

Über die Photolyse der Uranylsalze.

Von

EMIL BAUR.

(Als Manuskript eingegangen am 28. Februar 1917.)

Chemische Lichtempfindlichkeit, Fluoreszenz und Becquerel-Effekt sind drei physikalisch-chemische Eigenschaften, die häufig zusammen angetroffen werden und daher wohl innerlich zusammenhängen. In einer ausgezeichneten Weise sind die Salze des sechswertigen Urans mit diesen Eigenschaften ausgestattet und fordern zur eingehender Untersuchung ihrer gegenseitigen Beziehungen auf. Dieselbe hat wohl vom Becquerel-Effekt als der am leichtesten quantitativ verfolgbaren Wirkung auszugehen und von hier aus die chemischen Lichtwirkungen oder Photolysen zu betrachten. Diese sind zu auffallend, als dass man nicht einen ganz besonderen Zustand der vom Lichte getroffenen, photochemisch empfindlichen Stoffe annehmen müsste. Daher muss die Kennzeichnung dieser primären Lichtwirkung das vornehmste Ziel photochemischer Forschung sein. In diesem Betrachte hat im Falle der Uranylsalze eine kombinierte Untersuchung zu bestimmten Anschauungen geführt, die nachfolgend kurz dargelegt werden sollen.

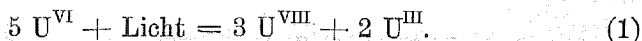
Unter dem Becquerel-Effekt versteht man eine Potentialdifferenz zwischen zwei Elektroden, die mit denselben lichtempfindlichen Stoffen einerseits im Licht und anderseits im Dunkel im Gleichgewicht stehen. Bei den Uranylsalzen hat sich nun herausgestellt, dass es zwei entgegengesetzte Wirkungen des Lichtes gibt, nämlich einen positiven und einen negativen Effekt, d. h. das Volta'sche Potential der belichteten Lösung kann positiv oder negativ gegen die dunkle Lösung sein. Beim Uranylsulfat beobachtet man gewöhnlich den negativen Effekt, beim Chlorid den positiven.¹⁾ Hinzukommt, dass beide Wirkungen durch eine Reihe von Zusätzen schon in kleiner Menge stark abgeschwächt, ja aufgehoben werden, ohne dass diese Zusätze eine dauernde chemische Veränderung auszuüben oder zu erleiden brauchen. Unter den schwächend wirkenden Stoffen finden sich die Haloge-

¹⁾ G. Trümpler, Ztschr. phys. Chem. 90, 385 (1915).

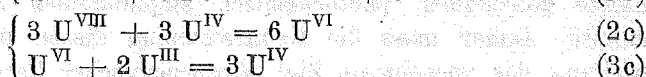
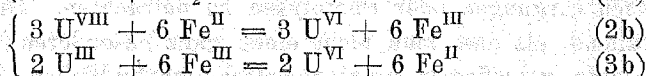
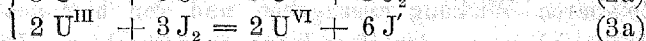
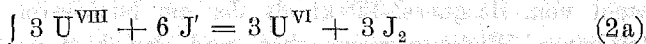
nionen, Eisen- und Vanadinsalze und bemerkenswerterweise auch Uranosalz.

Diese Erfahrungen können kaum anders gedeutet werden, als dahin, dass das Uranylion im Lichte in zwei Wertigkeitstufen zerfällt, von denen die eine hoch ist und den Positiv-Effekt erzeugt, die andere niedrig und den Negativ-Effekt erzeugt.

