

**DIE METALLOXYDE ALS PHOTOCHEMISCHE
SENSIBILATOREN BEIM BLEICHEN VON
METHYLENBLAULÖSUNG**

VON

H. ARRO

DORPAT 1929

K. Mattiesens Buchdruckerei Ant.-Ges., Tartu (Dorpat).

Die sensibilierende Wirkung von Metalloxyden auf photochemische Reaktionen ist eben ein noch wenig geklärtes Gebiet. Diesbezüglich ist nur das Zinkoxyd genauer erforscht. A. Eibner (1) untersuchte den Einfluss von ZnO auf Maler- und Aquarellfarben und zeigte, dass der Zusatz einiger organischer Substanzen, wie Gummiarabikum, Glycerin und anderer, die sensibilatorische Wirkung von ZnO verstärkt. Auf eine ähnliche Wirkung des Glycerins beim Ausbleichen organischer Farbstoffe hatte Fr. Limmer (2) schon früher hingewiesen. Auch bei solchen Reaktionen wie Ozonbildung hat Chr. Winther (3) einen Einfluss des Zinkoxyds festgestellt.

A. Perret (3) untersuchte die Systeme von ZnO und AgNO₃-Lösg., ZnO und HgCl₂-Lösg., ZnO und Methylenblaulösung in Gegenwart von Luft und ohne Luft, mit anodischem Depolarisator und ohne einen solchen.

Als neuere Untersuchungen über Zinkoxyd als Sensibilator wären noch die Arbeiten von C. Neuweiler (5) und J. Böhi (6) zu nennen, welche diese Untersuchungen an verschiedenen Farbstofflösungen ausgeführt haben.

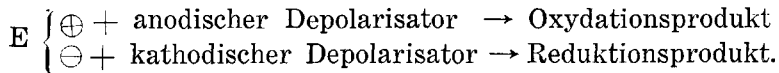
Zur Erklärung der sensibilatorischen Wirkung kann man die E. Baur'sche Theorie anwenden. E. Baur (7) betrachtet die sensibilisierte Photolyse als eine molekulare Elektrolyse ohne Diaphragma. Unter dem Einfluss von Strahlungsenergie wird der Sensibilator polarisiert, indem er in gewissem Sinne Anode und Kathode bildet.

Eine derartige photochemische Polarisation des Sensibilators drückt E. Baur durch folgendes Schema aus:



Mit anderen Worten: eine lichtempfindliche Substanz, die ein Lichtquant $h\nu$ absorbiert hat, besitzt gleichzeitig die Eigenschaft ihre Umgebung zu oxydieren und zu reduzieren. Bei Anwendung verschiedener Depolarisatoren bietet sich die Möglich-

keit, dem Prozess die gewünschte Richtung zu geben und entweder kathodische oder anodische Reaktionsprodukte zu erhalten, wie es bei der Elektrolyse der Fall ist. Danach wäre das Schema des vollständigen Photolyseprozesses das folgende:



Als kathodische Depolarisatoren lassen sich verschiedene anorganische und organische Farbstoffe verwenden, dann noch eine Reihe anorganischer Metallsalze sowie mehr oder weniger alle reduzierenden Substanzen.

Anodische Depolarisatoren wären leicht oxydierende Substanzen, wie Glycerin, Rohr- und Rübenzucker, Benzidinwasser, Gelatin, Gummiarabikum, Oxalsäure und andere, nach R. L e v a i l l a n t (8): im allgemeineren Sinne Polyalkohole und alle OH-Gruppen enthaltenden organischen Substanzen, die reduzierend wirken können. Es ist noch zu bemerken, dass bei manchen Reaktionen die Reaktionsprodukte selbst eine depolarisatorische Wirkung haben können. Dieser Umstand kann eine Arretierung des Prozesses zur Folge haben.

Das Ausbleichen ist eine Reduzierung von Farbstoffen und hängt nach R. W. W o o d (9) von der Substanz selbst ab, wobei ein Leukofarbstoff entstehen oder eine Zersetzung des Farbstoffes stattfinden kann, wie dieses bei den Azofarbstoffen der Fall ist (10). Eine stärkere Bestrahlung während kurzer Zeit hat eine grössere Wirkung als eine schwache Bestrahlung bei längerer Zeitdauer (9).

