

Photoeffekt an Ionen in Lösungen.

Von **K. Butkow** in Leningrad.

(Eingegangen am 18. März 1930.)

Die Wirkung von sichtbarer und ultravioletter Strahlung auf wässrige Lösungen von KJ , NaJ , CsJ , KBr und KCl wurde untersucht und der Photoeffekt, d. h. ein Prozeß gemäß Gleichung $X^- + h\nu = X + e$ beobachtet. Die beobachteten Grenzen des Photoeffektes stimmen mit den Absorptionsbandenkanten der Halogenionen gut überein. An Lösungen von NaJ , KJ und CdJ_2 in Alkohol ist bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht auch das Auftreten von freiem Jod zu beobachten.

Die Absorptionsspektren von Halogensalzlösungen haben Brannigan und Macbeth*, Hantzsch**, Brode*** und Müller**** untersucht. Doch nur Scheibe† hat die Untersuchung auf das langwellige Schumanngebiet ausgedehnt und die Absorptionsspektren der Halogensalzlösungen so vollständig studiert, daß eine theoretische Deutung dieser Spektren möglich wurde††. Scheibe† hat festgestellt, daß die Absorptionsspektren von LiJ -, NaJ -, KJ -, MgJ_2 - und SrJ_2 -Lösungen nicht vom Kation abhängen (Konzentrationen von $n/10$ bis $n/10000$ wurden untersucht), d. h. daß die Absorption durch das J^- -Ion bedingt ist.

Bei anderen Lösungsmitteln (z. B. Äthanol, Konzentration bis zu $2n$) wurde auch die Unabhängigkeit vom Kation festgestellt, hierbei rückten die Absorptionsstreifen nur ein wenig nach Ultraviolett im Vergleich mit denjenigen bei wässrigen Lösungen.

Das Absorptionsspektrum des J^- -Ions beginnt bei etwa 2700 \AA und breitet sich nach kürzeren Wellenlängen aus; es ist ein kontinuierliches Spektrum mit zwei Maxima bei 2250 und 1920 \AA . Die Entfernung der beiden Maxima beträgt etwa 7700 cm^{-1} . Das Br^- -Ion zeigt ein ähnliches Spektrum, nur beginnt es bei 2310 \AA , und die Maxima liegen bei 1995 und

* P. J. Brannigan und A. K. Macbeth, Journ. Chem. Soc. **109**, 1277, 1916.

** A. Hantzsch, Chem. Ber. **59**, 1096, 1926.

*** W. R. Brode, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 1877, 1926.

**** L. A. Müller, Ann. d. Phys. (4) **82**, 39, 1927. Der Absorptionsstreifen im nahen Ultraviolett rührt offenbar von Verunreinigungen her. Siehe A. Hantzsch, l. c., und W. R. Brode, l. c.; vgl. auch Handb. d. Phys. **XXI**, 58, 1929.

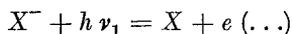
† G. Scheibe, Chem. Zentralbl. **2**, 2151, 1927; ZS. f. Elektrochem. **34**, 497, 1928; ZS. f. phys. Chem. (B) **5**, 355, 1929.

†† J. Franck und G. Scheibe, ZS. f. phys. Chem. (A) **139**, 22, 1928.

1900 Å. Um die Wirkung der beiden Maxima aufeinander bei der Messung der Entfernung zwischen ihnen zu eliminieren, muß man sie in zwei getrennte Maxima teilen, dann wird die Entfernung etwa 3400 bis 3500 cm^{-1} .

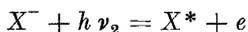
Beim Cl^- -Ion beginnt die Absorption bei 2100 Å und zeigt nur ein Maximum bei 1810 Å. Wenn aber dieses Maximum in zwei gleiche getrennt wird, so beträgt die Entfernung zwischen ihnen 1000 cm^{-1} .

Franck und Scheibef haben gezeigt, daß diese Halogenionspektren als Elektronenaffinitätsspektren der Halogenatome zu betrachten sind. Sie meinen, daß bei Absorption der strahlenden Energie an der langwelligen Absorptionsgrenze ein Photoeffekt stattfindet nach der Gleichung



Hier bedeutet X^- das J^- , Br^- oder Cl^- -Ion; X das entsprechende neutrale Halogenatom und e das Elektron.

