

## SUMMARY

Cassamine and erythroplamine are shown to contain a strongly hindered carbomethoxy group. The conversion of cassamine into 7 $\beta$ -hydroxycassan-19-oic acid, that of erythroplamine into 3 $\beta$ ,7 $\beta$ -dihydroxycassan-19-oic acid, and the partial reduction of the dihydrodioxo monomethylester XIVa derived from erythroplamine to dihydrocassamic acid IVa are described. These results, together with the proof of the position of the hindered carbomethoxy group in cassamine at C-4, provided by D. W. MATHIESON *et al.* (cf.<sup>8</sup>)), establish structure IIa for cassamine and XIIa for erythroplamine.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

## 201. Die Anwendung der Fehlerrechnung bei der Bestimmung der Stabilitätskonstanten von Metallkomplexen nach der pH-Methode. I

von G. Anderegg

(31. VII. 61)

Die üblichen Verfahren zur Berechnung der Stabilitätskonstanten von Metallkomplexen auf Grund der experimentellen Ergebnisse sind nur Näherungsmethoden und geben keinen sicheren Aufschluss über den Fehler der erhaltenen Zahlen.

In letzter Zeit haben deshalb RYDBERG & SULLIVAN<sup>1)</sup> die Anwendung einer Fehlerrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate vorgeschlagen, um sowohl genauere Werte als auch die Fehler ermitteln zu können, mit denen die Konstanten behaftet sind. Natürlich dürfen die bei dieser statistischen Berechnung benützten experimentellen Daten nur zufällige Fehler aufweisen. Wir werden daher bei der pH-Methode zuerst prüfen, ob bei den einzelnen experimentellen Resultaten wirklich Zufälligkeit vorliegt: es wird sich zeigen, dass dies im allgemeinen nicht der Fall ist. Trotzdem erhält man nach der Methode der kleinsten Quadrate bessere Stabilitätskonstanten, da bei jedem Messpunkt das zugehörige Gewicht in der Berechnung berücksichtigt wird.

Diese Diskussion bezieht sich im übrigen auf pH-Messungen, die mit einer Glaselektrode durchgeführt worden sind<sup>2)</sup>.

Für die Betrachtung der verschiedenen Fehlerquellen bei der Messung des pH einer Lösung wird am besten die Eichung der Messkette verfolgt.

### A. Eichung der benützten Messekette

1. *HCl*-Titration. Die Messkette hat folgende Anordnung:

Glasel. | Messprobe mit  $\mu = 0,1$  (KCl) || 0,1M KCl | Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Hg

<sup>1)</sup> J. C. SULLIVAN, J. RYDBERG & W. F. MILLER, *Acta chem. scand.* 13, 2023 (1959); J. RYDBERG & J. C. SULLIVAN, *ibid.* 13, 2057 (1959).

<sup>2)</sup> Als Messinstrumente dienten pH-Geräte, Modell G und GS, sowie Glaselektroden der Firma BECKMAN. Wir sind aber der Auffassung, dass die erhaltenen Ergebnisse auch für Ketten und Messinstrumente anderer Firmen gelten.

und das gemessene pH ist bei konstantbleibender Temperatur und ionaler Stärke  $\mu$  nur von der Konzentration der freien Wasserstoff-Ionen der Messprobe abhängig:

$$\text{pH} = \text{pH}_0 - \log [\text{H}], \quad (1)$$

wobei die Rechengrösse  $\text{pH}_0$  der abgelesene pH-Wert bei  $[\text{H}] = 1$  wäre. Bei der Eichung werden Messproben mit bekannter Wasserstoffionenkonzentration in Betracht gezogen: das zweite Glied der rechten Seite der Gl. (1) ist dann bekannt und dadurch die Konstante  $\text{pH}_0$  aus dem gemessenen pH erhältlich.

Dies wird gewöhnlich mit Pufferlösungen erreicht, und zwar nach zwei Verfahren: Man kann entweder durch Verdünnen von konzentrierter Pufferlösung oder durch Titrieren von starken oder schwachen Säuren mit Lauge bei konstant gehaltenem  $\mu$  Lösungen von exakt bekannter Wasserstoffionenkonzentration erhalten.

Natürlich soll die Konzentration der Puffersubstanzen gegenüber dem Inertsalz so klein gehalten werden, dass kein Diffusionspotential an der flüssig-flüssigen Phasengrenze entsteht. Von diesen Eichungsarten wird die zweite bevorzugt, weil die Titration zugleich eine ständige Kontrolle der Titer der benützten Säure ist.

Man erhält in jedem Fall für  $\text{pH}_0$  Werte, die untereinander innerhalb 0,02 pH-Einheiten übereinstimmen.

Trägt man das gemessene gegen das berechnete pH ( $= -\log [\text{H}]$ ) auf, so sollte man nach Gl. (1) eine Gerade mit Neigung 1 erhalten. Bei Glaselektroden, die in einem pH-Gebiet die erwartete Gerade ergeben, sagt man, dass sie die richtige Linearität in dem betreffenden pH-Gebiet besitzen.

In der Tab. 1 sind die  $\text{pH}_0$ -Werte angegeben, die man bei Titrationen von 100 ml einer  $2 \cdot 10^{-3} \text{M}$  HCl-Lösung mit 0,1M NaOH erhalten hat. Für das in sauren Lösungen auftretende, von der grossen Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoff-Ions herrührende Diffusionspotential  $E_j$  wurde bereits korrigiert<sup>3)</sup>.

Tabelle 1.  $\text{pH}_0$ -Werte aus Titrationen von 100 ml  $2 \cdot 10^{-3} \text{M}$  HCl bei verschiedenen Zugaben von 0,1 M NaOH

ml NaOH	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6
$\text{pH}_0$	1,24	1,23	1,24	1,21	1,22	1,21	1,22	1,23	1,22
	1,23	1,23	1,23	1,21	1,22	1,21	1,22	1,23	1,21
	1,23	1,23	1,22	1,21	1,21	1,21	1,22	1,22	1,22

Aus diesen N Zahlen erhält man als arithmetischen Mittelwert ( $\bar{x}$ ):

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N x_n = 1,22. \quad (2)$$

Als Mass des Fehlers wird die Standardabweichung s verwendet:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (x_n - \bar{x})^2}{N-1}}$$

Für die Werte der Tabelle 1 erhält man  $s = 0,0094$  pH-Einheiten. Die Fehlerquellen können folgendermassen aufgeteilt werden:

<sup>3)</sup> In 0,1 M KCl lässt sich diese Korrektur mit der folgenden einfachen Beziehung erhalten:

$$\Delta \text{pH} = E_j/58,16 = \log(1 + 21,4[\text{H}]).$$

- a) Messgerät: Ablesfehler, Fehler in der Kompensation des Potentials, Ungenauigkeit der Widerstände
- b) Glaselektrode<sup>4)</sup>: Reproduzierbarkeit des Potentials der Glaswand
- c) Messprobe: Variation in der Zusammensetzung
- d) Bürette: Fehler in der Menge des zugegebenen NaOH

Wir können diese voneinander unabhängigen vier Fehler separat untersuchen und mit den entsprechenden Standardabweichungen  $s_a$ ,  $s_b$ ,  $s_c$  und  $s_d$  charakterisieren.

Die Bürette kann z. B. mit Wasser ausgewogen werden. Derart wurde gefunden:  $s_d = 2,5 \cdot 10^{-3}$  ml.

Während kleine Abweichungen bei der Konzentration des Fremdelektrolytes zur Erhaltung der ionalen Stärke praktisch keinen Einfluss auf den pH-Wert haben, müssen die Konzentrationen der Pufferpartner bei der Herstellung der Messprobe genau bekannt sein.

Erfolgt die Eichung durch Titration von Salzsäure mit Natronlauge, dann ist  $s_c = s_d$ , da der Fehler bei der Herstellung der HCl-Lösung durch den Fehler bei der Bestimmung des Endpunktes der Titrationskurve ersetzt wird.

Werden dagegen Pufferlösungen verwendet, so sind bei der Herstellung der Messprobe von 100 ml Pipetten mit einem Volumen von mindestens 10 ml zu empfehlen, da die mittlere Abweichung praktisch unabhängig von dem Volumen bei  $5 \cdot 10^{-2}$  liegt, also nur  $50/100$  ausmacht.

Die getrennte Schätzung der Abweichungen von a) und b) ist unmöglich, besonders wenn bei der Festlegung des  $\text{pH}_0$  nur ein begrenztes Gebiet der pH-Skala, wie bei HCl-Titrationen, benützt wird, weil dabei nicht jeder systematische Fehler erkenntlich ist.

