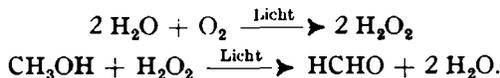


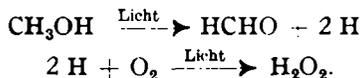
203. Remy Cantieni: Photochemische Peroxyd-Bildung, I. Mitteil.: Oxydation des Methylalkohols mittels molekularen Sauerstoffs durch ultraviolettes Licht.

[Aus d. Physikal.-chem. Institut d. Universität Basel.]
(Eingegangen am 4. April 1936.)

Gibbs findet im Sonnenlicht bei Gegenwart von Luft partielle Oxydation von wäßrigem Methylalkohol zu Formaldehyd. Er erklärt die oxydative Wirkung des Lichtes auf Methylalkohol durch photochemische Bildung von Wasserstoffperoxyd aus Wasser und Sauerstoff¹⁾:



Nach Plotnikow bildet sich dagegen das zur Oxydation des Methylalkohols führende Wasserstoffperoxyd durch Oxydation des durch Photolyse von Methylalkohol gebildeten Wasserstoffs²⁾:



Im folgenden wird das Gemisch $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ mit und ohne Wasserzusatz im lang- und kurzwelligem Ultraviolett der Quarzquecksilberlampe untersucht und der Verlauf der Peroxyd-Bildung an Hand der Versuchsergebnisse diskutiert.

1) Versuchsanordnung.

Die Versuche werden mit Methylalkohol acetonefrei Kahlbaum in einem Reagensglas aus Quarz von 20 mm lichter Weite ausgeführt. Für die Versuche mit langwelligem UV wird ein gewöhnliches Reagensglas gleicher Größe (Wandstärke 0.7 mm) verwendet. Als Lichtquelle dient eine Horizontal-quarzquecksilberlampe mit 3.6 A Strombelastung, 63 V Lampenspannung bei 120 V Außenspannung. Die Lampe befindet sich in nächster Nähe des Reaktionsgefäßes. Alle Versuche werden bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt (Wasserberieselung des Reagensglases). Zu den Reaktionen wird Luftsauerstoff verwendet. Zwecks guter Durchmischung wird die Luft durch den Methylalkohol in lebhaftem Strom gesaugt. Das nach dem Belichten infolge Verdunstung verkleinerte Flüssigkeitsvolumen wird durch Hinzufügen von unbelichtetem Methylalkohol auf die ursprüngliche Menge gebracht. Da, wo die Versuche bei Abwesenheit von Sauerstoff durchgeführt werden, wird Kohlendioxyd aus einem Kipp-Apparat mit ausgekochtem Marmor durch den Methylalkohol geleitet.

Zum Nachweis des Peroxyds dient eine Titansulfat-Lösung von der Konzentration 4 g TiO_2 in 100 ccm Lösung. Der Formaldehyd-Nachweis geschieht mit fuchsin-schwefeliger Säure in stark schwefelsaurer Lösung³⁾.

2) Bestrahlung des Gemisches $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ mit lang- und kurzwelligem Ultraviolett.

A. a) 10 ccm 95-proz. wäßriger Methylalkohol werden im gewöhnlichen Reagensglas 4 Stdn. belichtet. Der belichtete Alkohol wird auf Peroxyd, Formaldehyd und Ameisensäure (Methylorange) geprüft.

¹⁾ Philippine Journ. Science 7 (A), 57 [1912]; C. 1912 II, 2044.

²⁾ Allgemeine Photochemie, Berlin 1920, S. 553.

³⁾ Zu bemerken ist, daß sich das Gemisch Methylalkohol-fuchsin-schwefelige Säure—Schwefelsäure nach stundenlangem Stehenlassen färbt. Zum Nachweis sehr geringer Mengen von Formaldehyd in Methylalkohol ist daher ein Parallelversuch auszuführen und durch Vergleich der Intensität der beiden Färbungen auf die Anwesenheit von Formaldehyd zu schließen.

