

## Zur Lichtabsorption der $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ -Ionen.

Von  
**H. Kobsa.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(*Eingelangt in 1. Fassung am 9. November 1954, in endgültiger Form am 1. Juni 1955.*)

Aus von *G. Kortüm* angegebenen Werten für den scheinbaren Extinktionskoeffizienten von Lösungen von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in 0,005 n Schwefelsäure werden die Extinktionskoeffizienten der  $\text{HCrO}_4^-$ - und  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ -Ionen bei 313, 366 und 436  $\text{m}\mu$  berechnet.

Vor einiger Zeit benötigten wir für bestimmte Berechnungen die Zahlenwerte der Extinktionskoeffizienten der  $\text{HCrO}_4^-$ - und  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ -Ionen in wäßriger Lösung bei 366 und 436  $\text{m}\mu$ . Die Durchsicht der einschlägigen Literatur ergab, daß wohl zahlreiche Messungen der Lichtabsorption wäßriger Chromsäure- bzw. Chromatlösungen bei verschiedenen Konzentrationen und pH-Werten vorliegen, daß aber von den Einzelwerten der Extinktionskoeffizienten der in diesen Lösungen miteinander im Gleichgewicht stehenden Ionen bzw. Neutralmolekülen nur diejenigen für die  $\text{CrO}_4^-$ - und  $\text{HCrO}_4^-$ -Ionen bekannt sind, während es schon bezüglich des  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ -Ions an Angaben mangelt. Das hat seinen Grund darin, daß es zwar durch Wahl geeigneter Versuchsbedingungen unschwer gelingt, Lösungen zu erhalten, in denen praktisch das gesamte enthaltene sechswertige Chrom als  $\text{CrO}_4^-$ -Ionen vorliegt, und deren Lichtabsorption zu messen, — und man ferner auch nicht viel fehlgeht, wenn man die aus der Lichtabsorption hochverdünnter, schwach angesäuerter  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösungen berechneten Werte des scheinbaren Extinktionskoeffizienten denen des Extinktionskoeffizienten des  $\text{HCrO}_4^-$ -Ions gleichsetzt, — es anderseits aber unmöglich ist, die Extinktion des  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ -Ions direkt zu bestimmen: Selbst die konzentriertesten Lösungen, die überhaupt erhalten werden können, enthalten immer noch nennenswerte Mengen

von HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ionen, daneben aber wahrscheinlich bereits erhebliche Mengen von Polychromationen. Abgesehen davon gibt es auch eine Reihe von anderen Gründen, die an hochkonzentrierten Lösungen gemessene Werte von Extinktionskoeffizienten problematisch erscheinen lassen.

Um dennoch den Extinktionskoeffizienten des Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>=</sup>-Ions zu bestimmen, kann man einen der beiden folgenden Wege einschlagen:

A. Man mißt den scheinbaren Extinktionskoeffizienten von Lösungen, die HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>- und Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>=</sup>-Ionen im Gleichgewicht nebeneinander enthalten, und ermittelt ferner mit Hilfe einer unabhängigen Methode die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



$$K_1 = (\text{Cr}_2\text{O}_7^=) / (\text{HCrO}_4^-)^2, \quad (1 \text{ a})$$

aus welchen Größen sich dann der Extinktionskoeffizient des Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>=</sup>-Ions berechnen läßt.

B. Man berechnet aus der Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Extinktionskoeffizienten mit Hilfe der Methoden der Ausgleichsrechnung unmittelbar sowohl die Extinktionskoeffizienten der miteinander im Gleichgewicht stehenden Ionen wie auch den Wert der Gleichgewichtskonstanten.

Wir haben uns in der vorliegenden Arbeit der erstgenannten Methode bedient, wobei ursprünglich beabsichtigt war, für  $K_1$  den von *Neuss* und *Rieman*<sup>1</sup> angegebenen Wert einzusetzen. Inzwischen haben aber *Tong* und *King*<sup>2</sup> die Resultate einer Untersuchung nach Methode B veröffentlicht. Der von diesen Autoren angegebene Wert für  $K_1$  ( $\mu$  bedeutet die Ionenstärke):

$$\log K_1 = 1,55 + 1,01 \sqrt{\mu} / (1 + 1,5 \sqrt{\mu}) \quad (1 \text{ b})$$

scheint in Anbetracht der bei Absorptionsmessungen erzielbaren ziemlich großen Genauigkeit exakter zu sein als der von *Neuss* und *Rieman* mit Hilfe von Untersuchungen mit einer Glaselektrode erhaltene; darüber hinaus gestattet seine Benutzung auch eine unmittelbare Gegenüberstellung der Resultate. Daher haben wir dem Werte nach (1 b) schließlich den Vorzug gegeben.

Zur Grundlage unserer Berechnungen haben wir die Messungen von *G. Kortüm*<sup>3</sup> gewählt, da uns diese in vielerlei Hinsicht als die am besten geeigneten erschienen: Erstens überstreichen sie einen ziemlich großen Konzentrationsbereich (siehe Tabelle 1); zweitens bedingt die Verwendung von 0,005 n Schwefelsäure als Lösungsmittel für das K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,

<sup>1</sup> *J. D. Neuss* und *W. Rieman*, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 2238 (1934).