Da jede der vier Fehlerquellen unabhängig von den restlichen drei ist, können die Fehler als additiv angenommen werden, was ergibt:

$$s^2 = s_a^2 + s_b^2 + s_c^2 + s_d^2, \quad (3)$$

wo natürlich alle vier Grössen in derselben Einheit, z. B. pH, auszudrücken sind.

Sind  $s_c^2$  und  $s_d^2$  bekannt, so können wir als Differenz die Summe der ersten zwei Standardabweichungen erhalten:

$$s_a^2 + s_b^2 = s^2 - (s_c^2 + s_d^2). \quad (4)$$

Für HCl-Titrationen wurden  $s_c$  und  $s_d$  bereits in ml angegeben: durch diese zwei Fehlerquellen ist bei jedem Messpunkt ein quadratischer Mittelwert der Abweichungen der HCl-Konzentration von:

$$\sqrt{s_c^2 + s_d^2} = \sqrt{(2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3})^2 + (2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3})^2} = 3,57 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

zu erwarten, was eine pH-Abweichung  $s_{cd}$  hervorrufen kann, die wie folgt berechenbar ist:

$$\begin{aligned} \text{pH} \pm s_{cd} &= -\log_{10} \{ [\text{HCl}] - 3,56 \cdot 10^{-6} \}, \\ s_{cd} &= \frac{\partial \log_{10} [\text{HCl}_2]}{\partial [\text{HCl}]} \cdot 3,57 \cdot 10^{-6} \text{ M} = \frac{0,434}{[\text{HCl}]} \cdot 3,57 \cdot 10^{-6} \text{ M} = \frac{1,53 \cdot 10^{-6}}{[\text{HCl}]} \text{ M}. \end{aligned} \quad (5)$$

Für die benützten HCl-Konzentrationen erhält man für  $s_{cd}$ -Werte, die ca.  $1,5 \cdot 10^{-3}$  pH ausmachen. Da das experimentell bestimmte  $s \approx 1 \cdot 10^{-2}$  ist, wird in (3), wo die Quadrate zu setzen sind,  $(s_c^2 + s_d^2)$  vernachlässigbar, was zu (6) führt:

$$s_a^2 + s_b^2 = s^2. \quad (6)$$

Für die Abweichungen in Tab. 1 sind folglich in erster Linie die Glaselektrode oder das Messinstrument verantwortlich.

Durch sauberes Arbeiten können nämlich die Fehler beim Herstellen der Lösungen und beim Titrieren minimal gehalten werden. Eine genaue Bestimmung des Volumeninhaltes aller gebrauchten Gefässe ist natürlich notwendig, um systematische Fehler zu vermeiden.

<sup>4)</sup> Der Alkalifehler wird hier nicht betrachtet, da dieser mit einer entsprechenden pH-Korrektur eliminiert werden kann.

In den hier angeführten Rechnungen des Mittelwertes von  $pH_0$  wurde das Gewicht jedes Messpunktes gleich gross gesetzt, obwohl  $s_c$  und  $s_d$  von der Konzentration von freier HCl, bzw. von pH abhängig ist. Da aber  $s_{cd}$  für den betrachteten Punkt praktisch keinen Einfluss auf  $s$  hat, so lässt sich diese Vereinfachung verantworten.

Wie bereits gesagt, können nicht alle Mängel einer Glaselektrode beim Arbeiten mit einer Salzsäure-Eichung herausgeholt werden, da hier nur ein begrenztes pH-Gebiet, zwischen pH 2,7 und 3,4, untersucht wird. Mit Hilfe anderer Pufferlösungen wird die richtige Linearität von pH 3 bis 11 geprüft: es stellt sich heraus, dass die Elektrode etwas streut mit einem quadr. Mittelwert der Abweichungen bis zu 0,02 pH-Einheiten.

Bei der Bestimmung von Komplexbildungskonstanten von Metall-Ionen mit Liganden, die auch Protonenacceptoren sein müssen, ist die Differenz des pH bei gegebenem Protonierungsgrad der Lösung ohne und mit Metall-Ion wichtig. Es stellt sich jetzt die Frage, wie genau eine solche pH-Differenz bestimmt werden kann. Im folgenden wird das  $pK$  von Essigsäure mittels des  $pH_0$  aus der Salzsäure-Titration berechnet. Es handelt sich also um zwei Kurven, die durchschnittlich nur einen pH-Unterschied von ca. 1,5 aufweisen. Wie genau kann das  $pK$  bestimmt werden?

2.  $CH_3COOH$ -Titration. a) Die Berechnung aus der Titrationskurve der Aciditätskonstante von Essigsäure:

$$K = [H] \cdot [Ac]/[HAc], \quad (7)$$

wobei mit Ac und HAc das Acetat-Ion, bzw. die freie Essigsäure bezeichnet werden, kann mit Hilfe der Beziehungen:

$$[Ac] = [NaOH] + [H] \quad (8)$$

$$[Ac]_{tot} = [HAc] + [Ac] \quad (9)$$

erfolgen, da bei jedem Messpunkt entsprechend einer Laugezugabe  $[NaOH]$  und einer Wasserstoffionenkonzentration  $[H]$  die zwei unbekannt Grössen  $[Ac]$  und  $[HAc]$  bekannt werden.

Man erhält für  $K$  eine Reihe von Zahlen, die durch eine Ausgleichrechnung den besten Wert und dessen Standardabweichung ergibt. Wie man leicht sehen kann, ist hier der Fehler bei den verschiedenen Messpunkten nicht gleich gross, so dass bei diesen Berechnungen, wie noch zu zeigen sein wird, die Gewichte der verschiedenen  $K$ -Werte berücksichtigt werden müssten.

Dass der Fehler bei den verschiedenen Messpunkten nicht gleich gross ist, ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass die mittlere Abweichung der Wasserstoffionenkonzentrationen  $s_H$ , die für den Fehler der einzelnen  $K$ -Werte praktisch allein verantwortlich ist, von der absoluten Wasserstoffionenkonzentration abhängt. Es folgt ja aus Gl. (5):

$$s_H = [H] \cdot 2,302 \cdot s_{pH} \quad (10)$$

$s_H$  bleibt somit in den verschiedenen Messpunkten, die verschiedene pH besitzen, nicht konstant. Dagegen besitzt die Standardabweichung des pH  $s_{pH}$  einen konstanten Wert zwischen 0,01 bis 0,02 pH-Einheiten, womit man bei der Benützung der logarithmischen Beziehung

$$pK = pH - \log [Ac]/[HAc] \quad (11)$$

den besten  $pK$ -Wert einfach als arithmetisches Mittel der einzelnen  $pK$ -Werte erhält.

b) HARNED und Mitarbeiter<sup>5)</sup> haben vor ca. 25 Jahren aus Messungen mit Hilfe einer Kette ohne Phasengrenzpotential, bestehend aus einer  $H_2$ - und einer  $Ag$ -Elektrode, das  $pK$  von Essigsäure bei verschiedener ionaler Stärke und verschiedenen Temperaturen ermittelt. Aus diesen Zahlen errechnet sich für unser Medium  $\mu = 0,1$  (KCl) und  $20^\circ$  Temperatur:  $pK = 4,546$ .

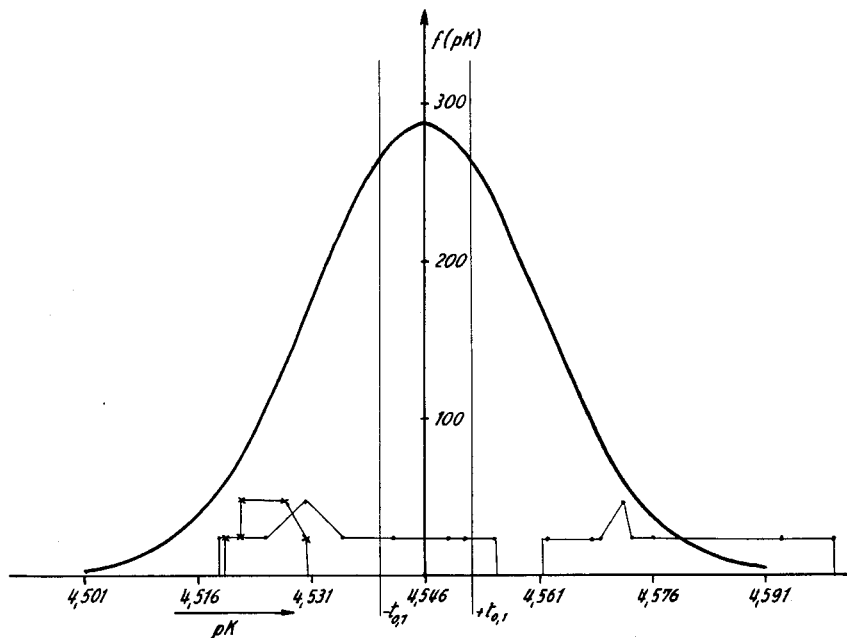


Fig. 1. Verteilung der  $pK$ -Werte

Titriert man Essigsäure mit Lauge in der mit Salzsäure geeichten Messkette und berücksichtigt man den erhaltenen pH-Wert, so ist für die Aciditätskonstante der Wert  $10^{-4,546}$  zu erwarten, da unsere Glaselektrode die richtige Linearität mit einem  $s = 0,01$  bis  $0,02$  pH-Einheiten zwischen pH 3 und 11 zeigt.