Das zweite Maximum wird durch den Photoeffekt nach dem Schema



erklärt, wobei X^* dem metastabilen Zustand des Halogenatoms entspricht. Die Anregungsenergien von J -, Br - und Cl -Atomen^{††} sind bzw. 7600, 3685 und 881 cm^{-1} , Werte, die mit den entsprechenden Entfernungen zwischen den beiden Maxima der Absorptionsspektren der Halogenionen gut übereinstimmen.

Die vorliegende Arbeit wurde unternommen mit der Absicht, die Anwesenheit von freien Halogenen bei Belichtung von Halogenionen in Lösungen chemisch nachzuweisen. Es ist zu erwarten, daß die bei diesem Prozeß frei werdenden Halogene in Form von X_2 auftreten werden, da bekannt ist, daß Halogene in wässrigen Lösungen zweiatomig sind^{†††}. Danach waren die empfindlichsten Reaktionen auf J_2 , Br_2 und Cl_2 anzuwenden. Ausprobiert wurden Stärke, wässrige Lösung von Benzidin ($\text{NH}_2\text{—C}_4\text{H}_6\text{—C}_4\text{H}_6\text{—NH}_2$) und Lösung von Benzidin in Schwefelkohlenstoff^{††††}.

Für J_2 diente der langbekannte Stärkekleister. Br_2 kann mit wässriger Lösung von Benzidin nachgewiesen werden, doch ist die Befreiung von J_2 durch Br_2 aus KJ mit nachfolgendem Nachweis von J_2 empfindlicher.

† J. Franck und G. Scheibe, l. c.

†† L. A. Turner, Phys. Rev. **27**, 397, 1926.

††† E. Beckmann, ZS. f. phys. Chem. **5**, 76, 1890; E. Beckmann und A. Stock, ebenda **17**, 107, 1895; E. Paterno und R. Nasini, Ber. d. D. Chem. Ges. **21**, 2153, 1888.

†††† Siehe F. Beilstein, Handb. d. organ. Chem. **4**, 960, 1899. Als Indikator ist auch Tetramethyldiparadiamidodiphenylmethan bekannt, doch hatte ich es nicht zur Verfügung.

Diese letzte Reaktion wurde auch zur Aufdeckung von Cl_2 angewandt. Als für ultraviolette Strahlung intensive Lichtquelle diente der kondensierte Funken (Transformator 8000 Volt) zwischen Elektroden aus Mg, C, Fe, Zn, Cd, Al, Mo, W; außerdem wurde der Lichtbogen zwischen Eisen- und Kohlenelektroden benutzt.

Zur Bestrahlung der Lösungen mit monochromatischem Licht wurde ein lichtstarker Quarzspektrograph (1:2) konstruiert. Bei der Arbeit im äußersten Ultraviolet (1935 bis 1850 Å) wurde ein großes Flußspatprisma benutzt.

Die zu untersuchenden Lösungen wurden in Glasküvetten getan, die an einer Seite mit einer Quarz- oder Flußspatplatte abgeschlossen waren. Diese Küvetten wurden an der Stelle der photographischen Platte angeordnet.

Die Lösungen wurden vor der Bestrahlung durchgekocht, um den gelösten Sauerstoff zu entfernen und die Entwicklung von Ozon zu vermeiden; Ozon entwickelt sich bekanntlich bei Bestrahlung von Sauerstoff mit ultraviolettem Licht* und hat auch die Fähigkeit, aus Jodsalzlösungen freies Jod zu entwickeln.

Die unter Einwirkung des Funkens in der Luft sich entwickelnden Gase wurden dadurch unschädlich gemacht, daß die Küvette abgeschlossen war. Wasserstoffsuperoxyd kann sich in Wasser auch in Abwesenheit von absorbiertem Sauerstoff bei sehr langer Bestrahlung (einige 10 oder 100 Stunden) von Wasser mit einem Quarzquecksilberbogen entwickeln nach dem Schema:



Bei Wirkung von H_2O_2 auf Jodsalzlösungen kann J_2 frei werden. Durchgeführte Kontrollversuche haben gezeigt, daß bei Bestrahlung von frisch durchgekochtem Wasser mit verschiedenen Funken bis zu 4 Stunden lang kein O_3 und H_2O_2 festzustellen war (gemäß Verdrängung von Jod aus KJ).

