

## 148. Georg-Maria Schwab und Alice Issidoridis: Über einen photochemischen Grenzflächenvorgang.

[Aus d. Institut für Chemie u. Landwirtschaft „Nikolaos Kanellopoulos“, Abteil. für Anorgan., Physikal. u. Katalyt. Chemie, Piräus, Griechenland.]

(Eingegangen am 11. Juli 1942.)

Bei Messungen der Absorptionsspektren adsorbierter Ionen im reflektierten Licht, die an anderer Stelle veröffentlicht werden<sup>1)</sup>, beobachteten wir gelegentlich, daß die Schichten von an Aluminiumoxyd adsorbiertem Uranyl-nitrat sich im Licht der Beleuchtungslampe von Gelb nach Braungrün verfärbten. Dies veranlaßte uns, die im folgenden beschriebenen qualitativen Versuche über diesen photochemischen Grenzflächenvorgang anzustellen. Dabei bedienten wir uns als Lichtquelle der intensiven und gleichmäßigen griechischen Sommersonne. Wir fanden, daß eine Quecksilberlampe in 20 cm Entfernung hinter Quarz nicht stärker einwirkt, daß aber 1 mm dicke Glasfilter die Wirkung der Sonnenstrahlung merklich schwächen.

Zunächst ist festzustellen, daß die Adsorption eine notwendige Voraussetzung der Reaktion ist: Sie tritt ein an Adsorptionssäulen aus Aluminiumoxyd sowie auch in Reagenzgläsern, in denen sich Aluminiumoxyd unter Uranyl-nitrat-Lösungen befindet. Noch etwas besser als Aluminiumoxyd wirkt Zinkoxyd als Adsorbens. Bei beiden bleibt jedoch die Verfärbung aus, wenn durch saure Reaktion (G.-M. Schwab und K. Jockers<sup>2)</sup>) die Kationenadsorption verhindert wird. Die alkalische Reaktion des Mediums allein genügt jedoch nicht für das Eintreten der Erscheinung, denn weder die mit Magnesiumoxyd in Berührung stehende Lösung, noch die (früher als Natriumdiuranat, heute als NaOH-haltiges Uranylhydroxyd angesprochene<sup>3)</sup>) Alkalifällung verfärbt sich. Erst in Anwesenheit von Aluminium- oder Zinkoxyd wird auch diese Fällung, wohl wegen einer geringen Adsorption, im Licht dunkel. Ebenso bleibt die Reaktion aus bei nicht adsorbierenden Bodenkörpern, wie Glaspulver, Magnesiumoxyd (s. o.), Zinndioxyd, Siliciumdioxyd, Cadmiumcarbonat. Auch das durch Glühen und Oxydieren gewonnene Uranylaluminat wird unter Wasser im Sonnenlicht nicht verfärbt, entsprechend der früher<sup>1)</sup> mitgeteilten Tatsache, daß die Adsorptionsverbindungen chemisch nicht Spinellcharakter besitzen.

Was nun die Natur der gebildeten braungrünen Substanz betrifft, so ist sie ohne Zweifel identisch mit den als  $U_3O_8 \cdot xH_2O$  angesprochenen Produkten, die beim Belichten von Uranyl-nitrat und organischen Reduktionsmitteln oder von Uranylsalzen organischer Oxydsäuren entstehen<sup>4)</sup>. Hiermit stimmt auch überein, daß im Dunkeln eine langsame Rückreaktion unter Wiederherstellung der gelben Farbe (meist etwas heller als vorher; Desorption?) das „Lichtgleichgewicht“ beseitigt. Es wird nämlich berichtet, daß sowohl die Produkte der angeführten Lichtreduktionen als auch reines feuchtes  $UO_2 \cdot xH_2O$  an der Luft langsam in  $UO_3 \cdot xH_2O$  übergehen<sup>5)</sup>. (Nur bei der Alkalifällung neben Aluminiumoxyd blieb die Rückreaktion aus.) Mit Salpetersäure verschwindet die Grünfärbung augenblicklich, da alle Uranoxyde

1) G.-M. Schwab u. A. Issidoridis, Ztschr. physik. Chem. [B], im Druck.

2) Angew. Chem. 50, 546 [1937].

3) Gmelins Handb. d. anorgan. Chem., Syst.-Nr. 55 (Uran), Berlin 1936, S. 116.