Natürlich werden die berechneten Werte für das  $pK$  entsprechend den verschiedenen Messpunkten nicht immer 4,546 liefern, sondern manchmal auch eine etwas grössere oder kleinere Zahl: aber wenn alle Fehlerquellen zufällig sind und wenn genügend Punkte berücksichtigt werden, sollte als Mittelwert innerhalb der angegebenen Grenzen immer der richtige  $pK$  erhalten werden. Trägt man unter der Annahme dieser Zufälligkeit der Fehler die Häufigkeit gegen den einzelnen  $pK$ -Wert auf, so wird man zuerst eine Treppenkurve erhalten, die bei Berücksichtigung einer immer höheren Anzahl von Messpunkten an die sog. GAUSS'sche Fehlerkurve grenzt, die die Gleichung:

$$f(pK) = \frac{1}{s\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(pK - 4,546)^2}{2s^2}} \quad (12)$$

wiedergibt, wobei  $f(pK)$  die Frequenz des  $pK$  bedeutet.

<sup>5)</sup> H. S. HARNED & F. C. HICKEY, J. Amer. chem. Soc. 59, 1284 (1937); 59, 2303 (1937).

Die Kurve ist für  $s = 0,015$  in Fig. 1 gezeichnet.

Das  $pK$  von Essigsäure wurde von uns mit verschiedenen Glaselektroden, pH-Metern und Messketten bestimmt.

Die Resultate einiger typischer Titrationsen sind in Fig. 1 neben der entsprechenden GAUSS'schen Kurve dargestellt. Man erkennt, dass der Mittelwert bis ca. 0,03 pH-Einheiten vom HARNED'schen Wert differieren kann, obwohl die einzelnen Messpunkte einer Titrationskurve nahe  $pK$ -Werte liefern, d. h. die ganze Kurve ist gegenüber der erwarteten verschoben. Messungen, die mit derselben Elektrode in einem Tag durchgeführt worden sind, zeigen eine überraschende Übereinstimmung der ermittelten  $pK$  und  $s$ . Wenn wir jetzt auf Grund einiger Titrationskurven den  $pK$ -Wert von Essigsäure mittels der Methode der kleinsten Quadrate berechnen, erhalten wir Zahlen, die evtl. jeden Tag differieren können und die sehr oft nicht mit erwarteten Aciditätskonstanten übereinstimmen: die Messpunkte liefern Werte, die nicht um die Zahl 4,55 streuen, wie die Fehlerrechnung im Falle von zufälligen Fehlern vorschreibt. Es scheint, dass neben den bereits studierten Fehlerquellen noch mindestens eine weitere existiert, die Tag für Tag eine sehr kleine Verschiebung der Titrationskurve bewirkt, womit auch deren Mittelwert in einem begrenzten Intervall verschoben wird. Dadurch ist auch die Differenz zwischen dem pH einer Salzsäure- und einer Essigsäure-Lösung mit einem systematischen Fehler von ca. 0,02 pH-Einheiten belastet. Auch in BJERRUM's<sup>6)</sup> «Metal amine formation in aqueous solution» sind solche kleine Abweichungen bei der Messung der Aciditätskonstanten des Ammonium-Ions zu erkennen (Seite 120), obwohl der Autor ein genaueres Messinstrument benützt hat. Messungen, die am gleichen Tag durchgeführt worden sind, liefern  $pK$ -Werte, die innerhalb  $\pm 0,004$ ,  $\pm 0,002$ ,  $\pm 0,003$  übereinstimmen, während die Resultate von Messungen, die an verschiedenen Tagen erfolgten, wesentlich mehr streuen ( $\pm 0,017$ ,  $\pm 0,015$ ). Deshalb ist es begreiflich, dass bei sehr genauen Messungen zur Bestimmung von Aciditätskonstanten von der Verwendung einer Glaselektrode abgesehen wird. Erst in letzter Zeit gelang es PRUE und Mitarbeitern<sup>7)</sup>, sehr exakte  $pK$ -Werte zu erhalten, und zwar mittels besonders niederohmiger Glaselektroden. Deren Anwendung wäre aber bei routinemässigen pH-Messungen, wie sie die Bestimmung der Stabilitätskonstanten von Metallkomplexen erfordert, sehr umständlich.

c) Die Gültigkeit der Resultate einer Ausgleichrechnung kann mit statistischen Methoden<sup>8)</sup> geprüft werden. Aus jeder Titrationskurve erhält man ein arithmetisches Mittel  $\overline{pK}$ , dessen Abweichung vom erwarteten theoretischen Wert sich in bestimmten Grenzen halten muss, wenn die Streuung der einzelnen Messpunkte nur durch eine oder mehrere unabhängig und zufällig wirkende Ursachen bedingt ist. Dieser Unterschied  $\overline{pK} - pK$ , der mit der Zunahme der Anzahl der experimentellen Beobachtungen kleiner werden sollte, kann herangezogen werden, wenn geprüft werden soll, ob Zufälligkeit vorliegt.

<sup>6)</sup> J. BJERRUM, Metal Ammine Formation in Aqueous Solution, P. Haase & Son, Kopenhagen 1941.

<sup>7)</sup> A. K. COVINGTON & J. E. PRUE, J. chem. Soc. 1955, 3696; E. J. KING & J. E. PRUE, *ibid.* 1961, 275.

<sup>8)</sup> R. A. FISHER, Statistical Methods for Research Workers, Oliver & Boyd, Edinburgh 1949.

Man definiert nach «STUDENT» eine Grösse  $t$ , die in diesem Fall lautet:

$$t = \frac{\overline{pK} - pK}{s/\sqrt{N}}; \quad (13)$$

wobei  $s$  die Standardabweichung der  $N$  einzelnen  $pK$ -Werte einer Titration ist.

Andererseits lässt sich für den angegebenen Freiheitsgrad (=  $N - 1$ ) die Wahrscheinlichkeit, dass  $t$  einen bestimmten Wert überschreitet, *a priori* berechnen. Diese Zahlen sind in Tabellen angegeben und können mit den experimentellen  $t$  nach Gl. (13) verglichen werden.

Entspricht der erhaltene  $t$ -Wert einer Wahrscheinlichkeit, die grösser ist als 10%, dann müssen selbstverständlich die  $N$  Beobachtungen mit Mittelwert  $\overline{pK}$  und mittlerer Abweichung  $s$  zu der Grundgesamtheit mit Durchschnitt  $pK$  gehören. Liefert hingegen Gl. (13) ein  $t$  mit einer Wahrscheinlichkeit von 5% oder kleiner, dann ist der Unterschied  $\overline{pK} - pK$  nicht bloss zufällig.

Bei einer Essigsäuretitration ist die Zahl der Freiheitsgrade 8, und für eine Wahrscheinlichkeit von 10% brauchen wir  $t$ -Werte, die kleiner sind als 1,86, was, wie man aus Gl. (13) (für  $s = 0,01$ ) berechnet,  $pK - \overline{pK} \leq 0,007$  pH-Einheiten entspricht (in Fig. 1 sind diese Grenzen mit  $\pm t_{0,1}$  bezeichnet).