Es finden sich Peroxyd und Spuren von Formaldehyd. Ameisensäure ist nicht nachweisbar.

b) Versuch a wird im Quarzreagensglas wiederholt. Peroxyd ist vorhanden. Weder Formaldehyd noch Ameisensäure ist nachweisbar.

c) Analog b, jedoch 1, 2, 5 und 15 Min. belichtet. Es finden sich in den belichteten Proben neben Peroxyd Spuren von Formaldehyd. Ameisensäure ist nicht vorhanden.

B. a) 100 ccm dest. Wasser werden mit 0.1 ccm Perhydrol und 0.01 ccm 40-proz. Formaldehyd versetzt. 10 ccm dieser Mischung werden 15 Min. im Quarzreagensglas belichtet.

Während die unbelichtete Probe mit fuchsin-schweflicher Säure deutliche Violettfärbung gibt, bleibt bei der belichteten Probe die Färbung aus. Formaldehyd wird also durch Wasserstoffperoxyd im Ultraviolett quantitativ oxydiert.

b) 100 ccm dest. Wasser werden mit 0.1 ccm Perhydrol und 0.01 ccm 85-proz. Ameisensäure versetzt. 10 ccm der Mischung werden 4 Min. belichtet.

Die unbelichtete Probe gibt mit Methylorange kräftige Rotfärbung. Die belichtete Probe ist gegen Methylorange neutral. Wasserstoffperoxyd wirkt im Ultraviolett auf Ameisensäure quantitativ oxydierend.

3) Beziehung zwischen dem Wassergehalt des Methylalkohols und der Peroxyd-Bildung im Ultraviolett.

Je 10 ccm reiner Methylalkohol, wäßriger Methylalkohol (25, 50, 75 und 90 % CH_3OH) und reines destilliertes Wasser werden 10 Min. belichtet, mit Titansulfat versetzt und die Intensität der entstandenen Gelbfärbung des belichteten reinen Methylalkohols colorimetrisch mit den übrigen Proben verglichen.

Tabelle 1.

% CH_3OH	0	25	50	75	90	100
Schichtdicke	0.6	0.7	1.4	3.4	7.0	10.0
Peroxyd-Konzentrat.						

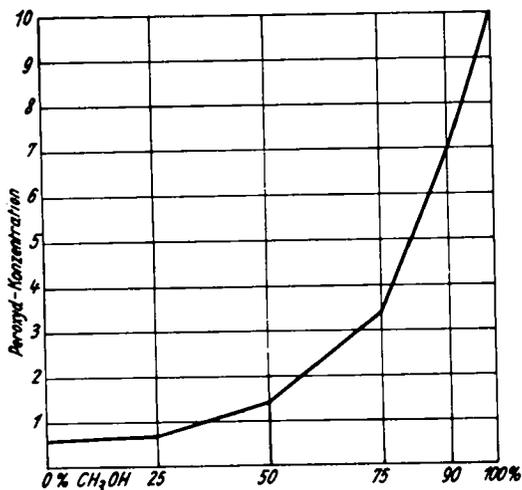


Fig. 1. $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$, Quarzlicht.

Die Intensität der Gelbfärbung nimmt mit steigender Konzentration des Methylalkohols zu, d. h. je weniger Wasser der Methylalkohol enthält, um so reichlicher ist die Peroxyd-Bildung; sie erreicht bei Abwesenheit von Wasser den höchsten Wert.

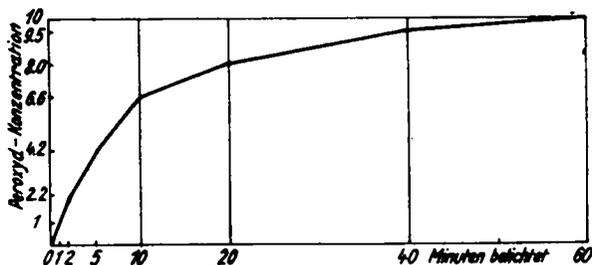
Da die Peroxyd-Bildung aus Methylalkohol auch ohne Wasser vor sich geht, und Anwesenheit von Wasser sie verzögert, ist die Annahme der Bildung von Peroxyd aus Wasser nicht haltbar.