4) Gmelins Handb., 1. c., S. 101.

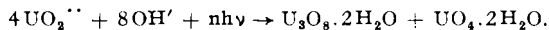
5) Gmelins Handb., 1. c., S. 100.

sich in dieser Säure zu Uranylнитrat auflösen<sup>6)</sup>. Ebenso wirkt Hydroperoxyd, entsprechend dem Verhalten des  $\text{UO}_2$ <sup>7)</sup>. Hierauf kommen wir nochmals zurück.

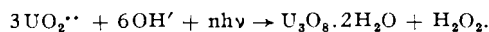
Wir versuchten, die Gegenwart dieser Reduktionsstufe des Urans in lange belichteten und dabei gerührten Proben analytisch nachzuweisen, indem wir die Bodenkörper in heißer konzentrierter Schwefelsäure lösten, verdünnten und nach Zusatz von Borsäure (G. E. F. Lundell und H. B. Knowles<sup>8)</sup>) mit Kaliumpermanganat titrierten. Diese Versuche verliefen negativ; in solchen gerührten Ansätzen konnte auch nach langen Belichtungszeiten niemals eine kräftige Farbänderung erzielt werden; die Verfärbung in ruhenden Ansätzen erstreckt sich demnach stets nur auf eine ganz dünne, maßanalytisch nicht faßbare Außenschicht. Jedoch ist nach allen anderen Reaktionen an der Natur der Farbstanz als vierwertigen Urans ( $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{U}_3\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) nicht zu zweifeln.

Die hauptsächlich interessierende Frage ist nun, welche dieser Reduktion des Urans äquivalente Oxydation im System vor sich gegangen ist. Es ist allgemein bekannt, daß organische und anorganische Reduktionsmittel durch Uranylsalze im Licht oxydiert werden (s. a. w. o.). Daher und wegen der Bindung unserer Reaktion an die Gegenwart eines Adsorbens lag der Verdacht nahe, daß die Adsorptionsmittel Spuren eines reduzierenden Stoffes enthielten. Der Verdacht wird verstärkt durch die immer wieder beobachtete Tatsache, daß zuweilen die Reaktion hartnäckig ausbleibt. Es gelang uns jedoch nicht, irgendeinen Zusammenhang ihres Auftretens mit verschiedenen Darstellungsverfahren des verwendeten Aluminiumoxyds aufzufinden, so daß wir geneigt sind, ihr Ausbleiben jeweils eher auf ungenügende Adsorption und andere Gründe (s. w. u.) zurückzuführen. Auch tritt die Farbänderung noch in Gegenwart gelinder Oxydationsmittel wie Nitrat oder Chlorat im System auf, die eine Entfärbung des gebildeten  $\text{U}^{\text{IV}}$  nicht bewirken. (In Gegenwart starker Oxydationsmittel konnte nicht gearbeitet werden; Kaliumpermanganat wird selbst mit Aluminiumoxyd — nicht mit saurem Aluminiumoxyd oder mit Magnesiumoxyd — in ähnlicher Reaktion braun verfärbt, Kaliumbichromat gibt mit Uranyl-Ionen Fällung.)

Die einzig wahrscheinliche Annahme ist daher die, daß das Uran selbst nicht nur reduziert, sondern auch oxydiert wird, also eine korrelative Oxydation erleidet, wobei als höhere Oxydationsstufe nur das Peroxydhydrat  $\text{UO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  in Frage kommt, etwa nach dem Schema:



Der Nachweis einer derartigen Reaktion liefe also auf den Nachweis von  $\text{H}_2\text{O}_2$  nach Ansäuern des Reaktionsgemisches hinaus. Wenn man das Uran als Induktor einer photochemischen Hydroperoxydbildung auffaßte, könnte man auch schreiben:



Baur<sup>9)</sup> beschreibt nun eine Hydroperoxydbildung schon allein aus destilliertem Wasser beim Schütteln mit Zinkoxyd im Licht. Diesen auffallenden Effekt konnten wir unter unseren Versuchsbedingungen mit keiner der von uns benutzten Nachweismethoden beobachten, so daß unsere Ergeb-

<sup>6)</sup> Gmelins Handb., I. c., S. 88, 94, 110.

<sup>7)</sup> Gmelins Handb., I. c., S. 88.

<sup>8)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 2673 [1925]; Gmelins Handb., S. 72.