Wir haben angenommen, dass die hohe als achtwertiges Uran (U^{VIII}) und die niedere als dreiwertiges Uran (U^{III}) anzusehen sei. Es ergibt sich alsdann, dass der primäre chemische Vorgang durch folgende Gleichung darzustellen ist:



Diese primären Lichtprodukte sind nicht dauernd miteinander verträglich, sie bilden U^{VI} zurück, so dass ein gewisser stationärer Gleichgewichtszustand sich einstellt. Auf diesen wirken die hemmenden Stoffe offenbar in der Weise, dass sie mit den Lichtprodukten rasch reagieren, z. B. nach den folgenden Gleichungen:

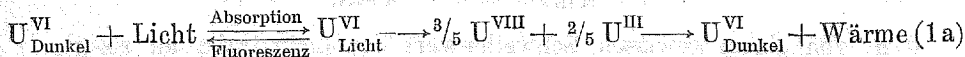


Es entsteht zum stationären Zustand (1) ein chemischer Nebenschluss, der dessen Energieinhalt zerstreut und somit den Becquerel-Effekt zum Verschwinden bringt. Denn nach der vorgelegten Auffassung hat man den Positiv-Effekt als U^{VI}/U^{VIII} -Potential, den Negativ-Effekt als U^{III}/U^{VI} (oder U^{IV})-Potential anzusehen.

Besonders merkwürdig ist des weitern, dass die genannten Zusätze auch die Fluoreszenz schwächen oder aufheben. Es gibt aber auch Stoffe, die nur die Fluoreszenz töten, den Becquerel-Effekt aber bestehen lassen; zu diesen gehört z. B. Sulfit. Es erscheint daher notwendig, in Gleichung (1) noch einen primären physikalischen Vorgang einzuschieben, eben den Lichtzustand des U^{VI} , den man sich wohl als Elektronenlockerung denken muss. Wahrscheinlich gibt es auch hier einen stationären Zustand, indem das Elektron alsbald wieder angezogen wird und so der Dunkelzustand des U^{VI} wiederhergestellt wird. Diese Rückbildung scheint die Fluoreszenz zu veranlassen. Wenn Zusätze, wie z. B. Sulfit, schon hier eingreifen und die Rückbildung des U_{Dunkel}^{VI} aus dem U_{Licht}^{VI} auf einem Umwege ein-

leiten, während sie die Ausbildung des primären chemischen Lichtgleichgewichtes ungestört lassen, so haben wir den Fall der Fluoreszenzaufhebung ohne Beeinträchtigung des Becquerel-Effektes.

Demnach ist Gleichung (1) vollständiger zu schreiben:



Der Becquerel-Effekt bei Uransalzen gehorcht den folgenden Gesetzen ¹⁾:

1. Der Grenzwert wächst proportional mit dem Logarithmus der Lichtstärke;
2. der Temperaturkoeffizient ist negativ;
3. die Anklung ist der Lichtstärke proportional und unabhängig von der Temperatur;
4. die Abklung wächst mit der Temperatur und der U^{IV} -Konzentration.

Diese Eigenschaften entsprechen sämtlich den Forderungen des Vorganges Gleichung (1) oder (1a). In der Anklung spiegelt sich das photokinetische Grundgesetz wieder, wonach die Lichtsaugung proportional der absorbierten Lichtmenge ist, unabhängig von der Temperatur und allen Begleitumständen. Der negative Temperaturkoeffizient und die Steigerung der Abklung entspricht der allgemeinen R. G. T.-Regel für Dunkelprozesse, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit wächst stark mit der Temperatur. Das Anwachsen der Abklung durch U^{IV} wird durch die Gleichungen (2c) und (3c) dargestellt. Endlich ergibt sich das Gesetz des maximalen Becquerel-Effektes sehr einfach folgendermassen:

Die Bildungsgeschwindigkeit von U^{VIII} im Lichte ist:

$$+ \frac{d(U^{\text{VIII}})}{dt} = k \cdot J \cdot (U^{\text{VI}}) = k \cdot J \cdot a,$$

da die Konzentration von $(U^{\text{VI}}) = a$ als konstante Grösse zu behandeln ist.