Tabelle 2.  $pK$ -Werte der Essigsäure und deren Standardabweichungen aus pH-Messungen mit einer Glaselektrode

Datum	$pK$	$s$	Datum	$pK$	$s$
5. 4. 60	4,567	0,017	11. 5. 60	4,555	0,0099
6. 4. 60	4,541	0,0089	12. 5. 60	4,564	0,0090
6. 4. 60	4,537	0,0103	13. 5. 60	4,562	0,0051
6. 4. 60	4,535	0,0105	16. 5. 60	4,546	0,0102
6. 4. 60	4,537	0,0127	20. 10. 60	4,538	0,0110
12. 4. 60	4,573	0,0070	20. 10. 60	4,547	0,0083
13. 4. 60	4,576	0,0095	21. 10. 60	4,531	0,0201
21. 4. 60	4,575	0,0065	21. 10. 60	4,522	0,0103
22. 4. 60	4,579	0,0095	22. 10. 60	4,546	0,0120
23. 4. 60	4,565	0,0085	24. 10. 60	4,529	0,0113
26. 4. 60	4,570	0,0075	24. 10. 60	4,535	0,0120
3. 5. 60	4,578	0,0115	25. 10. 60	4,547	0,0080
4. 5. 60	4,582	0,0112	25. 10. 60	4,554	0,0110
5. 5. 60	4,575	0,0077	26. 10. 60	4,554	0,008

Bei der Bestimmung des  $pK$  von Essigsäure wird, wie aus Tabelle 2 (Zahlen der zweiten und fünften Kolonne) ersichtlich ist, diese Grenze weit überschritten, was zeigt, dass die Methode der kleinsten Quadrate nicht angewendet werden darf. Vorausgesetzt ist dabei natürlich immer der Fall, dass man sich nur auf die Resultate eines Tages stützt.

d) Bei der Berechnung der Fehler des ermittelten  $pK$  erhält man aus Gl. (10):

$$s_{pK}^2 = s_{pH}^2 + s_x^2, \quad (14)$$

wobei  $s_{pH}$  und  $s_x$  die Standardabweichung des pH und des Logarithmus des Verhältnisses  $[Ac] / [HAc]$  sind.

$s_{pH}$  ist schon bekannt und wir werden hier mit Hilfe der unter 1) angegebenen Fehler  $s_x$  bestimmen.

Wie schon erwähnt, lässt sich  $[Ac]/[HAc]$  aus der totalen Konzentration an Essigsäure  $[CH_3COOH]_t$ , der zugefügten Lauge und aus dem pH mit der Formel:

$$\frac{[Ac]}{[HAc]} = \frac{[NaOH] + [H]}{[CH_3COOH]_t - [NaOH] + [H]} \quad (15)$$

berechnen, und dadurch erhält man für  $s_x$  in pH-Einheiten folgenden Ausdruck:

$$s_x = 0,434 \frac{1}{[NaOH] + [H]} \sqrt{s_d^2 + s_H^2 + \frac{([NaOH] + [H])^2 \cdot (2s_d^2 + s_H^2)}{\{[CH_3COOH]_t - ([NaOH] + [H])\}^2}} \quad (16)$$

Für die erhaltene Titrationskurve von 100 ml einer  $2 \cdot 10^{-3} M$  Essigsäurelösung mit  $0,1 M$  NaOH wurde  $s_x$  berechnet, und die Resultate sind in Fig. 2 angegeben.

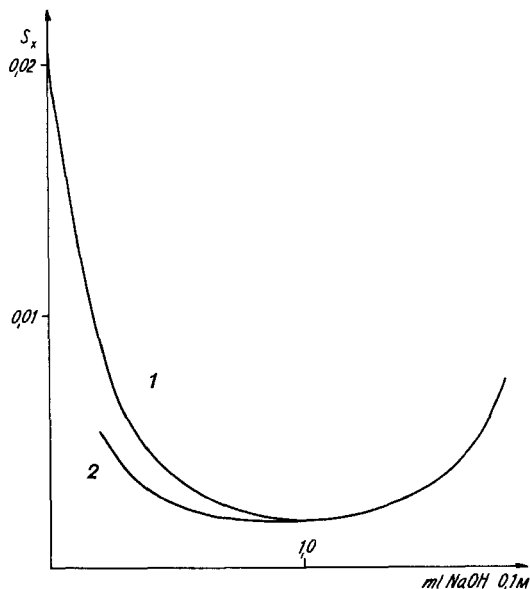


Fig. 2. Die Standardabweichung  $s_x$  als Funktion der Laugezugabe bei der Titration von 100 ml einer  $2 \cdot 10^{-3} M$  Essigsäurelösung mit  $0,1 M$  NaOH (Kurve 1). Die Kurve 2 bezieht sich auf eine Säure mit  $pK = 7$ .

Neben dieser Kurve wurde diejenige einer Säure, bei deren Neutralisation die Konzentration des Wasserstoff-Ions sowie des Hydroxyl-Ions gegenüber der Konzentration der freien Säure und deren Anion immer vernachlässigbar ist, gezeichnet. Bei der Essigsäure ist der Fehler des  $[H]$  bei den Lösungen unterhalb pH 4 sehr ausgeprägt.

Gewöhnlich ist dagegen  $s_x$  sehr klein gegenüber  $s_{pH}$  und kann bei Neutralisationsgraden zwischen 0,25 und 0,75 vernachlässigt werden. Einzig bei schwachen Säuren ist der Kurvenpunkt entsprechend  $[NaOH]_t = 0$  mit einer verhältnismässig hohen  $s_x$  behaftet.

e) Wenn die Berechnung des  $pK$  aus einer Titrationskurve bei den verschiedenen Messpunkten eine kontinuierlich mit dem Neutralisationsgrad wachsende oder sinkende Zahl liefert, liegt ein Konzentrationsfehler vor. Gewöhnlich ist die totale Konzentration der Säure unrichtig angenommen worden, weil z. B. die Substanz nicht



rein genug war oder ungenau gewogen wurde. In Fig. 3 ist das  $\Delta pK$  bei einem Konzentrationsfehler von 5% als Funktion des Neutralisationsgrades angegeben. Durch Einsetzen verschiedener totaler Konzentrationen bis zur besten Konstanz des  $pK$  kann dieser Fehler bei 1-protonigen Säuren bis zu 1% der Konzentration reduziert werden.

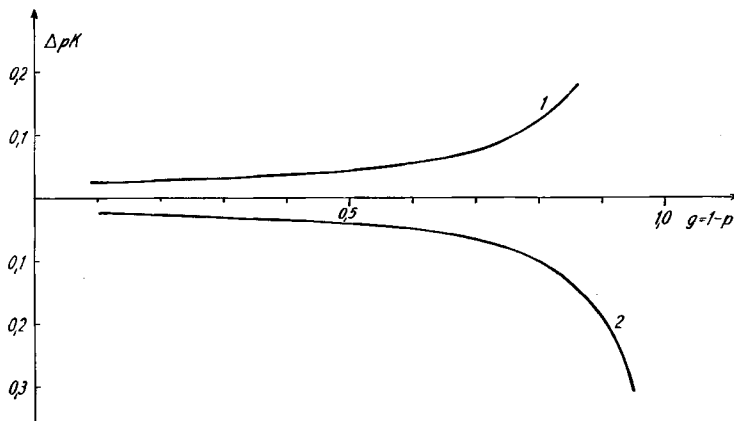


Fig. 3.  $\Delta pK$  als Funktion des Neutralisationsgrades  $g = 1 - p$  für einen Konzentrationsfehler von 5%

Kurve 1: die wahre Konz. ist 5% kleiner

Kurve 2: die wahre Konz. ist 5% grösser

f) Wir können die erhaltenen Resultate wie folgt zusammenfassen: Bei der Bestimmung des  $pK$  von Essigsäure zeigt sich, dass die Fehlerquellen c) und d) sehr kleine Abweichungen verursachen, dagegen sind unter a) und b) auch systematische Fehler versteckt. Diese Mängel lassen sich nicht eliminieren oder genau feststellen, was teilweise auf die ungenügende Empfindlichkeit der Messapparate zurückzuführen ist.

### B. Berechnung der Aciditäts- und Stabilitätskonstanten nach der Methode der kleinsten Quadrate

a) Obwohl, wie gezeigt wurde, die Standardabweichungen, die man durch Fehlerrechnung der experimentellen Daten einer Titrationskurve erhält, keine Aussage über den absoluten Fehler der ermittelten Konstanten ermöglichen, liefert die Ausgleichrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate bessere Resultate als jede Annäherungsmethode, weil bei jedem Messpunkt die entsprechenden Gewichte berücksichtigt werden.

Die Grundzüge dieser Methode sind in der schon erwähnten Arbeit von SULLIVAN und Mitarbeitern<sup>9)</sup> angegeben<sup>9)</sup> und wir werden sie in der Anwendung auf die von uns benützte pH-Methode in allen Einzelheiten besprechen.