<sup>9)</sup> E. Baur u. C. Neuweiler, Helv. chim. Acta **10**, 901 [1927].

nisse durch ihn, wenn er existieren sollte, nicht gefälscht werden. Wir konnten nun tatsächlich immer, wenn Bräunung eintrat, durch die Perchromsäureprobe (Ansäuern, Zusatz von Bichromat und Ausschütteln mit peroxyd-freiem Äther; die Titanprobe verbietet sich durch die gelbe Farbe der Reaktionsmischung) Hydroperoxyd sowohl bei der Reaktion an Aluminiumoxyd wie an Zinkoxyd nachweisen, und zwar sowohl in der überstehenden Flüssigkeit als auch in der festen Phase, nie aber in Abwesenheit von Uransalz.

Diese Versuche sprechen sehr zugunsten des obenstehenden Schemas. Die Ausschläge waren jedoch nie sehr kräftig. Dies ist auch verständlich, wenn wir uns erinnern, daß ja  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zusatz die Rückreaktion, d. h. die Wiederaufoxydation des  $\text{U}^{\text{IV}}$ , bewirkt. Dadurch sind nicht nur die geringen gefundenen Mengen, sondern auch das oft beobachtete Ausbleiben jeder Bräunung überhaupt zu verstehen. Hinzu kommt, daß die Adsorbenzien selbst, wohl weil sie alkalischer Natur sind, katalatische Eigenschaften besitzen: Wir stellten fest, daß der spontane Zerfall von 25 ccm 0.2-m.  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $k_{\text{T}} = 0.0013_5$  Stdn.<sup>1</sup>) durch 1 g unseres Zinkoxyds auf das 13-fache, durch 1 g Aluminiumoxyd auf das 27-fache beschleunigt wird.

Man steht also hier vor einer ähnlichen Aufgabe, wie beim Versuch eines Nachweises von Hydroperoxyd in der Zellatmung in Gegenwart von Katalase oder anderen Peroxydverbrauchern. Hier half uns nun ein Kunstgriff weiter, den der eine von uns im Wielandschen Institut kennengelernt hat. H. Wieland und B. Rosenfeld<sup>10)</sup> konnten im biologischen Falle die Bildung des Hydroperoxyds überzeugend dadurch dartun, daß sie es vor seinem Aufbruch durch die Katalase mit CerIII-hydroxyd abfingen und dessen Braunrotfärbung beobachteten. Entsprechend belichteten wir Ansätze von Zinkoxyd mit 1) Uranyl-nitrat, 2) Uranyl-nitrat und Certrichlorid oder 3) Certrichlorid allein 15—30 Min. und konnten jedesmal feststellen, daß 2) viel kräftiger gebräunt wird als 1), 3) dagegen, die Blindprobe mit Cer, überhaupt nicht. (An Aluminiumoxyd konnten wir diesen Nachweis infolge Materialmangels nicht mehr führen.) Damit ist die primäre Bildung von Peroxyd in unserer Reaktion endgültig bewiesen.

Wir untersuchten noch den Einfluß einiger physikalischer Faktoren auf die Färbung. Zunächst ist bemerkenswert, daß es eine optimale Konzentration der Uranyl-Lösung gibt; in einem Ansatz wurde das an Zinkoxyd adsorbierte Uranyl unter 0.17-m. Lösung stärker verfärbt, als unter 0.12-m. oder auch 0.25-m. Lösung; in einem anderen wurden 0.5 g Zinkoxyd unter 0.03-m.  $\text{UO}_2$  wenig, unter 0.06-m. und 0.12-m. Lösung stärker, unter 0.25-m. Lösung wieder weniger verfärbt. Da unter der UV-Analysenlampe die wenig verfärbten Ansätze mit konzentrierteren Lösungen stark, die stark verfärbten mit verdünnteren Lösungen schwach fluorescieren, dürfte der Konzentrationseinfluß wohl in einer Wirkung auf die Verteilung der absorbierten Strahlungsenergie zwischen Reaktion und Fluorescenz bestehen. — Die Korngröße des Zinkoxyds wirkt sich so aus, daß von zwei durch Schlämmen getrennten Fraktionen, wie zu erwarten, die feinere kräftigere Bräunung erfährt als die gröbere.

