

Zur Lichtabsorption der Cr_2O_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 HCrO_4^- - und Cr_2O_7^- -Ionen bei 313, 366 und 436 $m\mu$ berechnet.

Vor einiger Zeit benötigten wir für bestimmte Berechnungen die Zahlenwerte der Extinktionskoeffizienten der HCrO_4^- - und Cr_2O_7^- -Ionen in wäßriger Lösung bei 366 und 436 $m\mu$. 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. Neutralspezies nur diejenigen für die CrO_4^{2-} - und HCrO_4^- -Ionen bekannt sind, während es schon bezüglich des $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -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 CrO_4^{2-} -Ionen vorliegt, und deren Lichtabsorption zu messen, — und man ferner auch nicht viel fehlgeht, wenn man die aus der Lichtabsorption hochverdünnter, schwach angesäuerteter $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösungen berechneten Werte des scheinbaren Extinktionskoeffizienten denen des Extinktionskoeffizienten des HCrO_4^- -Ions gleichsetzt, — es andererseits aber unmöglich ist, die Extinktion des $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -Ions direkt zu bestimmen: Selbst die konzentriertesten Lösungen, die überhaupt erhalten werden können, enthalten immer noch nennenswerte Mengen

von HCrO_4^- -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_2O_7^- -Ions zu bestimmen, kann man einen der beiden folgenden Wege einschlagen:

A. Man mißt den scheinbaren Extinktionskoeffizienten von Lösungen, die HCrO_4^- - und Cr_2O_7^- -Ionen im Gleichgewicht nebeneinander enthalten, und ermittelt ferner mit Hilfe einer unabhängigen Methode die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



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

aus welchen Größen sich dann der Extinktionskoeffizient des Cr_2O_7^- -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*¹ angegebenen Wert einzusetzen. Inzwischen haben aber *Tong* und *King*² die Resultate einer Untersuchung nach Methode B veröffentlicht. Der von diesen Autoren angegebene Wert für K_1 (μ bedeutet die Ionenstärke):

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

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 (1b) schließlich den Vorzug gegeben.

Zur Grundlage unserer Berechnungen haben wir die Messungen von *G. Kortüm*³ gewählt, da uns diese in vielerlei Hinsicht als die am besten geeigneten erschienen: Erstens überstreichen sie einen ziemlich großen Konzentrationsbereich (siehe Tabelle I); zweitens bedingt die Verwendung von 0,005 n Schwefelsäure als Lösungsmittel für das $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,

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

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

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

daß die Gleichgewichtskonzentrationen sowohl der $\text{CrO}_4^{=}$ -Ionen einerseits wie auch der H_2CrO_4 -Moleküle und HCr_2O_7^- -Ionen andererseits und deren Beitrag zur Gesamtabsorption hinreichend gering waren (siehe ¹ und ²), 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. ²), doch hat *Kortüm* entsprechende Messungen nicht ausgeführt.

Bezeichnet man mit

c die Gesamtchromatkonzentration,

c_1 die Konzentration der HCrO_4^- -Ionen und mit

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

wobei zweckmäßigerweise alle Konzentrationsangaben in Gramm-atom Cr^{6+} pro Liter ausgedrückt werden, dann ist:

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

hierbei ist:

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

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 μ graphisch dargestellt, worauf wir wie folgt vorgehen:

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

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

— entsprechend vollständiger Hydrolyse zu 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 Chromat-
lösungen,

ε_1 den Extinktionskoeffizienten des HCrO_4^- -Ions und mit

ε_2 den Extinktionskoeffizienten des Cr_2O_7^- -Ions

— wobei alle Extinktionsangaben wiederum auf ein Grammatom Cr^{6+}
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

$$\bar{\varepsilon} = f_1 \cdot \varepsilon_1 + f_2 \cdot \varepsilon_2 \quad (2)$$

vereinfachen.

Die besten Werte für ε_1 und ε_2 sind nun diejenigen, für die

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

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

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

die umgeformt ein lineares, inhomogenes Gleichungspaar für ε_1 und ε_2 ergeben:

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

(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

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

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

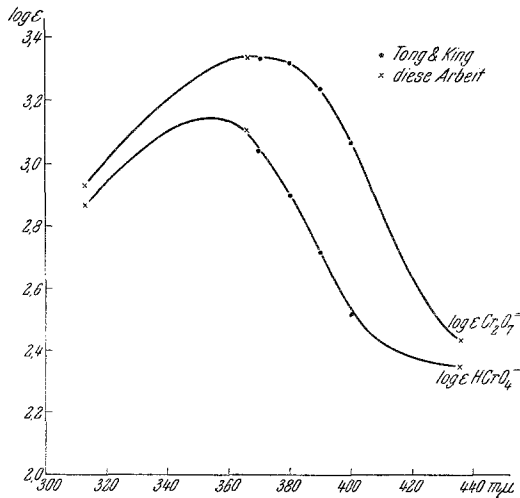


Abb. 1. Extinktionskoeffizienten ($\log \varepsilon$) der Ionen $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ und HCrO_4^- zwischen 313 und 436 $\text{m}\mu$.

Tabelle 1.

| λ ($\text{m}\mu$) | Anzahl der Meßpunkte | Im Konzentrationsbereich* | | Mit f_2 -Werten | | $\varepsilon_{\text{HCrO}_4^-}$ * | $\varepsilon_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$ * |
|-----------------------------|----------------------|---------------------------|----------|-------------------|--------|-----------------------------------|--|
| | | von | bis | zwischen | und | | |
| 436 | 7 | 0,00006126 | 0,051112 | 0,0065 | 0,6599 | 224 | 272 |
| 366 | 6 | 0,00004753 | 0,008692 | 0,0040 | 0,3441 | 1284 | 2157 |
| 313 | 3 | 0,00076264 | 0,014748 | 0,0579 | 0,4416 | 731 | 856 |

Die Streuung der einzelnen Meßpunkte um die theoretischen Kurven erwies sich als erstaunlich gering: Die Abweichungen betragen fast durchwegs weniger als 1 $\frac{0}{00}$ der Meßwerte.

Zum Abschluß seien die bisher ermittelten Werte der Extinktionskoeffizienten der HCrO_4^- - und $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -Ionen nach Wellenlängen geordnet zusammengestellt (Tabelle 2) und graphisch dargestellt; der gute An-

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

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

Tabelle 2.

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