Man kann zunächst die Messresultate einer Titrationskurve in einer linearen Beziehung der Form:

$$f(x_1, x_2, x_3 \dots x_R) = 0 \quad (17)$$

<sup>9)</sup> Die Lösung nach der Methode der kleinsten Quadrate von Systemen der Lineargleichungen wird z. B. in: J. W. M. DU MOND & E. R. COHEN, Rev. modern Physics 25, 691 (1953), behandelt.

ausdrücken, wobei  $\kappa_r$  die Bruttobasizitätskonstante der Säure  $H_rL$ , bzw. die Bruttostabilitätskonstante des Metallkomplexes  $ML_r$  ist. Handelt es sich um die Titration eines Liganden  $L$ , der maximal  $P$  Protonen aufnehmen kann, oder einer Säure  $H_pL$  mit Lauge, dann gilt die Gleichung<sup>10)</sup>:

$$\sum_{p=0}^P (\bar{p} - p) \kappa_p [H]^p = 0 \quad (18)$$

für  $\kappa_p = [H_p L] / [H]^p [L]$ .

Die unter (18) angegebene Gleichung ist die sog. Protonierungsfunktion, wobei  $\bar{p}$  den Protonierungsgrad bedeutet, der in den zwei genannten Fällen durch die folgenden zwei Beziehungen aus den experimentellen Daten berechenbar ist:

$$\bar{p} = \frac{[H]_t - [H] + [OH]}{[L]_t} = P - \frac{[OH]_t - [OH] + [H]}{[L]_t} \quad (19)$$

Der Index  $t$  bedeutet die totale Konzentration des in Klammern bezeichneten Stoffes,  $[H]_t$  und  $[OH]_t$  sind die totalen Konzentrationen der zugefügten Mineralsäure, bzw. Lauge.

Für die weiteren Berechnungen benötigt man eine Beziehung, in der nur die Messgrösse, d. h.  $[H]$ , und bekannte Parameter erscheinen. Es wird deshalb die folgende Kombination von (18) und (19) herangezogen:

$$\sum_{p=0}^P \{ [H]_t - [OH]_t + [OH] - [H] + [P - p] [L] \} [H]^p \kappa_p = 0, \quad (20)$$

wobei, wenn  $L$  mit Mineralsäure titriert wird,  $P$  in  $(P-p)$  durch Null ersetzt werden muss.

Die analoge Gleichung der Protonierungsfunktion bei der Komplexbildung des Metall-Ions  $M$  mit dem Liganden  $L$  ist die Komplexbildungsfunktion<sup>6)</sup>:

$$\sum_{n=0}^N (\bar{n} - n) \beta_n [L]^n = 0, \quad (21)$$

wobei  $\beta_n = [ML_n] / [M] \cdot [L]^n$  und  $N$  die maximale Anzahl von Ligandmolekeln, die am Metall-Ion gebunden sind, bedeutet.

Unter Berücksichtigung der Beziehungen zwischen den Konzentrationen der verschiedenen in der Lösung enthaltenen Teilchen:

$$[M]_t = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots = \sum_{n=0}^N [M] [L]^n \beta_n \quad (22)$$

$$\begin{aligned} [L]_t &= [H_p L] + [H_{p-1} L] + \dots + [ML] + 2 [ML_2] + 3 [ML_3] + \dots = \\ &= \sum_{p=0}^P [H]^p [L] \kappa_p + \sum_{n=0}^N n [M] [L]^n \beta_n \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} [OH]_t - [OH] + [H] &= [H_{p-1} L] + 2 [H_{p-2} L] + \dots + P [L] + P [ML] + 2 P [ML_2] + \dots = \\ &= \sum_{p=0}^P (P-p) [H]^p [L] \kappa_p + P \sum_{n=0}^N n [M] [L]^n \beta_n \end{aligned} \quad (24)$$

$$(\kappa_0 = \beta_0 = 1)$$

<sup>10)</sup> G. SCHWARZENBACH, *Helv.* 33, 947 (1950).

erhält man für den Komplexbildungsgrad  $\bar{n}$ :

$$\begin{aligned} \bar{n} &= \frac{[L]_t - \sum_{p=0}^P [HpL]}{[M]_t} = \frac{[L]_t - \sum_{p=0}^P \kappa_p [H]^p [L]}{[M]_t} = \\ &= \frac{[L]_t - \sum_{p=0}^P \kappa_p \cdot [H]^p \frac{P[L]_t - [OH]_t + [OH] - [H]}{\sum_{p=0}^P p \kappa_p [H]^p}}{[M]_t} = \\ &= \frac{[L]_t - \{P[L]_t - [OH]_t + [OH] - [H]\} \frac{\sum_{p=0}^P \kappa_p [H]^p}{P}}{\sum_{p=0}^P p \kappa_p [H]^p} \quad (25) \end{aligned}$$

wenn es sich um die Neutralisation einer Säure  $H_pL$  in Anwesenheit des Metall-Ions M für  $[M]_t \leq [L]_t$  handelt.

Durch Einsetzen von (25) in (21) erhält man endlich:

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^N \left\{ [L]_t - (P[L]_t - [OH]_t + [OH] - [H]) \frac{\sum_{p=0}^P \kappa_p [H]^p}{P} - n[M]_t \right\} \times \\ \times \left[ \frac{P[L]_t - [OH]_t + [OH] - [H]}{\sum_{p=0}^P p \kappa_p [H]^p} \right]^n \cdot \beta_n = 0, \quad (26) \end{aligned}$$

wo nur die  $N \beta_n$  als Unbekannte erscheinen.

Jeder der  $I$  Messpunkte einer Titrationskurve muss die entsprechende lineare Gleichung (20) oder (26) erfüllen, sofern man für die Konstanten  $\kappa_p$ , bzw.  $\beta_n$  die richtigen Werte einsetzt. Die bekannten Werte dieser Konstanten sind gewöhnlich mit einem Fehler behaftet, so dass beim Einsetzen die Beziehungen nur bis zu einem gewissen Grad erfüllt werden. Bei jedem Messpunkt  $i$  ist deshalb in Gleichung (17) die rechte Seite nicht gleich Null, sondern weicht etwas ab. Wir werden diese Abweichung mit  $v_i$  bezeichnen:

$$f_i(x_1, x_2, \dots, x_R) = v_i. \quad (27)$$

Da die verschiedenen Summanden in (18) und (21) von der Konzentration des freien Wasserstoff-Ions, bzw. des freien Liganden abhängen, sind die  $v_i$ -Werte bei den verschiedenen Messpunkten nicht konstant, sondern sie wachsen mit den genannten Konzentrationen.

Die Standardabweichungen  $s_i$  der Funktionen  $f_i$  wachsen auch parallel mit diesen Konzentrationen und verursachen dementsprechend eine Änderung der Gewichte  $\omega_i$  die von  $s_i$  wie folgt abhängen:

$$\omega_i = 1/s_i^2 \quad (28)$$

Die  $I$  Fehlergleichungen (27) werden deshalb durch die folgenden ersetzt:

$$\sqrt{\omega_i} \cdot f_i(X_1, X_2, \dots, X_R) = \sqrt{\omega_i} v_i = \bar{v}_i. \quad (29)$$

Die Gleichungen (20) und (26) haben die Form:

$$f_i(x_1, x_2, x_3, \dots, x_R) = \sum_{r=0}^R a_{ir} b_i^r x_r. \quad (30)$$

Dabei ersetzen die  $a_{ir}$  die durch die geschweiften Klammern gegebenen Koeffizienten und die  $b_i$  die  $[H_i]$ , bzw.  $[L_i]$ <sup>11)</sup>.

Die Fehlergleichungen (29) ergeben dann mit (30) die folgende Beziehung:

$$\sqrt{\omega_i} f_i(x_1, x_2, x_3, \dots, x_R) = \sqrt{\omega_i} \sum_{r=0}^R a_{ir} b_i^r x_r = \bar{v}_i. \quad (31)$$

Die  $\bar{v}_i$  können als Komponenten eines Vektors in einem I-dimensionalen Raum aufgefasst werden. Die Methode der kleinsten Quadrate verlangt, dass die  $x_r$  ( $r = 1, 2, 3, \dots, R$ ) so gewählt werden, dass die Länge des Fehlervektors  $\bar{v}_i^2$  minimiert wird. Das ergibt die Gleichungen:

$$\frac{\partial \sum_{i=0}^I \bar{v}_i^2}{\partial x_r} = 0 \quad (r = 1, 2, 3, \dots, R). \quad (32)$$

Die  $R$  partiellen Ableitungen der  $\bar{v}_i^2$  nach den Unbekannten  $x_1, x_2, \dots, x_R$  liefern dann das linear inhomogene System der sog. Normalgleichungen in  $x_r$ .

Dabei ist jeder Koeffizient der Unbekannten bereits eine Kombination der Koeffizienten aus den Fehlergleichungen.

Die Lösung dieses Systems nach den  $x_r$  erfolgt nach KRAMER oder durch eine Matrixinversion, wie sie SULLIVAN<sup>1)</sup> bevorzugt.