Die Rückbildungsgeschwindigkeit von U^{VI} ist:

$$- \frac{d(U^{\text{VI}})}{dt} = k' \cdot (U^{\text{VIII}})^3 \cdot (U^{\text{III}})^2 = k' (U^{\text{VIII}})^3 \cdot \left(\frac{2}{3} U^{\text{VIII}}\right)^2 = k' \cdot \frac{4}{9} (U^{\text{VIII}})^5,$$

wenn man von reinen Uranylsalzlösungen ausgeht. Im stationären Zustand ist:

$$k \cdot J \cdot a - k' \frac{4}{9} (U^{\text{VIII}})^5 = 0,$$

$$\frac{k}{k'} \cdot \frac{9}{4} \cdot a \cdot J = (U^{\text{VIII}})^5.$$

¹⁾ N. Titlestad, Ztschr. phys. Chem. 72, 272 (1910).

Andererseits hat man für den Positiv-Effekt:

$$\pi_{\text{Hell gegen Dunkel}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{(U^{\text{VIII}})^5}{\text{Konst.}},$$

so dass folgt:

$$\pi = A \ln BJ = A' + A \ln J,$$

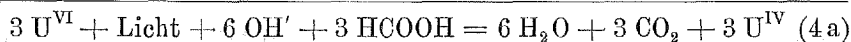
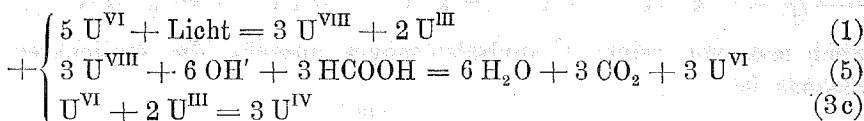
d. h. von einem gewissen Schwellenwert der Lichtstärke an steigt der Positiv-Effekt proportional dem Logarithmus von J . Für den Negativ-Effekt ergibt sich die ganz entsprechende Abhängigkeit, wenn man die Lichtstärke J im stationären Zustand durch (U^{III}) ausdrückt.

Nun war zu prüfen, wie sich die Photolyse organischer Uranyl-salze unter dem Einfluss der den Becquerel-Effekt hemmenden oder vernichtenden Stoffe verhalten würde. Setzt man zu mit Schwefelsäure angesäuertem Uranylsulfat aliphatische Säuren, wie Ameisen-, Essig-, Propionsäure, Oxalsäure u. a., so beobachtet man im Tages- oder Sonnenlicht Zersetzungen, die zum Teil sehr auffallend und demgemäss qualitativ lange bekannt sind. Bei der Ameisensäure geht der Zerfall glatt nach der Gleichung vor sich¹⁾:



Weil der chemische Umsatz hier ganz durchsichtig ist, haben wir die Kinetik dieser Photolyse mit und ohne Hemmungstoffe untersucht.²⁾ Ganz im Sinne der Erwartung zeigte sich, dass die Halogenionen (Cl , J') und die Eisen- und Vanadinsalze in der Tat sehr stark antikatalytisch auf die Photolyse des Uranylformiates einwirken, während sie von Sulfit, das, wie oben bemerkt, den Becquerel-Effekt nicht stört, obwohl es die Fluoreszenz auslöscht, nicht berührt wird. Auch Uranosalz wirkt antikatalytisch, und da dieses im Verlaufe der Untersuchung automatisch zunimmt, so erleidet die Zersetzung des reinen Uranylformiates eine eigentümliche Selbstbremsung.

Es kann demnach nicht zweifelhaft sein, dass die wahre Ursache für die Oxydation der Ameisensäure durch belichtetes Uranylsalz in dem primären Lichtprodukt U^{VIII} liegt, so dass wir den Vorgang folgendermassen zu formulieren haben:



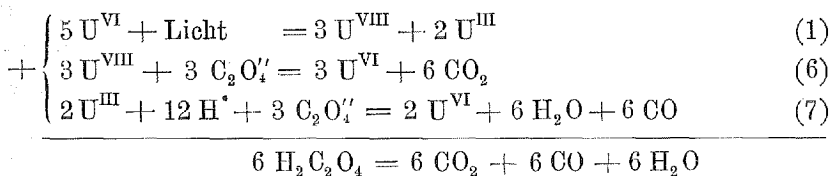
¹⁾ H. Schiller, Ztschr. phys. Chem. **80**, 64 (1912).