Endlich maßen wir im Pulfrich-Photometer die Geschwindigkeit der Lichtabsorptions-Verschiebung der adsorbierten Schichten im reflektierten

<sup>10)</sup> A. 477, 32 [1929].

Licht. Eine solche Messung wird an anderer Stelle<sup>1)</sup> ausführlich mitgeteilt. Weitere derartige Messungen ergaben an Zinkoxyd und Aluminiumoxyd übereinstimmend folgendes: Die hohe Absorptionsbande des Uranyl bei Wellenlängen unterhalb 500 m $\mu$  wird bei der Verfärbung nur unwesentlich erhöht, hauptsächlich wird die Absorption im Gebiet der niedrigen Banden zwischen 750 m $\mu$  und 500 m $\mu$  um rund 50% erhöht und gleichzeitig nivelliert. Die Geschwindigkeit der Absorptionszunahme steigt dabei im allgemeinen mit der Wellenlänge, entsprechend der Tatsache<sup>1)</sup>, daß der Unterschied der Absorptionsspektren von Ausgangs- und Endprodukt in derselben Richtung steigt, um erst bei ganz langen Wellen wieder zu verschwinden.

#### 149. Heinrich Hock und Shon Lang: Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, VI. Mittel.\*): Über Indan-peroxyd.

[Aus d. Institut für Kohlechemie an d. Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 3. August 1942.)

Wie schon von Weger<sup>1)</sup> beobachtet, neigt Indan (Hydrinden), besonders bei gleichzeitiger Lichteinwirkung, zur Sauerstoffaufnahme, die nach unseren Feststellungen allerdings wesentlich langsamer verläuft als beim Tetralin. Ähnlich unterschiedlich verhalten sich auch Cyclopenten<sup>2)</sup> und Cyclohexen. Sonach scheint der Fünf-Ring der Autoxydation weniger leicht zugänglich zu sein als der Sechs-Ring, im Einklang mit den ebenfalls geringeren Peroxydausbeuten.

Zur Darstellung des Indan-peroxyds wird Indan (I) in ähnlicher Weise mit Sauerstoff behandelt, wie früher beim Menthen-peroxyd beschrieben<sup>3)</sup>. Aus dem etwa 5% Peroxyd (II) enthaltenden Rohoxydat läßt sich indessen das Peroxyd durch Destillation nicht in reinem Zustand isolieren, da selbst bei nur 0.05 mm Druck (82—83°) noch Zersetzung bzw. Verharzung auftritt<sup>3)</sup>. Wenn nun, wie im vorliegenden Fall, das Peroxyd verhältnismäßig wenig alkaliempfindlich ist, führt die Extraktion des Rohoxydates mit etwa 25-proz. Natronlauge unter Kühlung zum Ziel. Die abgeschiedenen festen Natriumsalze werden, gleichfalls unter Kühlung, mit verdünnter Salzsäure zerlegt<sup>4)</sup>, das Öl in Äther aufgenommen und mit Natriumbicarbonat von organischen Säuren befreit. Die verbliebene Ätherlösung enthält alsdann weitgehend reines, ohne Zersetzung destillierbares Indan-peroxyd (II), eine Flüssigkeit vom Sdp.<sub>0.01</sub> 64—65°. Die Laugeextraktion empfiehlt sich übrigens auch dann, wenn es sich nur um sehr geringe Peroxyd-Konzentrationen handelt, da die Anreicherung durch Destillation zu lange dauert, was naturgemäß sehr nachteilig ist.

Die mit Bicarbonat entfernten Säuren, auf deren Anwesenheit wahrscheinlich die beim Destillieren auftretenden Peroxyd-Zersetzungen beruhen, zeigen harzartigen Charakter und sind allem Anschein nach auf den untergeordneten Peroxyd-Zerfall in Indanol (III) und Sauerstoff, anschließende Bildung von Indanon (IV) und dessen Weiteroxydation zu Aldehydsäuren zurückzuführen.

\*) V. Mittel.: B. **75**, 313 [1942].

<sup>1)</sup> B. **36**, 312 [1903]; vgl. Beilstein, 4. Aufl., Hptw., Bd. V, S. 486.

<sup>2)</sup> R. Criegee u. Mitarbb., B. **72**, 1799 [1939].

<sup>3)</sup> H. Hock u. S. Lang., B. **75**, 300 usw. [1942].

<sup>4)</sup> H. Hock u. W. Susemihl, B. **66**, 67 [1933].