In beiden Fällen sind die Berechnungen zeitraubend und, wie hier gezeigt wird, unnötig.

Die Dreiecksmatrix  $C$ , die man durch Orthonormierung der Matrix  $A$  der Koeffizienten der Fehlergleichungen erhält, ergibt nämlich auf ganz einfache Weise die gewünschten  $x_r$ <sup>12)</sup>.

Für das Gelingen dieser Berechnung werden zuerst die Summanden der Fehlergleichungen so umgeordnet, dass in der ersten Kolonne der Matrix  $A$  die Koeffizienten von  $x_R$  sind, in der zweiten Kolonne diejenigen von  $x_{R-1}$ , usw., und in der  $R + 1$ -Kolonne die absoluten Glieder. Durch Orthonormierung wird dann  $A$  durch das Produkt der orthonormierten Matrix  $B$  und der Dreiecksmatrix  $C$  ersetzt:

$$A = B C, \quad (33)$$

wobei  $C$  wie folgt mit der Unbekannten  $x_r$  verknüpft ist:

$$C x + z = 0. \quad (34)$$

$x$  ist der Vektor mit Komponenten  $x_R, x_{R-1}, \dots, x_1$ , und  $z$  derjenige der Elemente der  $R + 1$ -Kolonne der Dreiecksmatrix. Die Auflösung dieses Gleichungssystems gibt

<sup>11)</sup> In der Beziehung (26) wurde der zweite Faktor durch die Konzentration des freien Liganden ersetzt. Diese wird immer vor der eigentlichen Ausgleichsrechnung berechnet und deshalb lässt sich diese Substitution verantworten (siehe (21)).

<sup>12)</sup> E. STIEFEL, Einführung in die numerische Mathematik; B. G. Teubner, Stuttgart 1961, S. 52-54.

sofort die gewünschten Unbekannten. Da  $C = (c_{ik})$  eine Dreiecksmatrix ist, die unterhalb der Hauptdiagonale nur Nullen enthält, ergibt sich das Gleichungssystem (35):

$$\begin{aligned}
 c_{11} x_R + c_{12} x_{R-1} + \dots + c_{1R} x_1 + c_{1,R+1} &= 0 \\
 c_{22} x_{R-1} + \dots + c_{2R} x_1 + c_{2,R+1} &= 0 \\
 \dots & \\
 \dots & \\
 c_{R-1,R-1} x_2 + c_{R-1,R} x_1 + c_{R-1,R+1} &= 0 \\
 c_{R,R} x_1 + c_{R,R+1} &= 0
 \end{aligned}
 \tag{35}$$

Man erhält so zunächst die Unbekannte  $x_1$  mit der letzten Gleichung, und durch sukzessives Einsetzen in die vorangehenden Gleichungen der Reihe nach die übrigen, zuletzt  $x_R$ .

Die Diagonalelemente  $c_{ii}$  der Dreiecksmatrix erlauben zusätzlich die Berechnung der Standardabweichung der erhaltenen Unbekannten, z. B. beträgt die Standardabweichung der r-ten Konstanten:

$$s_{x_r} = \frac{c_{R+1,R+1}}{c_{R-r+1,R-r+1} \sqrt{I-r}} .
 \tag{36}$$

Wir können dann bei der Angabe einer Stabilitätskonstanten auch die berechnete Unsicherheit zufügen. Als solche wird das Doppelte der entsprechenden Standardabweichung  $s_{x_r}$  benützt, da das Intervall  $\pm 2 s_{x_r}$  95% der einzelnen Resultate um den Mittelwert enthält.

Es bleiben noch für die praktische Anwendung der Methode einige Erläuterungen bezüglich der Berechnung der Gewichte der einzelnen Messpunkte  $\omega_1$  anzufügen, wobei hier einige Vereinfachungen<sup>13)</sup> vorgenommen worden sind. Die Gewichte werden aus der mittleren Abweichung  $s_1$  der Verbesserungen  $v_1$  mit Hilfe der Gleichung (28) berechnet.  $s_1$  ist auch die Standardabweichung der Funktion  $f_1$ , die für gegebene  $x_r$  nur von den Koeffizienten  $a_{1r}$  und  $b_1$  abhängt und deshalb aus deren Standardabweichungen nach

$$s_1 = \sqrt{\left(\frac{\partial f_1}{\partial a_{1r}}\right)^2 s_{a_{1r}}^2 + \left(\frac{\partial f_1}{\partial b_1}\right)^2 s_{b_1}^2}
 \tag{37}$$

berechnet wird.

Da die Standardabweichung  $s_{a_{1r}}$  sehr klein gegenüber  $s_b$  ist, wird der erste Summand vernachlässigt. Mit der Annahme, dass  $a_{1r}$  unabhängig von  $b_1$  ist, ergibt sich durch Kombination von (27) und (25):

$$s_i = \sum_{r=1}^R r a_{1r} b_1^{r-1} x_r s_{b_1} .
 \tag{38}$$

Für  $s_{b_1}$  setzt man mit Berücksichtigung der unter A. 2.a angegebenen Erläuterungen in Gleichung (38):

$$s_{b_1} = 2,302 [b_1] s_{pb} ,
 \tag{39}$$

wobei  $s_{pb}$  die Standardabweichung von  $pb$  ist<sup>13)</sup> ( $pb = -\log[b]$ ). Die Beziehungen (28), (38) und (39) ermöglichen dann, für jeden Satz der Konstanten  $x_r$  und angenommene  $s_{pb}$  das Gewicht  $\omega_1$  zu berechnen. Die in (38) enthaltenen  $x_r$  sind *a priori* vor der Ausgleichrechnung nicht bekannt, und es werden dafür zuerst approximative Werte eingesetzt. Man erhält dann aus  $\omega_1$  vorläufige Resultate. Nur die mehrmalige Wiederholung der Berechnung mit den durch verbesserte Stabilitätskonstanten neu erhaltenen  $\omega_1$  ermöglicht die Bestimmung der endgültigen Werte.

<sup>13)</sup> Es wurde z. B. die Konstanz von  $s_{pb}$  angenommen. Für  $b = H$  gilt das immer, wie man unter A. 2.a gezeigt hat. Wie weit diese Annahme für  $b = L$  gilt, wird in einer späteren Veröffentlichung diskutiert.

b) Durch Einsetzen der Bildungskonstanten  $\kappa_r$  in Gleichung (29) werden die Verbesserungen  $\bar{v}_1$  der einzelnen experimentellen Messpunkte erhalten. Wenn diese Abweichungen nur vom Zufall hervorgerufen sind, gehören die entsprechenden  $\bar{v}_1^2$ -Werte einer sog.  $\chi^2$ -Verteilung<sup>14)</sup> an. Man kann andererseits zeigen, dass bei einer solchen Verteilung die Summe  $\chi^2$  der einzelnen Werte in einer engen Beziehung zu den Freiheitsgraden von (31): I-R steht:

$$\chi^2 = I - R, \quad (40)$$

und deshalb die Bedingung

$$\frac{\sum^I w_i v_i^2}{I - R} = \frac{\sum^I \bar{v}_i^2}{I - R} = 1 \quad (41)$$

gelten muss.

Wenn die  $\omega_1$  der Gleichung (41) nicht genügen, hat man sie durch  $\tau\omega_1$  zu ersetzen [ $\tau^{-1} = \sum \bar{v}_i^2 / (I-R) = c_{R+1, R+1}^2 / (I-R)$ ]. Dadurch werden die zugehörigen  $\kappa_r$  nicht geändert, denn die  $w_i$  sind nur bis auf einen konstanten Faktor bestimmt.

Die bei der Ausgleichrechnung angewendeten  $s_{pb}^*$  ergeben dann durch Division mit  $\sqrt{\tau}$  die experimentelle Standardabweichung:

$$s_{pb} = \frac{s_{pb}^*}{\sqrt{\tau}} = \frac{s_{pb}^*}{\frac{c_{R+1, R+1}}{\sqrt{I - R}}} \quad (42)$$

in pb-Einheiten für die betrachtete Titrationskurve.

c) Die Bestimmung der Stabilitätskonstanten nach der bereits angegebenen Methode lässt sich nur anwenden, wenn die Gleichung (29) alle in der Lösung auftretenden Gleichgewichte beschreibt. Leider trifft man oft noch andere Teilchen als die einfachen  $ML_n$ -Komplexe, besonders Hydrogen-, Hydroxo- und polynucleare Komplexe, die nicht mit (29) zu erfassen sind. Die Existenz dieser Assoziante kann aus der erhaltenen Komplexbildungskurve  $f(\bar{n}, -\log[L]) = 0$  bewiesen werden, da bei verschiedenen totalen Konzentrationen an Liganden und Metall-Ionen diese nicht zusammenfallen.

