überschreiten und bewirkt in allen Z-Werten etwa den gleichen absoluten Fehler von $\pm 0,0025$.
- Mögliche systematische Abweichungen der mit der Glaselektrode gemessenen Potentialwerte, besonders bei hohen OH^- -Ionenkonzentrationen.
- Änderung der Aktivitätskoeffizienten mit variierender OH^- -Ionenkonzentration, insbesondere bei niedriger Salzkonzentration.

Dagegen werden die Fehler in E_{vj} und B_0 die Titrationskurven praktisch nicht beeinflussen.

Vergleich der Ergebnisse bei Ionenstärke $I = 0,50\text{ m}$ und $I = 1,00\text{ m}$

In beiden Meßreihen vermag die Komplexkombination AB , A_2B , A_3B_8 die experimentellen Meßpunkte am besten wiederzugeben. Die

höhere Fehlerquadratsumme der Messungen bei $I = 1,00\text{ m}$ (vgl. Abb. 2 und Tab. 3) kann auf den kleineren Meßbereich und die Verwendung einer Kalomel-Bezugselektrode zurückgeführt werden.

Tabelle 3

I [m]	Zahl der Meßpunkte	Summe der Fehlerquadrate	Durchschnittl. Fehler- quadrat pro Meßpunkt
1,00	90	0,0099	0,000110
0,50	147	0,0052	0,000035

Die Konstanten β_{pq} für $I = 0,50\text{ m}$ und $I = 1,00\text{ m}$ kann man nicht unmittelbar miteinander vergleichen, da $\log K_w$ für die beiden Ionenstärken verschieden ist. Einen besseren Vergleich erlauben die Dissoziationskonstanten K_{pq} , die die Lage des Gleichgewichtes



beschreiben und nach der Beziehung

$$K_{pq} = \beta_{pq} K_w^p$$

erhalten werden können (vgl. Tab. 4).

Tabelle 4

$I = 0,50\text{m-NaClO}_4$	$I = 1,00\text{m-NaClO}_4$
$k_{11} = 4,704 \pm 0,002$	$k_{11} = 4,763 \pm 0,004$
$k_{21} = 5,60 \pm 0,48$	$k_{21} = 6,80 \pm 0,07$
$k_{38} = 29,55 \pm 0,01$	$k_{38} = 30,37 \pm 0,02$
$\log K_w = -13,72$	$\log K_w = -13,78$

Von den in Tab. 4 angegebenen Konstanten ist der Wert für k_{21} — wie auch aus dem großen mittleren Fehler hervorgeht — mit der größten Unsicherheit behaftet. Der Parameter k_{21} wird vor allem durch die Meßpunkte bei hohen Z-Werten bestimmt, die auch am ehesten systematische Fehler aufweisen. Um den Einfluß eines derartigen systematischen Fehlers abzuschätzen, wurden 32 Meßpunkte der höchsten Z-Werte um nur 0,003 zu niedrigeren log a-Werten verschoben — einem Betrag, der etwa der Fehlergrenze in log a entspricht. In diesem Fall erhält man für k_{21} einen Wert von $k_{21} = 6,00 \pm 0,25$. Die Messungen im untersuchten Konzentrationsbereich eignen sich daher nicht für eine exakte Ermittlung von k_{21} . Offenbar aus ähnlichen Erwägungen haben N. Ingri und G. Schorsch⁴ k_{21} durch Messungen bei pH-Werten > 11 bestimmt.

⁴ N. Ingri und G. Schorsch, Acta Chem. Scand. **17**, 590 (1963).

Die in der vorliegenden Arbeit für $I = 0,50\text{m}$ -NaClO₄ gefundenen Werte für die Stabilitätskonstanten stimmen mit den von *N. Ingri*⁵ in $0,5\text{m}$ -NaCl erhaltenen, kürzlich publizierten Werten gut überein:

$$\begin{array}{ll} k_{11} = 4,678 \pm 0,006 & \log K_{11} = -9,022 \\ k_{21} = 6,14 \pm 0,13 & \log K_{21} = -21,26 \\ k_{38} = 29,14 \pm 0,05 & \log K_{38} = -11,96 \\ & \log K_w = -13,70 \pm 0,03. \end{array}$$

Um eine Vorstellung über die Konzentrationen an polynuklearer Spezies zu erhalten, wurde der Anteil an A_3B_8 für den Maximalwert der Polymerisation (d. i. $Z = 0,38$) mit Hilfe der Konstanten k_{11} und k_{38} berechnet. Wie Tab. 5 zeigt, kann die Germaniumsäure bei kleinen Konzentrationen ($< 0,004\text{m}$) als monomer angesehen werden. Bei der höchsten untersuchten Ge-Konzentration liegen 7 Mol% A_3B_8 vor. Wenn man jedoch berücksichtigt, daß der Komplex 8 Ge-Atome enthält, so bedeutet dies, daß etwas mehr als die Hälfte der eingesetzten Ge-Säure in mehrkerniger Form vorliegt.

Tabelle 5

B_0 [m]	$a \cdot 10^5$ [m]	$b \cdot 10^3$ [m]	$k_{11} = 4,704$	$k_{38} = 29,55$
			A_3B_8 [m]	$\frac{A_3B_8}{B_0} \cdot 100$ (Mol%)
0,02388	1,239	6,377	0,001683	7,05
0,01990	1,230	6,150	0,001233	6,20
0,01592	1,225	5,843	0,0008075	5,07
0,01194	1,216	5,376	0,0004043	3,39
0,00796	1,208	4,475	0,00009169	1,15
0,00398	1,205	2,464	0,0000007693	0,02

Untersuchungen, wie die oben beschriebenen, gestatten weder eine Aussage über die Struktur der in Lösung auftretenden Spezies noch über die Anzahl der Wassermoleküle, die bei der Komplexbildung abgespalten werden. Der in Lösung festgestellte Komplex A_3B_8 könnte auf Grund der Strukturuntersuchungen von *H. Nowotny* und *A. Wittmann*⁶ an den Heptagermanaten [z. B. Na₃HGe₇O₁₆(H₂O)₄] und von *N. Ingri* und *G. Lundgren*⁷ an Na₄Ge₉O₂₀ als Ge₈O₁₆(H₂O)₅(OH)₃³⁻-Ion vorliegen⁵.

Die numerischen Rechnungen für die Ausgleichsverfahren wurden auf der elektronischen Rechenanlage (Burroughs Datatron 205) des Institutes für Statistik der Universität Wien ausgeführt.

⁵ *N. Ingri*, Acta Chem. Scand. **17**, 597 (1963).

⁶ *H. Nowotny* und *A. Wittmann*, Mh. Chem. **85**, 558 (1954).

⁷ *N. Ingri* und *G. Lundgren*, Acta Chem. Scand. **17**, 617 (1963).

Dem Vorstand des Institutes für Physikalische Chemie, Herrn Prof. Dr. *H. Nowołny*, danken wir für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein stetes Interesse sowie für wertvolle Diskussionen.

Für die freundliche Überlassung von Rechenzeiten sind wir dem Vorstand des Institutes für Statistik der Universität Wien, Herrn Prof. Dr. *S. Sagoroff*, sowie Herrn Dr. *G. Derflinger* zu großem Dank verpflichtet.

Dem Bundeskanzleramt, Sektion IV, Verstaatlichte Unternehmen, danken wir für die Gewährung einer Subvention, welche die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte.