

Die Wirkung ultravioletter und Röntgenstrahlung auf wäßrige Lösungen von Natriumperoxymolybdat

Von

Jan Wojtezak und Aleksandra Lassocińska

Photochemische Abteilung, Universität A. Mickiewiecz, Poznań

und

Abteilung für Allgemeine Chemie, Medizinische Akademie Pomorze, Szczecin

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 7. Februar 1966)

Die Wirkung ultravioletter und Röntgenstrahlung auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von Natriumperoxymolybdat in wäßr. Lösung wurde untersucht. Es konnte festgestellt werden, daß dieses System sehr strahlungsempfindlich ist und sein Zerfall zu MoO_4^{2-} einer Reaktion nullter Ordnung entspricht. Für die Reaktion wird ein Mechanismus aufgestellt und diskutiert.

The effect of ultraviolet and X-ray radiation on the decay rate of aqueous solutions of sodium peroxymolybdate has been investigated. It was found that this system is very sensitive to radiation and decomposes to MoO_4^{2-} obeying the rate equation of a zero order reaction. A mechanism for the reaction is proposed and discussed.

Peroxymolybdatverbindungen enthalten eine O—O-Bindung und können daher als Derivate des Wasserstoffperoxids aufgefaßt werden. Der Mechanismus der Bildung der Peroxymolybdatverbindungen, ihr Zerfall und ihre Photolyse können daher auf der Grundlage der bisher für das Wasserstoffperoxid, welches das bei weitem besser bekannte System ist, erarbeiteten experimentellen Befunde behandelt werden. Was die Wirkung ultravioletter und Röntgenstrahlung auf den Zerfall von Peroxymolybdaten anbetrifft, fehlen jedoch noch genauere Untersuchungen.

Bekanntlich hängen die Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute einer photochemischen Reaktion von der Intensität der einfallenden Strahlung, der vom System absorbierten Wellenlänge und der Geschwindigkeit der

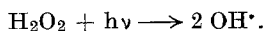
Sekundärreaktionen ab, die in vielen Fällen den photochemischen Primärprozeß beeinflussen können.

Davsey, Urey und *Rice*¹ haben auf spektrophotometrischem Wege gezeigt, daß gasförmiges H₂O₂ wie auch wäßrige Lösungen kontinuierliche Absorption gegen das ferne Ultraviolett hin — bis über 300 nm hinaus — zeigen.

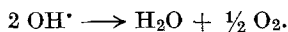
Vergleicht man damit die Absorption des Wassers in diesem Bereich, so findet man, daß die Peroxidstruktur im H₂O₂ bereits ab 310 nm und darunter für die Absorption verantwortlich ist.

Stern und *Volmer*² vertreten die Ansicht, daß das H₂O₂-Molekül im Primärschritt durch Absorption eines Photons angeregt wird, während sein photolytischer Zerfall als sekundärer Vorgang aufgefaßt werden kann. Die Primäranregung begünstigt die Entstehung von Radikalstrukturen.

Nach *Allman* und *Style*³ verläuft die photochemische Primärreaktion nach der Gleichung



Die OH[·]-Radikale initiieren dann die sekundäre Kettenreaktion



*Purmal*⁴ beobachtete im Verlauf dieser Reaktion die Bildung des instabilen Zwischenproduktes H₂O₄, des „höchsten Peroxids“ des Wasserstoffes. Nach *Dainton* und *Rowbottom*⁵ beträgt der Grenzwert der Quantenausbeute der Photolyse von H₂O₂ bei höherer Intensität der Strahlung 1,9.

Die Kinetik der Radiolyse wäßriger Wasserstoffperoxidlösungen ist u. a. von *Risse*⁶, *Lefort*⁷ sowie *Dainton* und *Rowbottom*⁵ untersucht worden. *Risse*⁶ stellte fest, daß bei Lösungen einer Konzentration von über 0,1 m die Reaktion annähernd der Gleichung für eine monomolekulare Reaktion genügt. Bei geringeren Konzentrationen treten größere Abweichungen auf; auf keinen Fall sind die experimentellen Ergebnisse jedoch als bi- oder trimolekulare Reaktion interpretierbar. Nach *Risse* beteiligen sich an diesem komplizierten Vorgang Wassermoleküle.

Die gelb gefärbten, durch Einwirkung von H₂O₂ auf saure Lösungen von Permolybdaten entstehenden Peroxymolybdate stellen ziemlich stabile Systeme dar. Die vorliegende Arbeit wurde mit dem Ziele ausgeführt,

¹ *L. Davsey, H. Urey* und *E. Rice*, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 1371 (1929).

² *O. Stern* und *M. Volmer*, Z. wiss. Photophysik und Photochem. **19**, 275 (1920).

³ *A. Allmand* und *W. Style*, J. Chem. Soc. [London] **1930**, 596.

⁴ *A. P. Purmal*, J. physic. Chem. **29**, 846 (1955).

⁵ *F. S. Dainton* und *J. Rowbottom*, Trans. Faraday Soc. **49**, 1160 (1953).