Wenn solche Komplexe vorhanden sind, werden zur Aufklärung der komplizierten Gleichgewichte die sog. Überschusstitrationen herangezogen<sup>10)</sup>. Zu diesem Zweck benützt man Lösungen, in denen sich das Metall-Ion in einer so hohen Konzentration gegenüber derjenigen des Liganden befindet, dass letztere während der Titration praktisch nicht verändert wird.

Wegen dieser Bedingung und des M.W.G. bleibt dann das Verhältnis der Konzentrationen der m verschiedenen p-protonierten Komplexe  $M_m H_p L$  konstant. Die Titrationskurve gehorcht deshalb der Beziehung (18), wo man die dort angegebenen Konstanten mit  $\kappa_p'$ :

$$\kappa_p' = \frac{\sum_{m=0} [M_m H_p L]}{[H]^p \{ \sum_{m=0} [M_m L] \}} \quad (43)$$

ersetzt hat. Man kann dann mit Hilfe der Gleichung (18) aus mehreren experimentellen Punkten die P  $\kappa_p'$ -Konstanten erhalten.

Für die weitere Berechnung der Stabilitätskonstanten genügt die Kombination dieser Zahlen mit den P Basizitätskonstanten der Base L, wenn m nie grösser als 1 ist.

<sup>14)</sup> H. CRAMÉR, *Mathematical Methods of Statistics*, Princeton University Press, Princeton 1946.

Für  $m$  grösser als 1 benötigt man mindestens  $m$  Übersusstitionen bei verschiedenen Metall-Ion-Konzentrationen und evtl. die Äquivalent-Kurve aus gleichen Konzentrationen an Ligand und Metall.

Die Berechnungen bei der Bildung von einfachen Hydroxokomplexen bereitet dagegen keine Schwierigkeiten. Die entsprechenden Puffergebiete werden mit (18) ausgewertet.

d) Die Berechnung der Basizitätskonstanten und der Stabilitätskonstanten nach der Methode der kleinsten Quadrate erweist sich bei Benützung gewöhnlicher Rechenmaschinen als sehr umständlich. Erstens treten beim Ablesen und beim Kopieren der einzelnen Resultate immer Fehler auf, was eine ständige Kontrolle der Zahlen erfordert, und zweitens erhält man die richtige Lösung erst nach mehrtägigem Rechnen.

Die programmgesteuerte Rechenmaschine erlaubt aber, das eigentliche Rechnen bis auf einige Minuten zu reduzieren.

Wenn das Programm und die auf der Lochkarte registrierten Messresultate kontrolliert wurden, sind dabei alle Fehlerquellen ausgeschlossen. Derart entstand das Programm n. 3576 für die ERMETH<sup>15)</sup>. Dieses Programm erlaubt, gleichzeitig die Berechnungen der folgenden Grösse durchzuführen:

Fall I: Basizitätskonstanten

Fall II: Stabilitätskonstanten aus angegebenen Bildungsgraden  $\bar{n}$  und dazugehörigen Konzentrationen des freien Liganden

Fall III: Stabilitätskonstanten direkt aus den experimentellen Ergebnissen.

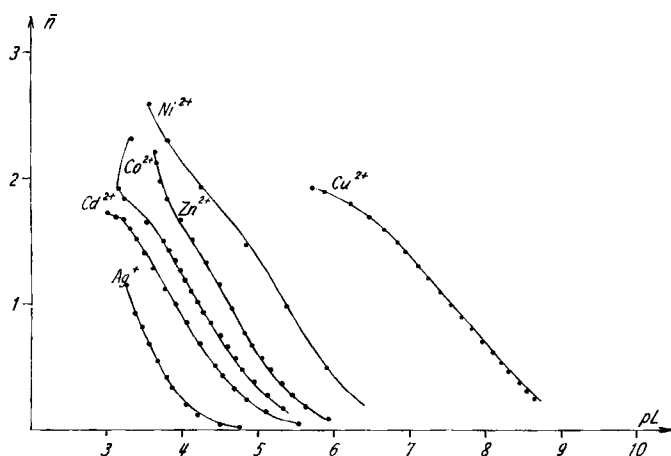


Fig. 4. Bildungskurven einiger Metallglycinat-Komplexe

Dabei werden natürlich auch die Standardabweichungen der ermittelten Konstanten und der Fehlergleichungen angegeben.

Die Maschine entscheidet selbst, nach welchem Fall die angegebenen Zahlen berechnet werden müssen.

Im Fall III liefert sie zuerst für jeden Messpunkt den Bildungsgrad  $\bar{n}$  und die Konzentration des freien Liganden: diese Grössen erlauben dann die Aufzeichnung

<sup>15)</sup> Elektronische Rechenmaschine der Eidg. Techn. Hochschule.

der Bildungskurve der betrachteten Titration. Gemäss unserer vorläufigen Annahme, d. h.  $\partial a_{1r} / \partial b_1$  und  $\partial s_{pb} / \partial b_1 = 0$  wurden hier nur Liganden in Betracht gezogen, die im pH-Bereich, wo Komplexbildung stattfindet, einfach protoniert sind.

Die Resultate einiger Rechnungen bei den Metallglycinat-Komplexen sind in Tab. 3 ersichtlich. Zum Verständnis der Resultate wurden in Fig. 4 die Bildungskurven, die als Grundlage für unsere Berechnung dienten, wiedergegeben. Man erkennt bei diesen Kurven sofort das Vorhandensein von Punkten, die sehr stark von allen andern abweichen und die gewöhnlich am Schluss der Kurve liegen, entsprechend den Gleichgewichtsmischungen mit einem verhältnismässig hohen pH. Vermutlich sind bei diesen Lösungen schon die Hydroxide der Metall-Ionen anwesend, was das Abweichen in der immer gleichen Richtung bestätigt. Deshalb wurden bei der Berechnung nicht immer alle Punkte berücksichtigt. Das Ausschalten der letzten Punkte ist durch eine Verbesserung der Standardabweichungen gekennzeichnet. So z. B. bei  $\text{Co}^{2+}$ , wo in der zweiten Zeile 3 Punkte nicht herangezogen worden sind. Dasselbe gilt auch für  $\text{Zn}^{2+}$ , wo 2 Punkte weggelassen worden sind.

Tabelle 3. Stabilitätskonstanten von Metallglycinat-Komplexen und deren Standardabweichungen bei  $20^\circ$  und  $\mu = 0,10$  ( $\text{NaNO}_3$ )

Metall-Ion	I	R	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	s*)	
$\text{Co}^{2+}$	20	3	$4,672 \pm 0,015$	$8,490 \pm 0,034$	$11,005 \pm 0,046$	0,035	
	17	3	$4,684 \pm 0,010$	$8,476 \pm 0,012$	$11,121 \pm 0,030$	0,021	
	17	2	$4,663 \pm 0,009$	$8,533 \pm 0,008$		0,020	
$\text{Ni}^{2+}$	6	3	$5,824 \pm 0,046$	$10,627 \pm 0,041$	$14,400 \pm 0,031$	0,070	
$\text{Cu}^{2+}$	20	2	$8,068 \pm 0,035$	$15,153 \pm 0,046$		0,11	
	17	2	$8,188 \pm 0,008$	$15,088 \pm 0,009$		0,025	
	17	3	$8,183 \pm 0,007$	$15,104 \pm 0,013$	$(\beta_3 = -1,12 \cdot 10^{20} \pm 0,286)$		
$\text{Zn}^{2+}$	17	3	$5,011 \pm 0,018$	$9,137 \pm 0,033$		$12,613 \pm 0,031$	0,045
	15	3	$4,995 \pm 0,009$	$9,225 \pm 0,013$		$12,333 \pm 0,023$	0,019
$\text{Ag}^+$	12	2	$3,261 \pm 0,022$	$6,783 \pm 0,015$		0,030	
$\text{Cd}^{2+}$	10	2	$4,239 \pm 0,008$	$7,759 \pm 0,011$		0,017	
	16	2	$4,256 \pm 0,009$	$7,761 \pm 0,010$		0,025	

\*) s: Standardabweichung der Konzentration des freien Liganden in log. Einheiten pb entsprechend der  $\chi^2$ -Verteilung.

Auch bei  $\text{Cu}^{2+}$  verursachen die letzten Kurvenpunkte eine hohe Standardabweichung (Zeile 1). Die Rechnung mit der ERMETH dauerte in diesem Fall ca. 1 Stunde, was auf die schlechte Konvergenz der Elemente der Matrix A zurückzuführen ist.