In der vorliegenden Arbeit soll die sensibilisierende Wirkung des Zinkoxyds sowie anderer Metalloxyde auf das Bleichen von Methylenblaulösung untersucht werden. Ferner soll die Wirkung von Gemischen einiger Metalloxyde auf gewisse photochemische Prozesse beobachtet und dabei festgestellt werden, eine wie grosse Rolle das Adsorptionsvermögen des Sensibilators hier spielt.

Experimenteller Teil.

Bei den Untersuchungen über die sensibilisierende Wirkung verschiedener Metalloxyde wurde C. A. F. Kahlbaums wässrige Methylenblaulösung von 0,02 g pro Liter angewandt.

Einen Teil der Oxyde stellte ich im Laboratorium selbst her,

wie z. B. Zinkoxyd nach der Methode von F. Mylius und O. Fromm (11) und Eisenoxyd nach der Methode von L. Brandt (12), Wismutoxyd aus basischem Wismutnitrat (13) und Cadmiumoxyd durch Glühen aus Cadmiumnitrat. Die anderen von mir benutzten Oxyde waren reine Reaktive der chemischen Fabrik C. A. F. Kahlbaum.

Als Reaktionsgefäße dienten Reagenzgläser aus Quarz von 1,5 cm Durchmesser und 15 ccm Inhalt, in welche für jeden einzelnen Versuch zuerst das Oxyd und dann die Methylenblaulösung eingewogen wurde, worauf die Gläser mit Gummistopfen verschlossen wurden. Bei derartigem Einfüllen verblieb in jedem Reagenzglas, von der Flüssigkeitsoberfläche bis zum Stopfen gerechnet, circa 3 ccm Luft, und daher bezeichne ich diese Versuche als Versuche mit Luft oder in Gegenwart von Luft gemachte Versuche. Bei den Versuchen ohne Luft wurden die Gläser durch mit Kapillaren versehene Gummistopfen verschlossen, wobei durch vorsichtiges Kochen auf offener Flamme im Laufe von 2—3 Minuten sowie durch späteres 30 Minuten langes Einsetzen in ein kochendes Wasserbad die Luft verdrängt wurde. Darauf verschloss ich die Kapillaren mit Kolophonium und Bienenwachs.

Zu jedem Versuche wurde 0,1 g Oxyde verwendet, nur vom Mangandioxyd nahm ich seiner grossen Adsorptionsfähigkeit halber zehnmal weniger — also 0,01 g. Zu jedem Versuch wurde 10 ccm Methylenblaulösung genommen. Die Versuche wurden stets wenigstens dreimal wiederholt.

Die gefüllten Photolysengefäße befestigte ich zur Bestrahlung an einem Bestrahlungsbrettchen, auf welchem auf einmal bis 5 Gefäße Platz finden konnten; es war 11 cm vom Beleuchtungskörper entfernt. Als Beleuchtungskörper benutzte ich eine Uviollampe der Firma Schott und Gen. (Jena), deren Rohrlänge 70 cm und deren Durchmesser 2,5 cm betrug. Nachdem die Ausstrahlung der Lampe gleichmässig geworden war, wurde das Brettchen durch einen Elektromotor in Bewegung gesetzt, und zwar mit 20 Drehungen pro Minute.

Zur Bestimmung der Konzentration der Methylenblaulösung benutzte ich ein Mikrokolorimeter von A. Krüss (Hamburg).

Anfangs machte ich einige Vorversuche, um festzustellen, inwieweit Methylenblaulösung lichtempfindlich ist. Zu diesem Zweck wurde die Methylenblaulösung anfänglich ohne jeden Zusatz, dann nur in Gegenwart von 0,1 g Dextrose bestrahlt, um dadurch

feststellen zu können, ob der anodische Depolarisator auch ohne Sensibilisator eine bleichende Kraft ausübt. Nach 6-stündigem Bestrahlen machte sich noch keine Veränderung der Methylenblaulösung bemerkbar, weder mit Luft noch ohne Luft.

Versuche mit Zinkoxyd. Die Versuchsdaten über die sensibilisierende Wirkung von Zinkoxyd auf die untersuchte photochemische Reaktion sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Es wurde hierbei kein Depolarisator benutzt.

Tabelle 1.

Konzentration der Methylenblaulösung zu Beginn des Versuches in Gegenwart von ZnO = 0,0176 g pro Ltr. (C_0).

(Adsorbierte Farbstoffmenge bei Zinkoxyd = 12%.)