4) Beziehung zwischen der Menge des aus Methylalkohol photochemisch gebildeten Peroxyds und der Belichtungszeit.

Versuch 1: Je 10 ccm Methylalkohol werden im Quarz-Reagensglas 1, 2, 5, 10, 20, 40 und 60 Min. belichtet, mit Titansulfat versetzt und die Intensität der Gelbfärbung der 60 Min. belichteten Probe mit den übrigen Proben colorimetrisch verglichen.

Tabelle 2.

Belichtungszeit in Min.	1	2	5	10	20	40	60
Schichtdicke.....	1.0	2.2	4.2	6.6	8.0	9.5	10.0
Peroxyd-Konzentrat.							

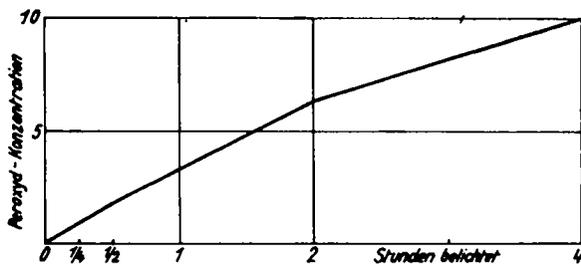
Fig. 2. $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$, Quarzlicht.

Die Peroxydmenge nimmt am Anfang der Reaktion zu und nähert sich mit fortschreitender Reaktion einem kontinuierlichen Wert.

Versuch 2: Versuch 1 wird in einem gewöhnlichen Reagensglas wiederholt

Tabelle 3.

Belichtungszeit in Stdn.	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	2	4
Schichtdicke.....	0.9	1.8	3.3	6.3	10.0
Peroxyd-Konzentrat.					

Fig. 3. $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$, glas-filtriertes Quarzlicht.

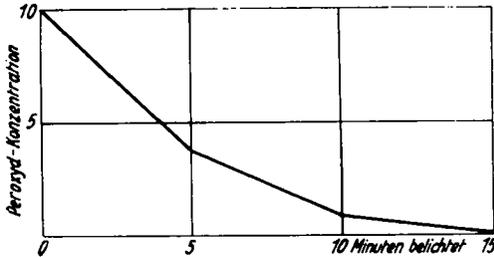
Die Peroxyd-Bildung verläuft im glas-filtrierten Quarzlicht (langwelliges UV) mit entsprechender Verlangsamung im Prinzip wie im unfiltrierten Quarzlicht (lang- und kurzwelliges UV): fast linearer Anstieg der Kurve mit Tendenz zum allmählichen Parallelverlauf zur Zeitachse.

Versuch 3: Je 10 ccm Methylalkohol werden im Quarz-Reagensglas 10 Min. belichtet. Nach dem Belichten wird durch 3 der Proben 2 Min. Kohlendioxyd geleitet und hierauf 5, 10 und 15 Min. im Kohlendioxydstrome weiter belichtet. Die Proben

werden mit Titansulfat versetzt und die Intensität der Gelbfärbung der nicht nachbelichteten Probe mit den nachbelichteten Proben verglichen.

Tabelle 4.

Nachbelichtungszeit in Min.	0	5	10	15
Schichtdicke	10.0	5.8	0.8	0.1
Peroxyd-Konzentrat.				

Fig. 4. CH_3OH /Peroxyd, Quarzlicht.

Es ergibt sich: das Peroxyd ist UV-unbeständig und wird um so schneller zersetzt, je höher seine Konzentration ist.

