

Primärprodukte der Wasserphotolyse bei 1849 Å

Von

N. Getoff

Institut für Radiumforschung und Kernphysik der Österreichischen Akademie
der Wissenschaften, A-1090 Wien IX., Boltzmannngasse 3

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 3. Juli 1967)

Die Photolyse des Wassers bei 1849 Å wurde unter Verwendung von 0,01*m*-Formiat als Fänger für die H-Atome und OH-Radikale untersucht. Dabei diente 5*m*-Äthanol als Aktinometer mit einem korrigierten Wert für $\Phi(\text{H}_2) = 0,50$. In diesem Fall wurde eine Quantenausbeute der Wasserphotolyse $\Phi(\text{H}, \text{OH}) = 0,36 \pm 0,01$ bestimmt. Bezieht man die exper. Daten auf das N_2O -Aktinometer bei $\Phi(-\text{N}_2\text{O}) = 1,0$, dann ist $\Phi(\text{H}, \text{OH}) = 0,29 \pm 0,01$. In diesem Wert ist auch die Quantenausbeute der reaktionsfähigen angeregten Wassermoleküle, die mit Formiat reagieren, inbegriffen. Auf Grund von experimentellen Daten wurde ferner die Bildung von solvatisierten Elektronen ($e^{-\text{aq}}$) vorgeschlagen. Durch Sättigung der Formiatlösung mit Kohlensäure, die sowohl von $e^{-\text{aq}}$ als auch von H_2O^* reduziert werden kann, wurde $\Phi(e^{-\text{aq}}, \text{H}_2\text{O}^*) > 0,02 < 0,04$ bestimmt.

Liquid water photolysis at 1849 Å was investigated by using 0,01*m*-formate as scavenger for the H and OH radicals. 5*M*-ethyl alcohol serviced as actinometer with a corrected value of $\Phi(\text{H}_2) = 0,50$. The quantum yield of water photolysis was determined in this case to be $\Phi(\text{H}, \text{OH}) = 0,36 \pm 0,01$. When the experimental results are related to N_2O actinometer with $\Phi(-\text{N}_2\text{O}) = 1,0$, a quantum yield of $\Phi(\text{H}, \text{OH}) = 0,29 \pm 0,01$ is obtained. This value includes also the quantum yield of the excited water molecules which react with the formate. Based on experimental data the formation of solvated electrons ($e^{-\text{aq}}$) is proposed. By saturation of the formate solution with carbon dioxide, which can be reduced by $e^{-\text{aq}}$ as well as by H_2O^* , $\Phi(e^{-\text{aq}}, \text{H}_2\text{O}^*) > 0,02 < 0,04$ was determined.

1. Einleitung

UV-Licht ($\lambda < 2000 \text{ \AA}$) wird vom Wasser stark absorbiert, wobei Photolyse des Wassers erfolgt^{1, 2}. *Barrett* und *Baxendale*³ konnten den Beweis erbringen, daß bei der Wasserphotolyse H und OH-Radikale entstehen:



Durch Anwendung von Methanol und Essigester als Fänger für die H- und OH-Radikale konnten sie für UV-Licht mit $\lambda = 1849 \text{ \AA}$ eine Quantenausbeute, $\Phi(\text{H}, \text{OH}) = 0,60$, bestimmen. Mit Hilfe der Methode der Blitzlichtphotolyse wässriger Lösungen wurde die Existenz der H- und OH-Radikale bestätigt⁴⁻⁶. Weiterhin wurden bei Verwendung von verschiedenen Radikalfängern für Reaktion (1) Quantenausbeuten $\Phi(\text{H}, \text{OH}) = 0,30$ ⁷ und $0,45$ ⁸ festgestellt.

Außerdem wurde gezeigt, daß die angeregten Wassermoleküle (H_2O^*) verhältnismäßig reaktionsfähig sind^{9, 10}. Sie können, besonders wenn sie als „Solvathülle“ einer gelösten Substanz vorliegen, bei Energie- bzw. Elektronenübertragungsprozessen eine wichtige Rolle spielen¹⁰. Schließlich haben wir bei der Carboxylierung von verschiedenen organischen Stoffen in wäßriger Lösung durch Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 1849 \text{ \AA}$) Ergebnisse erhalten, die auf eine Ionisation des Wassers hindeuten¹¹. Dieses Problem und die Tatsache, daß die in der Literatur bekannten $\Phi(\text{H}, \text{OH})$ -Werte von 0,30 bis 0,60 divergieren, veranlaßten uns, die Natur und die Quantenausbeute der Primärprodukte der Photolyse des flüssigen Wassers bei 1849 Å nochmals zu untersuchen. Dabei wurde Formiat als ein spezifischer Fänger für die H- und OH-Radikale gewählt und Kohlensäure als spezifischer Fänger für die solvatisierten Elektronen (e^-_{aq}), die im Falle einer Ionisation des Wassers gebildet werden. Sowohl bei der Photolyse als auch bei der Carboxylierung des Formiates wird Oxalat gebildet¹².

¹ *H. Fricke* und *E. J. Hart*, *J. Chem. Physics* **4**, 418 (1936).

² *J. L. Weeks* und *M. S. Matheson* (unveröffentlicht), zit. von *M. S. Matheson*, in: *Proceed. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses Atom Energy Geneva* **29**, 385 (1958).

³ *J. Barrett* und *J. H. Baxendale*, *Trans. Faraday Soc.* **56**, 37 (1960).