Bestrahlungsdauer in Stunden	Konzentr. der Lösg. nach der Bestrahlung (C_1)	$C_0 - C_1$	Menge d. ausgebl. Farbstoffs in % %
1	0,0142 g	0,0034 g	19,3
2	0,0128 „	0,0048 „	27,3
3	0,0117 „	0,0059 „	33,5
4	0,0105 „	0,0071 „	40,3
5	0,0099 „	0,0077 „	43,8
6	0,0091 „	0,0085 „	48,3
ung. 17	0 „	0,0176 „	100,0

Hierzu Kurve A, Fig. 1.

Der Depolarisator (Dextrose) beschleunigt den betreffenden Prozess. Es ist hier von Interesse zu bemerken, dass Methylenblaulösung, die in Gegenwart von Dextrose gebleicht worden ist, nach dem Stehen an der Luft 42% ihrer früheren Farbe zurückgewinnt, während ohne Depolarisator die gebleichte Lösung bei allen gemachten Versuchen unverändert blieb.

Versuche mit Quecksilberoxyd. Die Resultate der Versuche sind in nachfolgender Tabelle (2) wiedergegeben.

Wie aus diesen Angaben hervorgeht, unterscheidet sich das Quecksilberoxyd vom Zinkoxyd durch einen grossen Sensibilisierungseffekt. Wenn wir die vorliegende Mischung einmal lufthaltig und das andere Mal luftlos bestrahlen, jedoch beide Male in Gegenwart von 0,1 g Dextrose, so bleichen beide Lösungen in weniger als 4 Stunden bis zur Farblosigkeit aus, während dieselbe entlüftete Lösung ohne Beimischung von Dextrose erst nach 7,5

Stunden ausbleicht. Bei keiner von diesen ausgebleichten Lösungen kehrt, wenn sie an der Luft stehen, die frühere Farbe zurück.

Tabelle 2.

Konzentration der Methylenblaulösung zu Beginn des Versuches in Gegenwart von HgO = 0,016 g/Ltr. (C_0).

(Adsorbierte Farbstoffmenge bei Quecksilberoxyd = 20%.)

Bestrahlungsdauer in Stunden	Konzentr. der Lösg. nach der Bestrahlung (C_1)	$C_0 - C_1$	Menge des ausgebl. Farbstoffs in % %
1	0,0074 g	0,0086 g	50,4
2	0,0039 „	0,0121 „	73,7
3	0,0021 „	0,0139 „	85,7
vor 4	0	0,0160 „	100,0

Hierzu Kurve C, Fig. 1.

Versuche mit anderen Oxyden. Was nun das Sensibilierungsvermögen anderer Metalloxyde, wie Wismut-, Eisen-, Cadmium-, Urano-, gelbes Blei-, Chrom-, Kobaltoxyd und Mangandi- oxyd, betrifft, so liess sich feststellen, dass ihr Sensibilierungs- vermögen dasjenige des Zinkoxyds nicht erreicht und bei einigen Oxyden praktisch sogar Null gleich kommt, ungeachtet der Ge- genwart eines anodischen Depolarisators wie Dextrose.

Um den Ausbleichungseffekt und die Grösse der Adsorption miteinander vergleichen zu können, bringe ich hier die Tabelle 3, in welcher die Daten (% %) über die Ausbleichung von Methy- lenblau nach 3-stündiger Bestrahlung in Gegenwart von Luft, sowie die Daten über die Adsorption zu finden sind.

Tabelle 3.

Oxyde	HgO	ZnO	CdO	PbO	UO ₂	MnO ₂	Cr ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	F e ₂ O ₃	Co ₂ O ₃
Menge des aus- geb. Farbstoffs in % %	85,7	33,5	10	10	2	0	0	0	0	0
Menge des ad- sorbiert. Farbstoffs in % %	20	12	0	4	52	42	30	16,5	0	0

Wie aus diesen Daten ersichtlich, wird Methylenblau ausser durch Quecksilber- und Zinkoxyd nur noch durch Cadmium-, gelbes Blei- und Uranooxyd sensibilisiert. Nach G. T a m m a n n (14) vermögen auch Bi_2O_3 und Fe_2O_3 eine Silbernitratlösung bei Lichteinfluss zu verdunkeln, wenn auch in schwächerem Grade als das Zinkoxyd. Allem Anscheine nach besteht zwischen Ausbleichen und Adsorption kein Zusammenhang. Es scheint, dass das Sensibilisierungsvermögen bei jedem Oxyd eine individuelle Eigenschaft ist, und dass ein jedes Oxyd Photolyse in Lösungen, deren Reduktionspotential in einem gewissen Verhältnis zu seiner photochemischen Polarisierung steht, hervorrufen kann.