<sup>2</sup> *J. Y. Tong* und *E. L. King*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 6181 (1953).

<sup>3</sup> *G. Kortüm*, Z. physik. Chem., Abt. B **33**, 243 (1936).

daß die Gleichgewichtskonzentrationen sowohl der  $\text{CrO}_4^{2-}$ -Ionen einerseits wie auch der  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ -Moleküle und  $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$ -Ionen anderseits und deren Beitrag zur Gesamtabsorption hinreichend gering waren (siehe<sup>1</sup> und<sup>2</sup>), um im Rahmen der folgenden Berechnungen vernachlässigt werden zu können, was das einzuschlagende Rechenverfahren entscheidend vereinfachte.

Eine gewisse Komplikation entstand nur dadurch, daß ja der Wert der Gleichgewichtskonstanten  $K_1$  von der Ionenstärke in der Lösung, diese aber ihrerseits wiederum vom Wert der Gleichgewichtskonstanten  $K_1$  abhängt. Dieser Effekt kann an sich durch einen hinreichend großen Fremdelektrolytzusatz leicht unterdrückt werden (siehe z. B.<sup>2</sup>), doch hat *Kortium* entsprechende Messungen nicht ausgeführt.

Bezeichnet man mit

$c$  die Gesamtchromatkonzentration,

$c_1$  die Konzentration der  $\text{HCrO}_4^-$ -Ionen und mit

$c_2$  die Konzentration der  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -Ionen,

wobei zweckmäßigerweise alle Konzentrationsangaben in Grammatom  $\text{Cr}^{6+}$  pro Liter ausgedrückt werden, dann ist:

$$\frac{1/2 \cdot c_2}{(c_1)^2} = K_1^0 \cdot \exp_{10} \left( \frac{1,01 \sqrt{\mu}}{1 + 1,5 \sqrt{\mu}} \right);$$

hierbei ist:

$$\begin{aligned} \mu &= 0,0075 + c_1 + \frac{3}{2} \cdot c_2 = \\ &= 0,0075 + c + \frac{1}{2} \cdot c_2. \end{aligned}$$

In Ermangelung brauchbarer expliziter Lösungen für  $c_1$  und  $c_2$  haben wir uns zur Berechnung dieser Größen eines einfachen und dabei recht genauen Näherungsverfahrens bedient. Hierbei haben wir zunächst, um eine rasche Ermittlung von  $K_1$  zu ermöglichen, die Funktion

$$K_1 = K_1^0 \cdot \exp_{10} \left( \frac{1,01 \sqrt{\mu}}{1 + 1,5 \sqrt{\mu}} \right)$$

durch Auftragen der Funktionswerte von  $K_1$  gegen  $\mu$  graphisch dargestellt, worauf wir wie folgt vorgingen:

1. Die Ionenstärken in den einzelnen Lösungen wurden in erster Näherung zu

$$\mu' = 0,0075 + c$$

— entsprechend vollständiger Hydrolyse zu  $\text{HCrO}_4^-$ -Ionen — angenommen, die zugehörigen Werte von  $K_1$  — die wir hier mit  $K_1'$  bezeichnen wollen — abgelesen und daraus vorläufige Werte für  $c_2$  nach

$$c_2' = \frac{1}{4 K_1'} [ (4 K_1' \cdot c + 1) - \sqrt{8 K_1' \cdot c + 1} ]$$

berechnet.

2. Durch Einsetzen dieser Werte in

$$\mu'' = 0,0075 + c + \frac{1}{2} c_2'$$

erhielten wir die Ionenstärken und somit auch die zugehörigen Werte von  $K_1$  — zur Unterscheidung von den obigen ersten Näherungswerten hier mit  $K_1''$  bezeichnet — mit bereits völlig ausreichender Genauigkeit und daraus schließlich

$$c_2'' = \frac{1}{4 K_1''} [(4 K_1'' \cdot c + 1) - \sqrt{8 K_1'' \cdot c + 1}]$$

und

$$c_1'' = \frac{1}{4 K_1''} [\sqrt{8 K_1'' \cdot c + 1} - 1].$$

Nunmehr konnten wir an die Berechnung der Extinktionskoeffizienten selbst schreiten:

Bezeichnet man ferner mit

$\bar{\varepsilon}$  die scheinbaren Extinktionskoeffizienten der untersuchten Chromatlösungen,

$\varepsilon_1$  den Extinktionskoeffizienten des HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ions und mit

$\varepsilon_2$  den Extinktionskoeffizienten des Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup>-Ions

— wobei alle Extinktionsangaben wiederum auf ein Grammatom Cr<sup>6+</sup> pro Liter als Konzentrationseinheit bezogen seien —, so gilt

$$c \cdot \bar{\varepsilon} = c_1 \cdot \varepsilon_1 + c_2 \cdot \varepsilon_2$$

oder

$$\bar{\varepsilon} = \frac{c_1}{c} \cdot \varepsilon_1 + \frac{c_2}{c} \cdot \varepsilon_2,$$

was wir durch Einführung von

$$f_1 = c_1/c \quad \text{und} \quad f_2 = c_2/c$$

zu

$$\bar{\varepsilon} = f_1 \cdot \varepsilon_1 + f_2 \cdot \varepsilon_2 \tag{2}$$

vereinfachen.

