Die Quantenausbeute des Schwärzungsprozesses von photoaktiven Kuproverbindungen

JAN WOJTCZAK*

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Uppsala, Schweden

Der Verfasser hat die Oxydation eines kolloidalen Systems von Cu_2O und Cu_{met} unter Einwirkung von Licht studiert. Dieser Artikel beschreibt einen Versuch, die Quantenausbeute des Prozesses zu bestimmen. Diese war sehr hoch, sie variierte zwischen 2,5 und 16 in dem Wellenlängenbereich 280 nm bis 640 nm, wo sie bestimmt wurde.

In einer früher publizierten Arbeit wurden die phototropen Eigenschaften eines neuen lichtempfindlichen Systems beschrieben. Die Methoden zur Bereitung der Suspensionen und der Schwärzungsmechanismus dieses Systems wurden angegeben und erklärt. Ausserdem wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Schwärzungsreaktion im Lichte und der Entfärbungsreaktion im Dunkeln dieses Systems bestimmt und auch die Lichtempfindlichkeit im Ultravioletten und sichtbaren Licht wurde näherungsweise geschätzt¹.

Das System, das in Ref.¹ beschrieben wird, ist eine kolloidale gelbe Suspension von Cu_2O und Cu_{met} . Diese oxydiert sich sehr leicht im Lichte zu braunschwarzem CuO , was zu intensiver Schwärzung des Systems führt. Die Berechnung der Quantenausbeute der CuO -Bildung unter der Strahlungswirkung von Licht verschiedener Wellenlängen war das Ziel dieser Arbeit.

Da es schwierig ist, Lichtmengen, die von einem kolloidalen System absorbiert werden, quantitativ zu bestimmen, sind die Ergebnisse in Tabelle 1 mit beträchtlichen Fehlern behaftet. Da die Quantenausbeuten unter der Annahme vollständiger Absorption des einfallenden Lichtes berechnet sind, sind sie als Mindestwerte anzusehen. Die gebildete Menge von CuO wurde spektrophotometrisch bestimmt.

Es ist sehr auffallend, dass die Quantenausbeuten so hoch sind. Im ganzen Gebiet 280 nm** bis 640 nm sind sie grösser als 1 und bei etwa 400 nm sind sie grösser als 10.

* Gegenwärtige Adresse: Katedra Chemii Fizycznej, Coll. Chemicum, Poznań Polen,

** nm = nanometer.

1. Bereitung des Systems

Das untersuchte lichtempfindliche System war aus den selben Verbindungen und in analoger Weise hergestellt wie in der oben genannten Arbeit¹ beschrieben wurde. Doch wurden in diesem Fall verdünntere Systeme verwendet, weil sie für photometrische Messungen bequemer waren.

Die Systeme wurden folgendermassen bereitet: zu 6,5 ml 0,5 % wässriger Kupferacetatlösung gibt man 1 ml 1 % Ascorbinsäurelösung und nachher 0,3 ml 45 % Essigsäure. Es bildete sich unter diesen Bedingungen eine kolloidale gelbe Suspension. Die Herstellung der Präparate und die Messungen wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt, d.h. zwischen 18° und 20°C.

2. Belichtungsapparatur

Die untersuchten Präparate wurden in einem grossen Monochromator belichtet, der von Professor Dr. Stig Claesson, dem Direktor des phys.chem. Inst. der Universität Uppsala, zu Verfügung gestellt wurde. Die genaue Beschreibung dieses Instruments kann man in separaten Veröffentlichungen finden². Die Lichtquelle in diesem Gerät war eine Philips Hochdruck-Quecksilberlampe Typ "SP" von 500 W Leistung. Die Möglichkeit, in diesem Gerät zwischen Glasprisma und Wasserprisma zu wechseln, hat die Messtätigkeit im ganzen Spektralbereich der obengenannten Lampe, d.h. von etwa 250 nm bis etwa 650 nm, ermöglicht.

3. Messapparatur

Der Schwärzungsgrad belichteter Präparate wurde mit Hilfe des Beckman-spektrophotometer Model B bestimmt. Die Messungen wurden bei 650 nm, in 1 cm Schichtdicke und mit einer rotempfindlichen Photozelle gemacht. Diese Messwellenlänge wurde ausgewählt, da die rote Strahlung durch das heterogene untersuchte System verhältnismässig stark absorbiert und zugleich am wenigsten zerstreut wurde, was auf die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse einen günstigen Einfluss hatte.