Versuche mit Oxydmischungen.

Die unten folgenden Daten beziehen sich auf Versuche über die sensibilisierende Wirkung verschiedener Oxyde auf das Bleichen von Methylenblau in Gegenwart von ZnO.

Auf 10 ccm Lösung wurde je 0,1 g der beiden Oxyde genommen; da Mangandioxyd ein grosses Adsorptionsvermögen besitzt, wurde davon nur 0,01 g verwendet.

Zinkoxyd und Uranooxyd. Bei Bestrahlung der Methylenblaulösung in Gegenwart dieser Oxyde, einmal lufthaltig und das andere Mal ohne Luft, bleicht im ersteren Falle die Lösung schon nach 4,5 Stunden, während sie im letzteren erst nach 5 Stunden völlig ausbleicht. Die ausgebleichene Lösung bleibt auch beim Stehen an der Luft unverändert. Dextrose als anodischer Depolarisator übte in beiden Fällen keinen Einfluss aus.

Die Menge des durch diese Oxyde adsorbierten Methylenblaus betrug 54%.

Zinkoxyd und Cadmiumoxyd. Aus den oben gegebenen Daten ist ersichtlich, dass das CdO, allein angewandt, die Methylenblaulösung nur wenig bleicht. Die Gegenwart von ZnO aber verstärkt den Bleicheffekt merklich. Das Ausbleichen ist endgültig — an der Luft macht sich kein Rückgang bemerkbar. Die quantitativen Ergebnisse lassen sich in folgender Tabelle (4) zusammenfassen.

Zinkoxyd und Wismutoxyd. Die Methylenblaulösung bleicht in Gegenwart dieser beiden Oxyde nur um 24% aus; diese Zahl ist um die Hälfte kleiner als die Summe (48,3%)

Tabelle 4.

Konzentration der Methylenblaulösung in Gegenwart der Oxyde
= 0,0176 g/Ltr. (C_0).

(Adsorption des Farbstoffs = 12%.)

Bestrahlungsdauer in Stunden	Konzentrat. der Lösung nach der Bestrahlung (C_1)	$C_0 - C_1$	Menge d. ausgebl. Farbstoffs in % %
1	0,0142 g	0,0034 g	19,3
2	0,0126 "	0,0050 "	28,4
3	0,0116 "	0,0060 "	34,1
4	0,0094 "	0,0082 "	46,6
5	0,0069 "	0,0107 "	60,8
6	0,0055 "	0,0121 "	68,8

Hierzu Kurve B, Fig. 1.

der Bleicheffekte, welche durch die beiden Oxyde, einzeln angewandt, erzeugt werden. Augenscheinlich haben wir es hier in gewissem Sinne mit einer Desensibilisation zu tun. Die Anwendung von Dextrose liefert nach negativere Resultate. W. G ü r t l e r (15) und L. M o s e r (16) bezeugen, dass die gewöhnliche gelbe Wismutoxyd-Modifikation unter dem Einfluss ultravioletter Strahlen in eine braungelbe Modifikation übergeht. Da das Wismutoxyd bei elektrischer Leitfähigkeit teilweise elektrolytischen Charakter trägt (17) und sich nach R u d g e (18) negativ ladet, so kann man bei vorliegendem Prozess einen desensibilierenden Vorgang vermuten.

Die Farbstoffadsorption beträgt im vorliegenden System 8%.

Zinkoxyd und gelbes Quecksilberoxyd. Die sensibilisierende Wirkung dieser Mischung gleicht der Wirkung des Quecksilberoxyds, welche oben beschrieben worden ist.

Adsorption des Farbstoffs = 24%.

Zinkoxyd und Mangandioxyd (0,01 g). Für sich allein wirkt das Mangandioxyd nicht auf das Methylenblau ein, in Gegenwart von Zinkoxyd ist dagegen die Wirkung eine desto grössere und verändert sich die Farbstofflösung schon nach 4- oder 5-stündigem Bestrahlen. Beim Stehen an der Luft erfolgt keine Oxydation. Dextrose wirkt hier stark hemmend.