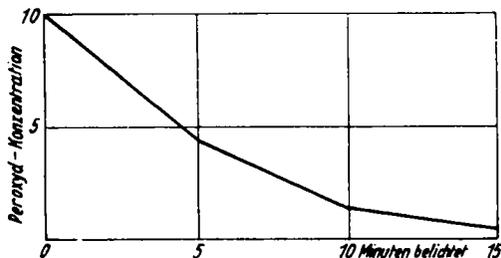
Das aus Methylalkohol bei Gegenwart von O_2 durch Ultraviolett gebildete Peroxyd kann sich bei zunehmender Konzentration bis zu einem gewissen Grade anreichern. Bei diesem Konzentrationsgrad (Gleichgewichtskonzentration) ist die Bildungsgeschwindigkeit des Peroxyds gleich seiner Zerfallsgeschwindigkeit.

Versuch 4: In diesem Versuch wird Wasserstoffperoxyd dem Methylalkohol vor dem Belichten zugeben.

100 ccm Methylalkohol werden mit 0.1 ccm Perhydrol versetzt. Durch je 10 ccm des wasserstoffperoxyd-haltigen Methylalkohols wird 2 Min. Kohlendioxyd geleitet, 5, 10 und 15 Min. belichtet, mit Titansulfat versetzt und die Intensität der Gelbfärbung des nicht belichteten wasserstoffperoxyd-haltigen Methylalkohols mit den belichteten Proben colorimetrisch verglichen.

Tabelle 5.

Belichtungszeit von H_2O_2 -haltigem CH_3OH in Min.	0	5	10	15
Schichtdicke	10	4.4	1.4	0.5
Peroxyd-Konzentrat.				

Fig. 5. $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$, Quarzlicht.

Die beiden Kurven (Fig. 4 und 5) stimmen in ihrem Verlauf überein.

5) Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten von Peroxyd aus Methylalkohol durch unfiltriertes und glas-filtriertes Quarzlicht.

a) 10 ccm Methylalkohol werden im Glasgefäß 30 Min. belichtet und mit Titansulfat versetzt.

b) Je 10 ccm Methylalkohol werden im Quarzgefäß 10, 15 und 30 Sek. belichtet und die Proben mit Titansulfat versetzt.

Von den Proben b hat die 15 Sek. belichtete gleiche Farbintensität wie die Probe a. Es folgt: die Peroxyd-Bildung aus Methylalkohol und O_2 verläuft im glas-filtrierten Quarzlicht (langwelliges UV) etwa 120-mal langsamer als im unfiltrierten Quarzlicht (lang- und kurzwelliges UV).

6) Über den Reaktionsmechanismus von CH_3OH/O_2 im Ultraviolett.

Im Abschnitt 3 zeigte sich, daß zur photochemischen Peroxyd-Bildung aus Methylalkohol Wasser nicht nötig ist. Der zur Bildung von Wasserstoffperoxyd benötigte Wasserstoff muß daher durch photochemische Spaltung des Methylalkohols gebildet werden.

Es soll untersucht werden, ob der infolge von Photolyse des Methylalkohols entstandene Wasserstoff äquimolar ist dem durch photochemische Oxydation von Methylalkohol gebildeten Wasserstoffperoxyd.

Versuch 1: 40 ccm Methylalkohol werden unter Luftabschluß im Quarzgefäß über Quecksilber 1 Stde. belichtet.

Es scheiden sich 0.68 ccm Gas aus.

Versuch 2: a) 0.1 ccm Perhydrol werden mit 10 ccm Methylalkohol zusammengebracht, 0.1 ccm davon mit Methylalkohol auf 10 ccm verdünnt (resultierende Konzentration: 0.001 ccm Perhydrol) und mit Titansulfat versetzt.

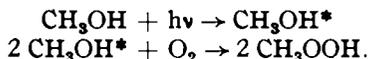
b) 10 ccm Methylalkohol werden 1 Min. belichtet und mit Titansulfat versetzt.