Die besten Werte für  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  sind nun diejenigen, für die

$$\sum_i \{\bar{\varepsilon}_i - [(f_1)_i \varepsilon_1 + (f_2)_i \varepsilon_2]\}^2 = \text{Min!} \tag{3}$$

Partielle Differentiation von (3) nach den beiden gesuchten Größen liefert die beiden Bedingungen

$$\sum_i \{\bar{\varepsilon}_i - [(f_1)_i \varepsilon_1 + (f_2)_i \varepsilon_2]\} (f_1)_i \equiv \sum_i v_i (f_1)_i = 0,$$

$$\sum_i \{\bar{\varepsilon}_i - [(f_1)_i \varepsilon_1 + (f_2)_i \varepsilon_2]\} (f_2)_i \equiv \sum_i v_i (f_2)_i = 0,$$

die umgeformt ein lineares, inhomogenes Gleichungspaar für  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  ergeben:

$$[f_1 \cdot f_1] \varepsilon_1 + [f_1 \cdot f_2] \varepsilon_2 - [f_1 \cdot \bar{\varepsilon}] = 0,$$

$$[f_2 \cdot f_1] \varepsilon_1 + [f_2 \cdot f_2] \varepsilon_2 - [f_2 \cdot \bar{\varepsilon}] = 0$$

(wobei hier und im folgenden die Gaußsche Schreibweise  $[a \cdot b] = \sum_i a_i b_i$  verwendet sei), dessen Lösung in abgekürzter Form als

$$\varepsilon_1 : \varepsilon_2 : (-1) = \left| \begin{matrix} [f_1 \cdot f_1] & [f_1 \cdot f_2] & [f_1 \cdot \bar{\varepsilon}] \\ [f_2 \cdot f_1] & [f_2 \cdot f_2] & [f_2 \cdot \bar{\varepsilon}] \end{matrix} \right| \quad (4)$$

geschrieben werden kann. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

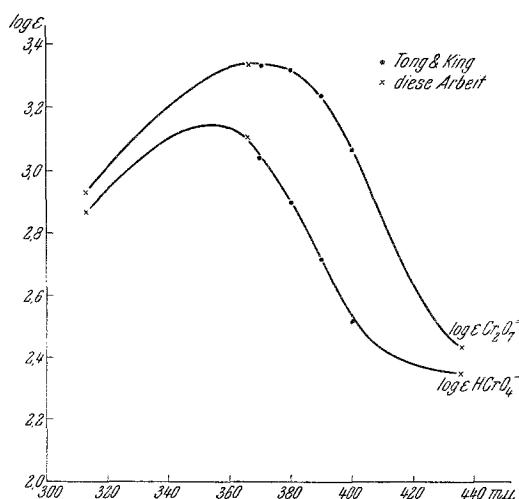


Abb. 1. Extinktionskoeffizienten ( $\log \varepsilon$ ) der Ionen  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$  und  $\text{HCrO}_4^-$  zwischen 313 und 436 m $\mu$ .

Tabelle 1.

$\lambda$ (m $\mu$ )	Anzahl der Meß- punkte	Im Konzentrationsbereich*		Mit $f_2$ -Werten		$\varepsilon_{\text{HCrO}_4^-}^*$	$\varepsilon_{\text{Cr}_2\text{O}_7^=}^*$
		von	bis	zwischen	und		
436	7	0,000 061 26	0,051 112	0,0065	0,6599	224	272
366	6	0,000 047 53	0,008 692	0,0040	0,3441	1284	2157
313	3	0,000 762 64	0,014 748	0,0579	0,4416	731	856

Die Streuung der einzelnen Meßpunkte um die theoretischen Kurven erwies sich als erstaunlich gering: Die Abweichungen betrugen fast durchwegs weniger als 1% der Meßwerte.

Zum Abschluß seien die bisher ermittelten Werte der Extinktionskoeffizienten der  $\text{HCrO}_4^-$ - und  $\text{Cr}_2\text{O}_7^=$ -Ionen nach Wellenlängen geordnet zusammengestellt (Tabelle 2) und graphisch dargestellt; der gute An-

\* Bezogen auf ein Grammatom  $\text{Cr}^{6+}$  pro Liter als Konzentrationseinheit.

schluß unserer Werte an die anderwärts ermittelten geht aus Abb. 1 hervor.

Tabelle 2.

$\lambda$ (m $\mu$ )	$\epsilon_{\text{HCrO}_4^-}$	$\epsilon_{\text{Cr}_2\text{O}_7^=}$	Literatur
313	731	856	diese Arbeit
366	1284	2157	diese Arbeit
370	1100	2140	Tong und King
380	792	2077	Tong und King
390	519	1740	Tong und King
400	326	1162	Tong und King
436	224	272	diese Arbeit