Den lufthaltigen Photolysenvorgang gibt die Tabelle 5 und die Kurve D (Fig. 1) wieder.

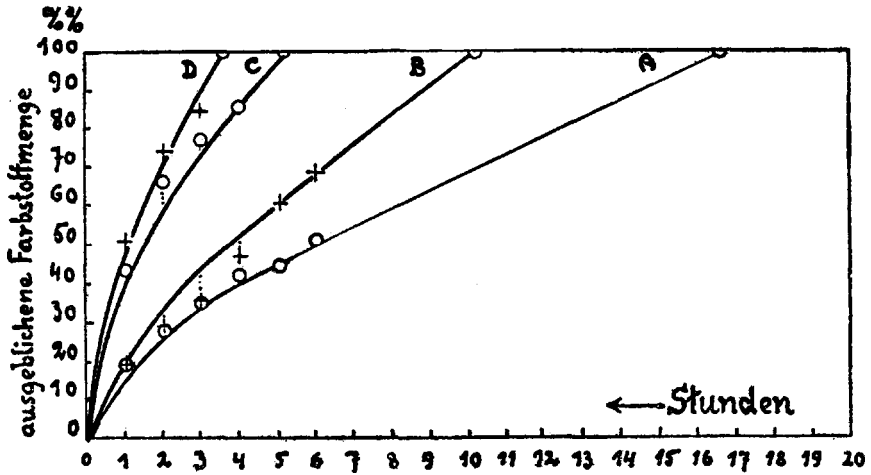


Fig. 1. Umsatz-Zeitkurven ZnO, HgO, ZnO und CdO, ZnO und MnO₂ → Methylenblau.

Tabelle 5.

Konzentration der Methylenblaulösung in Gegenwart der Oxyde
= 0,0104 g/Ltr. (C₀).
(Adsorption des Farbstoffs = 48%.)

Bestrahlungsdauer in Stunden	Konzentration der Lösung nach der Bestrahlung (C ₁)	C ₀ - C ₁	Menge des ausge- blichenen Farbstoffs in % %
1	0,0060 g	0,0044 g	42,3
2	0,0037 "	0,0067 "	64,4
3	0,0025 "	0,0079 "	76,0
4	0,0016 "	0,0088 "	84,6
5	0	0,0104 "	100,0

ZnO und Cr₂O₃, ZnO und Fe₂O₃, ZnO und gelbes PbO.
Die drei hier genannten Oxydmischungen bewirken beim Methylenblau einen Bleicheffekt in Gegenwart von Luft nach 6-stündigem Bestrahlen, und zwar das Chromoxyd einen von 50%, das Eisenoxyd einen von 42% und das gelbe Bleioxyd einen von 16,6%.

Die Farbstoffadsorption beträgt beim ersten Oxyd 16%, beim zweiten — 12% und beim dritten — 4%.

Aus den vorliegenden Angaben ist ersichtlich, dass die drei Mischungen sowohl den Bleicheffekt als auch die Farbstoffadsorption nicht erhöhen, sondern im Gegenteil erniedrigen.

Um eine Übersicht über die hinsichtlich des Bleich- und Adsorptionsvorganges gewonnenen Daten zu erhalten, wird hier die Tabelle 6 gegeben, in welcher die Angaben (%%) über die Ausbleichung von lufthaltiger Methylenblaulösung nach 6-stündiger Bestrahlung nebst den Angaben über die Adsorption zu finden sind.

Tabelle 6.

Oxyd- mischungen	ZnO u. HgO	ZnO u. MnO ₂	ZnO u. UO ₂	ZnO u. CdO	ZnO u. Cr ₂ O ₃	ZnO u. Fe ₂ O ₃	ZnO u. Bi ₂ O ₃	ZnO u. PbO
Menge des ausgebl. Farbstoffs in %%	100	100	100	68,8	50	42	24	16,6
Menge des adsorbiert. Farbstoffs in %%	24	48	54	12	16	12	8	4

Wie aus diesen Angaben ersichtlich, ist auch hier kein Zusammenhang zwischen Adsorption und Ausbleichung vorhanden, wie wir dies schon vorhin bei den einzelnen Oxyden beobachtet haben.