4. Bestimmung der gebildeten CuO-Menge bei Belichtung mit monochromatischem Licht verschiedener Wellenlängen

Die gebildete CuO-Menge wurde spektrophotometrisch bestimmt. Um die Messungen gegen die gebildete CuO-Menge zu eichen, wurden einige belichtete Systeme chemisch analysiert.

Das belichtete System wird zuerst mit H_2SO_4 bis $\text{pH} = 1$ angesäuert. Bei diesen Bedingungen verschwinden die reversiblen Eigenschaften der photoempfindlichen Suspension, aber ihre Konzentration und Zusammensetzung bleiben eine Weile (ungefähr 1 St.) praktisch unverändert. Unmittelbar nachher wird die Suspension abzentrifugiert und der erhaltene Niederschlag in HCl gelöst. Bei diesen Bedingungen werden die Kupferoxyde (Cu_2O , CuO) gelöst und das metallische Kupfer bleibt ungelöst. Dies wird wieder abzentrifugiert und in HNO_3 gelöst.

Tabelle 1. Die Abhängigkeit des Schwärzungsgrades des Systems, (ΔS), Cu_{met} und CuO -Menge von der Belichtungszeit.

t Belicht. Zeit in Min.	$\lambda = 435 \text{ nm}$			$\lambda = 600 \text{ nm}$		
	Schwärzung ΔS	Cu_{met} - Menge in %	CuO - Menge in %	Schwärzung ΔS	Cu_{met} - Menge in %	CuO - Menge in %
0	0,00	100	0,0	0,00	100	0,0
1	0,10	73	26	0,035	91	9
2	0,19	49	52	0,065	83	17
3	0,28	25	77	0,095	75	25

Zu den erhaltenen Kupferlösungen wird Ammoniaklösung im Überschuss zugegeben und danach wird das Kupfer photometrisch quantitativ bestimmt. In dieser Weise kann man die Kupfermenge und die Gesamtmenge der Kupferoxyde bestimmen. Wenn man die Gesamtmenge von Cu_{met} kennt, kann man die Menge von CuO in Präparaten verschiedenen Schwärzungsgrades im Niederschlag nach Zusatz von H_2SO_4 auf trockenem Wege bestimmen. Die oben angegebene Analyse muss man so schnell wie möglich ausführen, weil eine langsame Ausführung und auch die Luftsauerstoffwirkung auf die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse eine ungünstige Wirkung haben.

Quantitative Daten: Auf 10 ml des photoaktiven Systems werden 2 ml 0,25 M H_2SO_4 zugegeben. Der gesamte Niederschlag wird in 4 ml 0,5 M HCl und das zurückgebliebene Kupfer in 2 ml 1 M HNO_3 gelöst.

Die Ergebnisse für $\lambda = 435 \text{ nm}$ und 600 nm sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Im unbelichteten System ($t = 0$) ist die relative Extinktion $S = 0,00$ und die CuO -Menge in der Suspension = 0. Die totale Kupfermenge im abzentrifugierten Niederschlag wird zu 100 % gesetzt. Die in der Tabelle 1 angegebenen Zahlen sind Mittelwerte von 3 bis 5 einzelnen Messungen.

Der mittlere Fehler dieser Bestimmungen ist 5–10 %. Aus den Werten der Tabelle 1 ergibt sich, dass unter den beschriebenen Versuchsbedingungen eine relativ gute Proportionalität zwischen ΔS , gebildeter CuO -Menge und Belichtungszeit vorliegt. Diese Proportionalität wird bei grösseren Lichtmengen nicht mehr erfüllt. In diesem Fall kann man entsprechend die Belichtungszeit verkürzen. Die genaue Bestimmung der Maximumlagen der Intensität auf der Trommelskala des Monochromators wurde mit Hilfe einer Selenphotozelle ermittelt. Bei Messungen im U-violetten war die Photozelle mit fluoreszierenden Plättchen bedeckt.

Unmittelbar nach der Herstellung wurde das zu untersuchende System in eine Küvette aus Quarz eingegossen und je nach Strahlungsintensität von 1 bis 3 Minuten ($\pm 1 \text{ Sek.}$) belichtet. Die Küvette, von 3,5 ml Volumen, drehte sich mit einer Geschwindigkeit von 1 Umdrehung/Min.