⁶ *O. Risse*, Z. physikal. Chem. A **140**, 133 (1929).

⁷ *M. Lefort*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **233**, 1194, 12/11 (1951).

Ergebnisse über den Einfluß von Strahlung auf die Geschwindigkeit des Zerfalls zu erarbeiten.

Experimenteller Teil

Probenpräparation und Apparatur

30proz. H_2O_2 „pro analysi“ wurde durch Destillation bei zirka 15 mm Hg und etwa 50°C in einer Schlißfapparat aus Jenaer Glas weiter gereinigt und aus dem Destillat eine etwa $0,1n$ -Lösung bereitet. Eine Einwaage von $0,01$ Mol Na_2MoO_4 p. a. und ein berechnetes Volumen $0,1n$ - H_2O_2 , entsprechend $0,01$ Mol H_2O_2 , wurde in einen 1 l-Meßkolben gebracht und dort mit $0,1n$ - H_2SO_4 aufgefüllt, so daß eine $0,01m$ -Lösung von Na_2MoO_5 in $0,1n$ - H_2SO_4 entstand. Diese Lösung wurde manganometrisch titriert und zu allen Messungen verwendet.

Die Zerfallsreaktion bei der Bestrahlung von Peroxymolybdat wurde photometrisch mit Hilfe eines PULFRICH-Photometers der Fa. Zeiss, Jena, und unter Verwendung eines Filters mit einem Durchlässigkeitsschwerpunkt bei 420 nm verfolgt.

Die UV-Strahlungsquelle war eine Hochdruck-Quecksilberlampe mit einem Hanau-Q-400-Brenner; die Radiolyse wurde mittels eines bei 65 kV und 5 mA betriebenen „Liliput 120“-Röntgenapparates ungarischer Provenienz ausgeführt. Die Bestrahlung erfolgte aus einer Entfernung von 30 cm.

Meßmethode

Proben von 20 ml $0,01m$ - Na_2MoO_5 in $0,1n$ - H_2SO_4 -Lösung in geschlossenen Quarzkolben wurden in einen auf $25 \pm 0,02^\circ\text{C}$ eingestellten Ultrathermostaten gebracht. Die Extinktion dieser Proben wurde vor der Bestrahlung gemessen und nach Beginn der Bestrahlung alle 30 Min. während 8 Stdn.

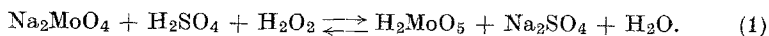
Zu Vergleichszwecken wurde die Extinktion an nicht-bestrahlten Peroxymolybdatproben gemessen.

Die Wirkung der Röntgenstrahlung wurde an gleichartigen Na_2MoO_5 -Proben untersucht und die Extinktion nach 15 , 30 und 45 Min. dauernder Bestrahlung gemessen.

Die experimentellen Ergebnisse sind als Extinktion „ E “ gegen die Bestrahlungszeit „ t “ aufgetragen.

Ergebnisse und Schlußfolgerungen

Versuche zeigten, daß zur Bestimmung der Strahlungsempfindlichkeit am besten $0,01$ m - Na_2MoO_5 -Lösungen in $0,1$ n - H_2SO_4 mit einem pH $1,5$ geeignet sind, da bei ihnen optimale Bedingungen für die reversible Reaktion⁸ herrschen



Manganometrisch bestimmt war $0,01$ m - Na_2MoO_5 einer $0,02$ n -Lösung in Bezug auf aktiven Sauerstoff äquivalent.

⁸ A. Lassocińska, Author's Report from Doctor's Thesis, Wiadomości Chem. **12**, 222 (1965).

Ferner wurde das wahre Potential U_0 des Redoxsystems bestimmt. In $0,1\ n\text{-H}_2\text{SO}_4$ hatte es den Wert $0,880\ \text{V}$ und das Verhältnis $\text{MoO}_4^{2-}/\text{MoO}_5^{2-}$ betrug $1:1$.

Aus den photometrischen Messungen an nicht-bestrahlten Systemen ergab sich, daß das Absorptionsmaximum des gelben Natriumperoxymolybdats im sichtbaren Bereich bei etwa $420\ \text{nm}$ liegt.

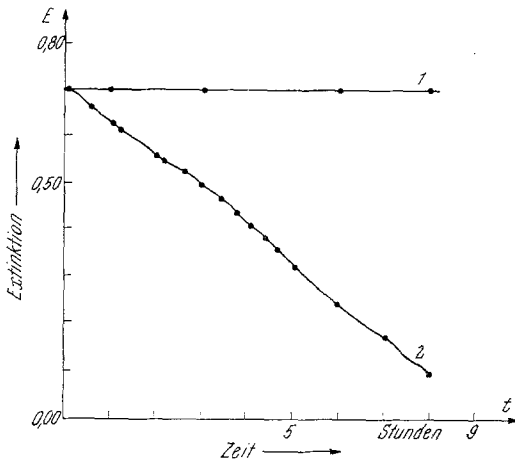


Abb. 1.