Um nun die Möglichkeit zu haben, sicherer über den Hergang des Prozesses der Photolyse zu urteilen, muss man die bei diesem Prozess entstehenden Produkte untersuchen. Es gelang mir jedoch nicht, letztere einzeln zu isolieren und zu identifizieren. Wenn wir voraussetzen, dass die Oxydation eine völlige Zersetzung des Farbstoffs bewirkt, so müsste in einem solchen Falle auch der im Molekül des Methylenblaus enthaltene Schwefel in das Sulfation übergehen und dieser Umstand sich analytisch nachweisen lassen. Der mit BaCl₂ erhaltene Niederschlag löst sich jedoch in verdünnten Mineralsäuren. Silbernitrat gibt einen grauen, sich schwärzenden Niederschlag, der sich schwer in Ammoniak löst und dem das Silbersulfid ähnlich sieht. Die Methylenblaulösung ergab vor dem Bestrahlen mit diesen Reagenzien keine Niederschläge.

Zusammenfassung.

1. Das Bestrahlen einer wässrigen Lösung von Methylenblau mit einer Uviollampe bewirkt ein Ausbleichen der Lösung, das Zinkoxyd wirkt hierbei auch in Gegenwart von Luft sensibilisierend. Ein Küpenfarbstoff entsteht nicht. In Gegenwart eines anodischen Depolarisators (Dextrose) steigt die Reaktionsgeschwindigkeit und ein Teil des Farbstoffs geht in Küpe über.

2. Die sensibilisierende Wirkung des gelben Quecksilberoxyds ist grösser als diejenige des Zinkoxyds. In einer luftlosen und mit anodischem Depolarisator versehenen Lösung ist die Geschwindigkeit der Photolyse geringer.

3. Die sensibilisierende Wirkung des Cadmium-, gelben Blei- und Uranooxyds ist bedeutend schwächer als diejenige des Zinkoxyds.

4. Mangandioxyd, Chrom-, Wismut-, Eisen- und Kobaltoxyd übt auf eine wässrige Methylenblaulösung keinen merklichen Einfluss aus.

5. Der Zusatz von Mangandioxyd, Urano- und auch Cadmiumoxyd begünstigt die sensibilisierende Wirkung des Zinkoxyds. Das Ausbleichen ist endgültig. Ein Küpenfarbstoff entsteht nicht.

6. Desensibilisierend wirken auf Zinkoxyd Eisen-, Wismut- und gelbes Bleioxyd.

7. Die Grösse des Ausbleicheffekts in Gegenwart von Metalloxyden hängt vom Adsorptionsvermögen nicht ab.

Dem Leiter des physikalisch-chemischen Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. A. P a r i s, spreche ich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für seine Hinweise und Ratschläge meinen aufrichtigsten Dank aus.

Physikalisch-chemisches Laboratorium
der Universität Tartu.
Oktober 1929.

Literatur.

1. A. Eibner, Chem.-Ztg. 35, 753, 1911.
2. Fr. Limmer, Ztschr. f. angew. Chem. 1909, S. 1715.
3. Chr. Winther, Ztschr. f. wiss. Phot. 21, 168, 1922.
4. A. Perret, Journ. chim. phys. 23, 97, 1926.
5. C. Neuweiler, Ztschr. f. wiss. Phot. 25, 186, 1928.
6. J. Böhi, Helv. Chim. Acta 12, 121, 1929.
7. E. Baur, Helv. Chim. Acta 1, 186, 1918; Ztschr. f. Elektrochem. 29, 105, 1923 und 34, 595, 1928.
8. R. Levaillant, Compt. rend. 177, 398, 1923.
9. R. W. Wood, Phil. Mag. (6) 43, 757, 1922.
10. C. Neuweiler, Ztschr. f. wiss. Phot. 25, 205, 1928.
11. F. Mylius und O. Fromm, Ztschr. f. anorg. Chem. 9, 155, 1895.
12. L. Brandt, Chem.-Ztg. 32, 843, 1908.
13. L. Vanino, Präparative Chemie, I. Bd., 225, 1925.
14. G. Tammann, Ztschr. f. anorg. Chem. 114, 151, 1920.
15. W. Gürtler, Ztschr. f. anorg. Chem. 37, 222, 1903.
16. L. Moser, Ztschr. f. anorg. Chem. 61, 384, 1909.
17. F. Horton, Phil. Mag. (6) 11, 520, 1906.
18. W. A. D. Rudge, Phil. Mag. (6) 25, 486, 1913; Proc. Royal. Soc. London, Serie A, 90, 266, 1914.

Eingegangen 28. November 1929.

W. Anderson,
Redakteur der „Acta et Commentationes“.