Beiträge zur Theorie der Urano-Uranylsulfatphotoketten

Doctoral Thesis**Author(s):**

Trümpler, Gottfried

Publication date:

1915

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000099609>

Rights / license:

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

Originally published in:

Sammelband ETH-BIB

Beiträge zur Theorie der Urano-Uranylsulfatphotoketten

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich

zur Erlangung der
Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von
Gottfried Trümpler, dipl. Elektrochemiker
aus Küsnacht (Zürich)

Mit 5 Figuren im Text

Referent: Herr Prof. Dr. E. BAUR

Korreferent: Herr Prof. Dr. F. P. TREADWELL

145

Leipzig

Verlag von Wilhelm Engelmann · 1915

Zusatz weiterer Stoffe die Reaktionen (2), (3), (4) (S. 451) nebeneinander bestehend haben. Die absorbierte Lichtenergie wird also in verschiedene chemische Reaktionsbahnen hineinfließen, und ihre Verteilung auf diese Bahnen wird wesentlich von den Konzentrationsverhältnissen abhängen. Wir behaupten daher direkt, dass es möglich sein wird, die Zersetzungsreaktion zurückzudrängen, beim Zusatz von Stoffen von analoger Einwirkung auf $U_{\text{Licht}}^{\text{VI}}$, also z. B. schwefliger Säure oder Uranosalz. Wir werden so zur Forderung von Schwellenwerten für die Lichtstärke geführt, die um so höher liegen müssen, je geringer die Konzentration des organischen Körpers und je grösser die Konzentration des konkurrierenden Zusatzes ist. Natürlich soll es sich dabei nur um praktische Schwellenwerte handeln.

Schluss.

Im vorstehenden ist eine Theorie der Urano—Uranylsulfatphotoketten von sehr bestimmter Fassung entwickelt worden. Dem Verfasser haben namentlich die Resultate der Abschnitte (4), (5) und (6) die Überzeugung aufgedrängt, dass nur eine chemische Theorie den Tatsachen gerecht werden könne. Es war das Nächstliegende, auf Oxydationsstufen des Urans als Ursache der negativen und positiven Potentialverschiebungen zu greifen.

Die vorliegende Theorie will vor allem eine Erklärung für die Beeinflussung des negativen und positiven Effektes durch gewisse Stoffe geben und auf Grund einer analogen Beeinflussung der Fluoreszenz des Uranylsulfats einen Zusammenhang zwischen Becquereleffekt, Fluoreszenz und photochemischer Reaktion aufstellen.

Zusammenfassung.

A. Experimenteller Teil.

1. Urano—Uranylsulfat-Photoketten verhalten sich bei Stromentnahme wie gewöhnliche Elemente.
2. Die Ursache des Becquereleffektes liegt im Uranysalz.
3. Der Effekt ist die Äusserung eines nachwirkenden Volumeffektes des Lichtes in den Uransalzlösungen.
4. Die Potentialverschiebung im Licht ist abhängig vom chemischen Zustand der Elektrode, d. h. von der Art des Dunkelpotentials.

5. Es gibt keine umkehrbare Verschiebung eines Gleichgewichtes: $U^{VI} + 2A^n = U^{IV} + 2A^{n+1}$ im Licht, wohl aber vermögen gewisse Stoffe A bzw. deren Ionen starke Einflüsse auf die Potentialverschiebungen im Licht auszuüben, derart, dass diese schon durch kleine Mengen der betreffenden Stoffe stark zurückgedrängt werden und unter Umständen ihr Vorzeichen wechseln können.

Es gibt also je nach der Zusammensetzung des Systems negative und positive Effekte.

Abschwächend auf den negativen Effekt wirken:

Vorzeichenwechsel tritt ein, d. h. neben dem negativen Effekt erscheint ein positiver durch: $J, JH, VOSO_4, FeSO_4$.

Abschwächend auf den positiven Effekt wirken:

Der positive Effekt ist wie der negative auf einen Volumeffekt des Lichtes zurückzuführen.

6. Die unter 5. erwähnten Stoffe A bzw. deren Ionen, die entweder auf den negativen oder positiven Becquereleffekt einen abschwächenden Einfluss ausüben, vermögen auch durchwegs die Fluoreszenz der Uranylsulfatlösungen stark herabzusetzen. Vermindert wird ferner die Fluoreszenz dieser Lösungen durch Temperatursteigerung.

B. Theoretischer Teil.

Es wird eine chemische Theorie des Becquereleffektes an Uransalzen entwickelt, wonach die Potentialverschiebungen dadurch bedingt sind, dass die das Dunkelpotential bestimmende Reaktion im Licht ganz oder teilweise durch andere potentialbestimmende Reaktionen verdrängt wird. Der negative Effekt wird dem Auftreten von fünfwertigem, der positive dem Auftreten von achtwertigem Uran im Lichtfelde zugeschrieben. Beide Oxydationsstufen werden durch Einwirkung von belichtetem Uranylsalz auf dunkles entstehend gedacht. Belichtetes Uranylsalz reagiert analog wie mit dunklem, mit anderen oxydierbaren und reduzierbaren Stoffen bzw. Ionen. Derartige Reaktionen bedingen die beobachteten Schwächungen des negativen oder positiven Becquereleffektes.

Unmittelbare Rückverwandlung von belichtetem Uranylion in dunkles vollzieht sich unter Emission des Fluoreszenzspektrums. Alle chemischen Reaktionen des belichteten Uranylsalzes schwächen notwendiger-

weise die Fluoreszenz. Die durch Uranylsalz bewirkten Oxydationen organischer Säuren, wie Oxalsäure und Ameisensäure usw., werden als Spezialfälle solcher Reaktionen angesehen.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich ausgeführt, auf Anregung von Herrn Prof. Dr. E. Baur, dem ich an dieser Stelle für sein stetes Interesse und seine allzeit bereitwillige Unterstützung meinen Dank aussprechen möchte.

Zürich, den 1. Mai 1915.