Abb. 1. Photolyse einer $0,01\ m\text{-Na}_2\text{MoO}_5$ -Lösung in $0,1\ n\text{-H}_2\text{SO}_4$ bei 25°C
 Kurve 1. nicht-bestrahlte Probe
 Kurve 2. UV-bestrahlte Probe

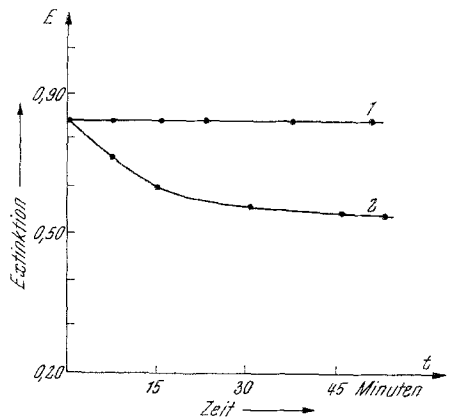


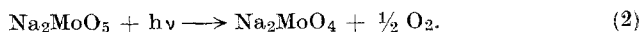
Abb. 2.

Abb. 2. Wirkung der Röntgenstrahlung auf eine $0,01\ m\text{-Na}_2\text{MoO}_5$ -Lösung in $0,1\ n\text{-H}_2\text{SO}_4$.
 Kurve 1: nicht-bestrahlte Probe
 Kurve 2: röntgenbestrahlte Probe

In Abb. 1 ist die Photolyse einer $0,01\ m\text{-Na}_2\text{MoO}_5$ -Lösung unter der Einwirkung der Strahlung einer Quarzlampe dargestellt. Zum Vergleich werden auch die Werte für nicht-bestrahltes Na_2MoO_5 angegeben.

Der Verlauf der Kurve 2 in Abb. 1 zeigt die große Empfindlichkeit der Na_2MoO_5 -Lösung in bezug auf diese Strahlung. Nach 8 Stdn. Bestrahlung sank die Extinktion beträchtlich ab, gleichbedeutend mit Photolyse des Peroxymolybdats. Manganometrische Titration des Peroxydsauerstoffes im Photolyseprodukt zeigte, daß in diesem Fall 90% des Peroxymolybdats zerfallen waren.

Es ist besonders bemerkenswert, daß die Photolyse dieser Verbindung bei Unterbrechung der Bestrahlung sofort zum Stillstand kommt, unabhängig davon, in welchem Stadium sie sich gerade befunden hat. Daraus kann geschlossen werden, daß die photochemische Reaktion im Peroxymolybdaterfall weder eine Ketten- noch autokatalytische Reaktion ist. Sie kann wie folgt formuliert werden:



Wegen ihrer Unabhängigkeit von der Konzentration des Ausgangssubstrates ist die Reaktion von nullter Ordnung, was auch aus den berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten hervorgeht (Tab. 1).

Hierzu wurde angenommen, daß die Extinktionswerte in allen Fällen der Konzentration des MoO_5^{2-} proportional sind, wie durch manganometrische Titration festgestellt werden konnte und wie man auch aus der Form der Kurve 2 in Abb. 1 ersehen kann.

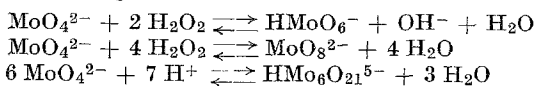
Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten der Photolyse von Na_2MoO_5
 E_0 : Extinktionswert zur Zeit $t = 0$
 E : Extinktionswert zur Zeit t

t min.	E	$k = \frac{E_0 - E}{t} \cdot 1000$
0	0,712	—
30	0,669	1,43
60	0,644	1,13
90	0,607	1,17
120	0,591	1,09
150	0,530	1,21
180	0,502	1,17
240	0,452	1,08
300	0,363	1,16
360	0,236	1,32
420	0,172	1,28
480	0,116	1,24
Mittelwert 1,21		

In Abb. 2 sind die Veränderungen dargestellt, die das Reaktionssystem unter dem Einfluß der Röntgenstrahlung erleidet. Das Ausmaß des Na_2MoO_5 -Zerfalls ist etwa dasselbe wie bei UV-Bestrahlung, wie auch aus einem Vergleich der Extinktionen in Abb. 1 und 2 für 45 min. dauernde Bestrahlung hervorgeht.

Ähnliche Messungen wurden auch mit Gamma-Strahlung einer ^{60}Co -Quelle einer Aktivität von $10 \mu\text{C}$ ausgeführt. In diesem Fall war aber sogar nach 24stdg. Bestrahlung nicht der mindeste Zerfall nachweisbar.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß Peroxymolybdate gegenüber UV- und Röntgenstrahlung sehr empfindlich sind und Zerfall zu MoO_4^{2-} erleiden. Was den Mechanismus des photolytischen Vorganges anbetrifft, so ist es noch kaum möglich, endgültige Schlüsse zu ziehen, da die Peroxymolybdate verschiedene Isopolyverbindungen bilden können, welche leicht weiterreagieren, z. B. nach



Die Untersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus werden fortgesetzt.