Von Jodsalzlösungen wurden wässrige $n/2$ Lösungen von **CsJ**, **KJ** und **NaJ** untersucht. Bei NaJ wurden auch die Konzentrationen $n/10$ und $n/50$ benutzt. Bei Bestrahlung von durchgekochten Salzlösungen mit unzerlegtem Licht der Al-, Zn- und Cd-Funken wird J_2 frei, welches nach Bestrahlung mit Stärkekleister aufgedeckt wurde. Zusatz von Kleister in die Küvette beeinflußt die Erscheinung nicht merklich. Wird die Küvette

* Siehe A. Coehn und G. Jung, Photochemie, Handb. d. wissensch. u. angew. Photographie III, 101, 1929.

** M. Kernbaum, C. R. 149, 273, 1929.

mit Gelatine verdeckt, welche Strahlen mit der Wellenlänge unter 2500 Å nicht durchläßt, so wird der Effekt beträchtlich geschwächt. Bei Bestrahlung der Lösungen mit dem Kohle- oder Eisenbogen durch eine dünne Glasplatte, welche bis zu etwa 3200 Å durchlässig ist, wird J_2 nicht ausgeschieden (bei Bestrahlung bis zu 3 Stunden).

Hieraus ist ersichtlich, daß in Abwesenheit von Oxydationsmitteln freies J_2 bei Einwirkung von sichtbarer oder langwelliger ultravioletter Strahlung nicht entwickelt wird. Dies ist in Übereinstimmung mit anderen Arbeiten*.

Zur genaueren Bestimmung des Spektralgebietes, welches die Ausscheidung von freiem Jod hervorruft, wurden die Küvetten mit einzelnen Spektrallinien bestrahlt.

Unabhängig vom Kation (Cs^+ , K^+ oder Na^+) entwickelt sich freies Jod bei Bestrahlung mit den Linien: Al 1862 bis 1854; Al 1935; Al 1990, Zn 2026, Zn 2062, Zn 2102, Cd 2144, Cd 2195, Cd 2265, Cd 2313, Zn 2502; Zn 2558 und Cd 2573. Die Linien Cd 2747, Mg 2800 (eine Gruppe sehr intensiver Linien) wirken nicht. Mit der Linie 2747 wurde zehnmal länger bestrahlt als mit der Linie 2573, doch war keine Ausscheidung von Jod zu bemerken, trotzdem die Linie 2747 intensiver ist als die Linie 2573**.

Die Bestrahlung mit dem Eisenbogen hat endlich für die Grenze des Photoeffektes 2700 Å ergeben. Es ist möglich, daß die Anwendung von empfindlicheren Indikatoren diese Grenze etwas zu größeren Wellenlängen verschieben würde.

Die beobachtete Grenze des Photoeffektes fällt mit dem Anfang des Absorptionsstreifens vom J^- -Ion zusammen, doch ist die genaue Zahl für die Elektronenaffinität des J-Atoms natürlich dem Absorptionsspektrum des J^- zu entnehmen.

Bei Anwendung verschiedener Konzentrationen ($n/2$, $n/10$, $n/50$) ist eine Verschiebung der Photoeffektgrenze nicht zu erkennen, doch steigt die benötigte Bestrahlungsdauer mit zunehmender Verdünnung. Die nächstliegende Voraussetzung ist, daß das dem Jodion entrissene Elektron vom Kation aufgefangen wird und auf diese Weise ein neutrales Alkali-metallatom gebildet wird. In der Tat wurde in allen Fällen der Ausscheidung

* J. Plotnikow, Lehrbuch der allgemeinen Photochemie, S. 388, 1920. Die Ausscheidung von Jod aus Jodsalzlösungen bei Einwirkung von unzerlegtem Licht eines Al-Funkens hat W. Ross beobachtet (Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 786, 1906).

** A. Pflüger, Ann. d. Phys. **13**, 890, 1904.

von freiem Halogen stets eine Steigerung der Ionenkonzentration OH^- beobachtet.