²⁾ E. C. Hatt, Ztschr. phys. Chem. Im Druck.

Sind nun Antikatalyte, z. B. J' , Fe^{II} oder U^{IV} , dieses im Überschuss, zugegen, so treten die zyklischen Nebenschlüsse entsprechend den Gleichungen (2a), (3a); (2b), (3b); (2c), (3c) hinzu, so dass nur noch ein Teil der absorbierten Lichtenergie in die Reaktion (4) hineinfließen kann und diese daher stark gehemmt wird.

Bei Jodid-Zusatz ist die Jodausscheidung der Gleichung (2a) sinnfällig und es ist ganz besonders interessant, dass sie auch eintritt in Lösungen von Uranylsulfat und Kaliumjodid ohne Formiat und bei völligem Ausschluss der atmosphärischen Luft. Wir erhalten eine, dem Positiv-Effekt entsprechende, photochemische Gleichgewichtsverschiebung. Die zum Lichtgleichgewicht gehörige Jodkonzentration erweist sich nur wenig abhängig von der Lichtstärke, sie wächst proportional einer höheren Wurzel aus der Lichtstärke, übrigens in Übereinstimmung mit den Forderungen, die von der Theorie verlangt werden.¹⁾

Wie bekannt, verläuft die Photolyse des Uranyloxalates ganz anders wie die des Formiates. Statt einer Oxydation bekommt man einen Zerfall der Oxalsäure in Kohlenoxyd und Kohlensäure, während das Uranylion gar keine bleibende Änderung erfährt. Es ist üblich, hier von einer Photokatalyse zu sprechen. Wenden wir auf diese die Gesichtspunkte an, die sich für die chemischen Lichtwirkungen der Uranylsalze aus dem Vorangehenden ergeben, so wird man geneigt sein, diese Katalyse als eine Überlagerung von Reduktion und Oxydation der Oxalsäure anzusehen, entsprechend dem Schema:



Wenn dies richtig ist, so sollte es möglich sein, die Reaktionsbahn (6) oder (7) zurückzudrängen, indem man nebenher eine der Reaktionen (2) oder (3) einleitet, und so die Zusammensetzung des entwickelten Gases von dem stöchiometrischen Verhältnis abzu drängen, womit dann gleichzeitig auch der rein katalytische Verlauf durchbrochen wäre. Vorbehaltlich einlässlicher weiterer Untersuchung sei bemerkt, dass wir gefunden haben, dass bei Gegenwart von Uranosalz das Gas aus Uranyloxalat einen Überschuss von Kohlenoxyd, bei Gegenwart von Sublimat einen Überschuss von Kohlensäure enthält.

¹⁾ Vergl. E. C. Hatt, a. a. O.

Die Zerlegung der Oxalsäure in eine niedrigere und eine höhere Oxydationsstufe auf dem durch die Gleichungen (6) und (7) angedeuteten Wege tritt in nahe Analogie mit der Chlorophyllfunktion. Belichtetes Chlorophyll liefert den Becquerel-Effekt und besitzt Fluoreszenz wie die Uranyl-salze. Es liegt nahe, anzunehmen, dass die primären Lichtprodukte des Chlorophylls eine niedrigere und hohe Oxydationsstufe desselben sind, entsprechend U^{III} und U^{VIII} , und dass die niedrigere Stufe Kohlensäure reduziert, während die hohe Wasser oxydiert. Es ist möglich, dass wir im Chemismus der Photolyse der Uranyl-salze ein Vorbild der Chlorophyllfunktion vor uns haben.

Zürich, Februar 1917.