Die Breite von Eintritt- und Austrittspalte war 0,5 mm.

Bei 365 nm und 406 nm wurden Messungen mit Glasprisma und mit Wasserprisma gemacht.

Tabelle 2. Sp. 1: Wellenlänge in nm. Sp. 2: Lichtstrom durch die Austrittspalte des Monochromators, Quanten $\text{sek}^{-1} \times 10^{-15}$. Sp. 3: Geschw. der Bildung von CuO, Molekeln $\text{sek}^{-1} \times 10^{-15}$. Sp. 4: Quantenausbeute. Sp. 5: Methode der Lichtmessung: a mit Aktinometer bestimmt, p mit Photozelle bestimmt, a(p) wurden zur Eichung der Photozelle benutzt. Sp. 6: Dispergierendes Medium: w = Wasser, g = Glas.

1	2	3	4	5	6
280	1,45	3,9	2,7	a	w
295	2,96	15,6	5,3	a	w
302	4,03	20,3	5,0	a	w
312	6,10	31,2	5,1	a	w
334	3,10	18,0	4,9	a	w
365	23,8	281	11,8	a	w
365	1,88	28,8	15,3	a	g
406	25,0	277	11,1	a(p)	w
406	3,68	60,0	16,3	a(p)	g
435	5,95	72,5	12,2	a(p)	g
485	2,2	19,5	8,9	p	g
547	13,9	46,8	3,3	p	g
579	9,7	41,4	4,3	p	g
600	7,2	23,4	3,3	p	g
620	5,3	23,4	4,4	p	g
640	10	25,8	2,6	p	g

5. Bestimmung der Lichtintensität in dem Monochromator

Die Lichtintensität im Wellenlängenbereich 280 nm bis 435 nm wurde mit dem chemischen Aktinometer nach Hatchard und Parker³ bestimmt.

Eine aktinometrische Bestimmung der Lichtintensität oberhalb 435 nm ist nicht mehr praktisch wegen Mangel von passenden Aktinometern. Darum

Fig. 1. Quantenausbeute als Funktion der Wellenlänge.

wurde die Lichtintensität in diesem Gebiet mit einer Selenphotozelle bestimmt. Die relative Empfindlichkeit der Photozelle wurde mit einer Standardwolframlampe⁴ bekannter Spektralverteilung und einem Zeiss-Monochromator "Mess 262 B"⁵ mit einer bekannten reziproken linearen Dispersion bestimmt. Die Transmission im Monochromator war im Messgebiet praktisch konstant. Die absolute Empfindlichkeit wurde durch Vergleich mit aktinometrischen Messungen bei 350 nm — 435 nm bestimmt. Die relative Eichung wurde bei der Lampenfadentemperatur 2600°K durchgeführt. Die Spaltbreiten des Monochromators waren 0,2 mm, und der Abstand des Lampenfadens von der Eintrittspalte war ungefähr 4 cm.

Die Resultate der Untersuchung sind in Tabelle II zusammengefasst. In Fig. 1 wird die Quantenausbeute als Funktion der Wellenlänge gezeigt.

Ich spreche Herrn Professor Dr. Stig Claesson, dem Direktor des Phys.-chem. Institutes der Universität in Uppsala, meinen herzlichsten Dank dafür aus, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, diese Forschungen mit Hilfe der modernsten Apparatur durchzuführen und für die fruchtbare Diskussion der erhaltenen Ergebnisse.

Ich danke auch Herrn Lic. G. Wettermark für die freundliche Hilfe beim Aufbau mancher Messapparaturen.

LITERATUR

1. Wojtczak, J. *Roczniki Chem.* **32** (1958) 553.
2. Claesson, S. *Arkiv Kemi. In Druck.*
3. Hatchard, C. G. und Parker, C. A. *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 220** (1953) 104; **A 235**, (1956) 519.
4. Barbrow, L. E. *J. Opt. Soc. Am.* **49** (11), (1959) 1122.
5. Czerny, M. und Plettig, V. *Z. Physik* **63** (1930) 590.
6. Wojtczak, J. *Poznańskie Towarzystwo Przyjaciół Nauk, Prace Komisji Mat.-Przyr.Ser.* **A 7** (2) (1954); **7** (6) (1956).

Eingegangen am 12. December 1960.