Versuche mit wässriger **KBr**-Lösung wurden mit derselben Anordnung ausgeführt. Untersucht wurde $n/2$ Lösung. Die Aufdeckung des freien Broms geschah mikrochemisch in Tropfen der Reaktive auf Glasplatten.

Bei Bestrahlung mit Al- und Zn-Funken (Dauer 0,5 Stunden) wurde freies Brom mit Hilfe der Reaktion auf KJ, auch mit Hilfe von Benzidin festgestellt.

Bei Bestrahlung mit dem Eisen- oder Kohlebogen durch eine 1 mm dicke Glasplatte (bis 3200 Å durchlässig) war kein Brom zu beobachten.

Weiter wurde die Spektralgrenze festgestellt, von welcher an Br_2 frei wird. Die Funkenlinien Al 1854 bis 1862; Zn 2062, 2102; Cd 2195, 2265 scheiden Brom aus, die Cd-Linien jedoch schon viel schwächer als die anderen hier genannten.

Dies wird dadurch erklärt, daß ihr Absorptionskoeffizient entsprechend kleiner ist*.

Trotzdem die Linie Cd 2313 (mit den Linien 2307, 2321 und 2329) intensiver ist als die Linie 2265, war bei 4 Stunden langer Bestrahlung mit dieser Linie keine Ausscheidung von Brom zu erkennen. Versuche mit den Linien Zn 2502, 2558, Cd 2573 und Mg-Liniengruppe 2803 bis 2791, sowie mit dem Fe-Bogen und mit einem bis zu 2500 Å durchlässigen Gelatinefilter fielen negativ aus. Die Grenze des Photoeffektes vom Br-Ion liegt offenbar zwischen 2265 und 2313 Å; die Anwendung von empfindlicheren Methoden würde vielleicht diese Grenze ein wenig nach größeren Wellenlängen verschieben. Diese Grenze trifft, wie auch beim J^- , mit dem Anfang der Absorption des Br^- zusammen.

Endlich wurde $n/2$ Lösung von **KCl** untersucht. Bei Bestrahlung mit unzerlegtem Licht eines Zn-Funkens (aktive Linien: 2026, 2062, 2102, 2139) im Laufe von 4 Stunden war kein freies Cl_2 zu beobachten. Auch die Bestrahlung mit unzerlegtem Licht eines Al-Funkens (intensive Linien 1862 bis 1854) führte zu keinem Resultat. Dabei mußte auf die Bestrahlung mit einzelnen Spektrallinien verzichtet werden. Das negative Resultat wird begreiflich, wenn man das Absorptionsspektrum des Cl^- -Ions betrachtet. Alle Zn- und Al-Linien liegen im abfallenden Teil des Absorptionsspektrums, dessen Maximum bei 1810 Å ist.

Hieraus kann nur geschlossen werden, daß die Grenze des Photoeffektes von Cl^- im Vergleich mit dem Br^- nach kürzeren Wellenlängen verschoben ist.

* J. Franek und G. Scheibe, l. c.

Vorläufige Versuche mit Alkohollösungen von NaJ und KJ (in Methanol und Äthanol) haben gezeigt, daß bei Bestrahlung dieser Lösungen mit unzerlegtem Licht von Al-, Zn- und Cd-Funken auch Jod frei wird. Dies ist wohl auch als Photoeffekt an J^- -Ionen aufzufassen, da Alkohollösungen von NaJ und KJ Ionenabsorptionsspektren aufweisen.

Eine Normallösung von CdJ_2 in Äthanol enthält hauptsächlich nicht-dissoziierte Moleküle*.

Bei Bestrahlung mit unzerlegtem Licht der Al- und Cd-Funken wird auch freies Jod beobachtet. Dies ist wohl der photolytischen Dissoziation der Moleküle CdJ_2 zu verdanken.

Weitere Versuche sollen die Einzelheiten dieser Prozesse aufklären.

Zum Schluß möchte ich dem Direktor des Staatlichen Optischen Instituts, Herrn Prof. D. Roshdestwensky für sein ständiges Interesse an dieser Arbeit meinen aufrichtigen Dank sagen.

Leningrad, Staatliches Optisches Institut, März 1930.

* G. Scheibe, ZS. f. Elektrochem. **34**, 497, 1928.