Die Schichtdicke von Lösung a verhält sich bei gleicher Farbintensität im Colorimeter zur Schichtdicke von Lösung b wie 7.3:10. Lösung a enthält 0.001 ccm Perhydrol; dies entspricht 0.0003 g H_2O_2 . Lösung b enthält somit 0.000219 g H_2O_2 (0.73-mal weniger als Lösung a). Während der Belichtungsdauer von 1 Min. wird also 0.000219 g H_2O_2 gebildet. In 1 Stde. wurde aus Methylalkohol 0.68 ccm Gas entwickelt. Auf 1 Min. kommt 0.0113 ccm Gas. Es soll angenommen werden, daß das Gas aus reinem Wasserstoff besteht. Auf Normalvolumen reduziert: 0.0102 ccm = 0.0000009107 g H_2 . Dieser Wasserstoffmenge entspricht 0.00001548 g H_2O_2 .

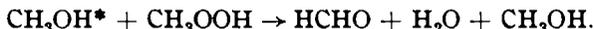
Die oben errechnete H_2O_2 -Menge (0.000219 g) ist etwa 14-mal größer als diejenige, die sich auf Grund der Photolyse des CH_3OH ergibt. Das Entstehen von H_2O_2 läßt sich somit durch Photolyse von CH_3OH nicht erklären⁴⁾.

Die Bildung von Peroxyd aus CH_3OH/O_2 im UV soll dahin gedeutet werden, daß die durch Aufnahme von Lichtquanten induzierten CH_3OH -Molekeln O_2 anlagern unter Bildung von Methylhydroperoxyd:

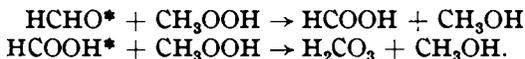
⁴⁾ Gegen die Bildung von H_2O_2 aus photolytisch gebildetem Wasserstoff des Methylalkohols spricht noch die Tatsache, daß die Alkohole nur durch kurzwelliges UV ($\lambda < 300 m\mu$) gespalten werden, während Peroxyd aus Methylalkohol schon im langwelligen UV (glas-filtriertes Quarzlicht) gebildet wird.



Methyl-hydroperoxyd wirkt auf die lichtinduzierten Molekeln des CH_3OH oxydierend. Als erstes Oxydationsprodukt bildet sich Formaldehyd:



Formaldehyd wird weiter unter dem Einfluß des Lichtes zu Ameisensäure — nicht faßbares Zwischenprodukt — und diese zu Kohlenensäure oxydiert:



Zusammenfassung.

1. Wasserhaltiger Methylalkohol wird bei Gegenwart von molekularem Sauerstoff sowohl im langwelligen wie auch im kurzwelligen UV der Quarzquecksilberlampe unter Peroxyd-Bildung oxydiert.

2. Die Peroxyd-Bildung aus $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ durch UV verläuft auch ohne Wasser. Zugabe von Wasser zu $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ verlangsamt das Entstehen von Peroxyd.

3. Das aus Methylalkohol und O_2 durch UV gebildete Peroxyd ist photochemisch um so unbeständiger, je höher seine Konzentration ist.

4. Die photochemische Peroxyd-Bildung aus $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ verläuft im glas-filtrierte Quarzlicht (langwelliges UV) etwa 120-mal langsamer als im unfiltrierten Quarzlicht (kurz- und langwelliges UV).

5. Die Annahme der Bildung von Wasserstoffperoxyd aus Wasser bei der photochemischen Oxydation von Methylalkohol ist nicht haltbar. Ferner ist das Entstehen von Wasserstoffperoxyd durch Oxydation des durch Photolyse gebildeten Wasserstoffs unwahrscheinlich. Angenommen wird Bildung von Methyl-hydroperoxyd durch photochemische Oxydation des Methylalkohols. Methyl-hydroperoxyd wirkt im UV auf Methylalkohol oxydierend. Formaldehyd als erstes Oxydationsprodukt ist bei niedriger Peroxyd-Konzentration in Spuren nachweisbar. Ameisensäure als weiteres Oxydationsprodukt kann nicht gefaßt werden, da sie infolge ihrer leichten Oxydierbarkeit durch Peroxyd im Ultraviolett zerstört wird.