Bei den von uns gewählten Konzentrationen kann der Bildungsgrad  $\bar{n}$  bei  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  die obere Grenze N nicht erreichen, da die 1:3-Komplexe zu schwach sind. Es erhebt sich deshalb die Frage, ob die erhaltenen Punkte mit genügender Genauigkeit die Komplexbildung dieser Metall-Ionen angeben können, d. h. ob alle 3 Komplexbildungskonstanten zu ermitteln sind.

Bei  $\text{Co}^{2+}$  ist sicherlich die dritte Stabilitätskonstante zu klein: die Auflösung der Gleichung (26) nach 3 (zweite Zeile) oder nach 2 (dritte Zeile) Unbekannten gibt gleich gute Resultate, so dass  $\log \beta_3$  mit Vorbehalt zu nehmen ist.

Werden jedoch die Messpunkte von  $\text{Cu}^{2+}$  mit der Annahme R = 3 berechnet, erhält man für  $\beta_3$  (dritte Zeile) eine negative Zahl: in diesem Fall existieren eindeutig nur die Komplexe 1:1 und 1:2.

Das Problem der «Eindeutigkeit» der erhaltenen Resultate ist nicht immer so einfach zu lösen wie beim  $\text{Cu}^{2+}$ , und wir werden in einer späteren Mitteilung darauf zurückkommen.



### C. Diskussion

a) Von den verschiedenen Fehlerquellen wird bei der Ausgleichrechnung zur Bestimmung der Basizitätskonstanten  $\kappa_r$  auch der pH-Fehler herausgezogen. Dieser verursacht in der ganzen pH-Skala Streuungen zwischen dem gemessenen  $\text{pH}_1$  und dem Sollwert innerhalb eines begrenzten Bereichs, der durch die Standardabweichung  $s_{\text{pH}}$  und die entsprechende GAUSS'sche Fehlerfunktion charakterisiert wird. Das  $\text{pH}_1$  ist deshalb, wie man sagt, normal verteilt. Dagegen ist die Konzentration des freien Wasserstoff-Ions  $[\text{H}_1]$  nur in erster Annäherung normal verteilt, solange diese als lineare Funktion des  $\text{pH}_1$  angenommen werden kann. Die Potenzen dieser Konzentration  $[\text{H}_1]^p$ , die in der Protonierungsfunktion erscheinen, besitzen eine Standardabweichung, die mit  $p$  wächst und bei der deshalb oft zwischen  $\text{H}_1$  und seinem Logarithmus keine Linearität mehr angenommen werden kann. Dann besitzen die Verbesserungen  $\bar{v}_1$ , die als Summe nicht normal verteilter  $[\text{H}_1]^p$ -Funktionen betrachtet werden können, keine normale Verteilung, und folglich ist die Erfülltheit der  $\chi^2$ -Bedingung nicht mehr zu erwarten, was die genaue Bestimmung der Standardabweichungen der einzelnen Konstanten verunmöglicht.

Diese Überlegungen gelten auch bei der Metallkomplexbildung, sofern die Variable  $\log[\text{L}]$ , wie bei pH-Messungen, normal verteilt ist.

b) Bei Fehlerrechnungen benützt man immer normalverteilte Variablen, da nur diese durch den Mittelwert und die entsprechende Standardabweichung definiert sind. So rechnet man z. B. hier am besten mit der Grösse  $\log \kappa_{ir}$ , da diese eine lineare Funktion der normal verteilten Variablen  $\text{pH}_1$  bzw.  $\text{pL}_1$  ist.

Leider kann aber die logarithmische Grösse nur bei 1-protoniger Säure wie Essigsäure oder bei 1:1-Metallkomplexen direkt erhalten werden, da sonst keine Möglichkeit besteht, die allgemeine lineare Gleichung (30) zwischen den  $\kappa_r$  zu logarithmieren.

Andererseits ist der beste Wert einer Konstanten nach der angegebenen Ausgleichrechnung das arithmetische Mittel  $\bar{\kappa}_r$  der einzelnen  $\kappa_r$ , und nicht der Logarithmus davon. Dieser Mittelwert ist aber nur sinnvoll, wenn zugleich die einzelnen  $\log \kappa_r$  normal verteilt sind, d. h. für so kleine Abweichungen der Konstanten  $\kappa_r$ , dass die Differenzen  $\kappa_r - \bar{\kappa}_r$  und  $\log \kappa_r - \overline{\log \kappa}_r$  proportional sind, was

$$2 s_r \leq 0,13 \bar{\kappa}_r \quad (44)$$

entspricht.

c) Für die Bestimmung der N Stabilitätskonstanten  $\beta_n$  oder der P Basizitätskonstanten  $\kappa_p$  begnügt man sich gewöhnlich neben der Eichung mit der zweimaligen Aufnahme einer Titrationskurve, ausgehend von einer dafür vorbereiteten Lösung, zu welcher Lauge oder Mineralsäure hinzugegeben wird. Dadurch wird der Komplexbildungsgrad bzw. der Protonierungsgrad beliebig variiert und die ganze Komplexbildungs- bzw. Protonierungs-Kurve erhalten.

Die Berechnungen aus den erhaltenen Messdaten mit der beschriebenen Ausgleichrechnung liefert dann einen Satz von Konstanten, der am besten die experimentelle Titrationskurve wiedergibt.

Wie an Hand der Essigsäure gezeigt wurde, ist es aber auch bei zweimaliger Aufnahme der Titrationskurve nicht sinnvoll, das  $\text{pK}$  und dessen Standardabweichung nach der angegebenen Methode zu berechnen, solange man den systematischen Fehler der Glaselektrode nicht miteinbezieht.

Da der systematische Fehler innerhalb bestimmter Grenzen bleibt, kann man die ermittelten Konstanten unter Berücksichtigung genügender, in verschiedenen Tagen mit mehreren Elektroden aufgenommener Titrationskurven als einzelne Elemente einer Grundgesamtheit betrachten. Dadurch wird der systematische mit einem zufälligen Fehler, der dem statistischen Gesetz der Fehlerrechnung gehorcht, ersetzt.

Da der Unterschied  $pK - \overline{pK}$  des ermittelten und des erwarteten  $pK$ -Wertes innerhalb ca. 0,02 pH-Einheiten konstant bleibt (siehe Tabelle 2), müssen für die Gültigkeit der «t»-Prüfverfahren die Standardabweichungen  $s_E$  der einzelnen Resultate einer Titration nach Gleichung (13), zum mindesten 0,03 pH-Einheiten, angesetzt werden.

Der systematische Fehler der Glaselektrode lässt sich dann durch seine mittlere Standardabweichung  $s_E$  charakterisieren und erlaubt, in Kombination mit dem aus der Ausgleichrechnung erhaltenen  $s$ , die Berechnung der totalen mittleren quadratischen Abweichung  $s_{tot}$  der Essigsäurekonstanten:

$$s_{tot} = \sqrt{s^2 + s_E^2}. \quad (45)$$

Diese Beziehung gilt für alle 1-protonigen Säuren und kann für jede Bruttobasizitätskonstante  $\kappa_p$  erweitert werden, indem man  $s_E^2$  durch  $p s_E^2$  ersetzt:

$$(s_p)_{tot} = \sqrt{s_p^2 + p s_E^2}, \quad (46)$$

da in  $\kappa_p$  die Wasserstoffionkonzentration in der  $p$ -ten Potenz erscheint. Wesentlich grösser ist die mittlere Abweichung bei der Komplexbildung, besonders dann, wenn der Ligand in Lösung in einer protonierten Form  $H_pL$  vorliegt, weil die aus den Basizitätskonstanten und pH berechnete Konzentration des freien Liganden  $[L]$  die Abweichungen  $s_{pH}$  und  $(s_p)_{tot}$  in (26) fortpflanzt.

Im allgemeinen erhält man dann für die Stabilitätskonstante  $\beta_n$ :

$$(s_n)_{tot} = \sqrt{s_n^2 + n p s_E^2} \quad (47)$$

Die absoluten Unsicherheiten für das  $pK$  einprotoniger Säuren betragen  $\pm 0,06$  in dez. logarithmischen Einheiten, und gleichviel für den log der Stabilitätskonstanten der 1:1-Komplexe und  $p = 1$ , d. h. viel mehr als was man mit einer Ausgleichrechnung der Messresultate einer Titrationskurve erhält.

#### SUMMARY

The various sources of error involved in the determination of acidity constants using a glass electrode are discussed. The results are extended to the elucidation of metal complex equilibria. It is shown how the best set of equilibria constants may be obtained using a weighted least square method. The method is applied to the glycinate complexes of some bivalent metal ions.

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie  
der Eidg. Technischen Hochschule