⁴ *J. H. Baxendale* und *A. L. Mansell*, *Nature [London]* **190**, 622 (1961).

⁵ *J. H. Baxendale*, *Radiat. Res.* **17**, 312 (1962).

⁶ *J. K. Thomas* und *E. J. Hart*, *J. Physic. Chem.* **68**, 2414 (1964).

⁷ *F. S. Dainton* und *P. Fowles*, *Proceed. Roy. Chem. Soc. A* **287**, 295 (1965).

⁸ *U. Sokolov* und *G. Stein*, *J. Physic. Chem.* **44**, 3329 (1966).

⁹ *T. J. Sworski*, *Adv. in Chem.* **50**, 263 (1965).

¹⁰ *N. Getoff*, *Nature [London]* **211**, 408 (1966).

¹¹ *N. Getoff*, *Mitt. Inst. Radiumforsch. Akad. Wiss. Österreich*, im Druck.

¹² *N. Getoff*, *Photochem. and Photobiol.* **4**, 433 (1965).

Sollten nun bei der Photolyse des Wassers bei 1849 Å neben H- und OH-Radikalen auch e^{-aq} als Primärprodukte entstehen, so müßte sich dies durch eine Steigerung der Oxalatausbeute zeigen.

2. Experimentelles*

2.1. UV-Quelle

Die Untersuchungen wurden mit einer Hg-Niederdrucklampe („Osram“ Typ HNS 12 „OZ“) durchgeführt. Die Lampe liefert neben UV-Licht mit $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ auch etwa 10% mit $\lambda = 1849 \text{ \AA}$ bei einer UV-Gesamtleistung von 3 Watt. Der innere Tubus der Bestrahlungsapparatur (Abb. 1) ist aus reinstem Quarzglas hergestellt. Durch Umspülung der Lampe mit N_2 -Gas kann das UV-Licht von 1849 Å fast verlustlos zur Bestrahlung der zwischen dem ersten und zweiten Tubus eingeschlossenen Lösung dienen. Mit Hilfe des äußeren Kühlmantels läßt sich die Temp. der Lösung sehr gut konstant halten. Die Temp. aller Lösungen (Formiat- sowie Aktinometerlösung) betrug während der UV-Bestrahlung stets $40 \pm 0,1^\circ \text{ C}$. Es hat sich gezeigt, daß bei dieser Temperatur die beste Leistung der Lampe erreicht wird. Bei $20 \pm 0,1^\circ \text{ C}$ fällt die Leistung der Lampe um einen Faktor von 4,5. Die Bestrahlungsapparatur erlaubt auch, das UV-Licht bei 1849 Å zu absorbieren, indem man sauerstoffhaltiges Wasser anstatt N_2 -Gas durchleitet. In diesem Fall wird nur die Linie bei 2537 Å ausgenützt.

2.2. Aktinometrie

Die Intensität der „Osram-HNS 12-OZ“-Lampe bei der Hg-Resonanzlinie von 1849 Å wurde durch Messung des Wasserstoffs bei Bestrahlung von luftfreiem 5*m*-Äthanol bestimmt. Dabei wurde als $\Phi(H_2) = 0,50$, anstatt des früher vorgeschlagenen Wertes, $\Phi(H_2) = 0,80^{13}$, in Rechnung gesetzt.

Darüber soll später eingehend diskutiert werden. Nach jeder Versuchsreihe wurde die Aktinometrie unter den gleichen Bedingungen durchgeführt. Die UV-Bestrahlungsdauer betrug 10–20 Min. Der bei der Bestrahlung von 5*m*-Äthanollösungen gebildete Wasserstoff wurde in einer Vakuumapparatur abgepumpt und gaschromatographisch (Perkin-Elmer „Fraktometer 116 E“) bestimmt. Mit $\Phi(H_2) = 0,50$ wurde für das UV-Licht mit $\lambda = 1849 \text{ \AA}$ eine Intensität $I = 5,6 \cdot 10^{16}$ Quanten/ml/min berechnet. Das gleichzeitig ausgestrahlte UV-Licht von 2537 Å beeinflusst das Wasser—Äthanol-System nicht.

2.3. Bestrahlungslösungen und Analyse

Zur Herstellung der Lösungen diente stets frisches, dreifach destill. Wasser (45 ml), das 20 Min. in der Bestrahlungsapparatur mit UV-Licht (2537 und 1849 Å) vorbestrahlt wurde. Auf diese Weise können eventuell vorhandene Spuren organ. Stoffe zerstört werden. Hierauf wurden 5 ml 0,1*m*-Formiatlösung, die aus p. A. HCOONa und vorbestrahltem, dreifach destill. Wasser zubereitet war, zugesetzt. Die Lösung (50 ml 0,01*m*-HCOONa) wurde zunächst 30 Min. mit O_2 -freiem Argon gesättigt und gleichzeitig auf die ge-

* Für die wertvolle Hilfe bei der Durchführung der Experimente möchte ich Herrn A. Fritsch bestens danken.

¹³ L. Farkas und Y. Hirshberg, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 2450 (1937).

wünschte Temp. (Thermostat!) gebracht. Erst dann wurde mit der UV-Bestrahlung begonnen.

Die Versuchslösungen, die für die Bestimmung von $\Phi(\text{H}, \text{OH})$ dienen, wurden auch während der UV-Bestrahlung mit O_2 -freiem Argon gespült. Auf diese Weise wurde der gebildete Wasserstoff [(s. Reaktion (3))] sowie eventuell

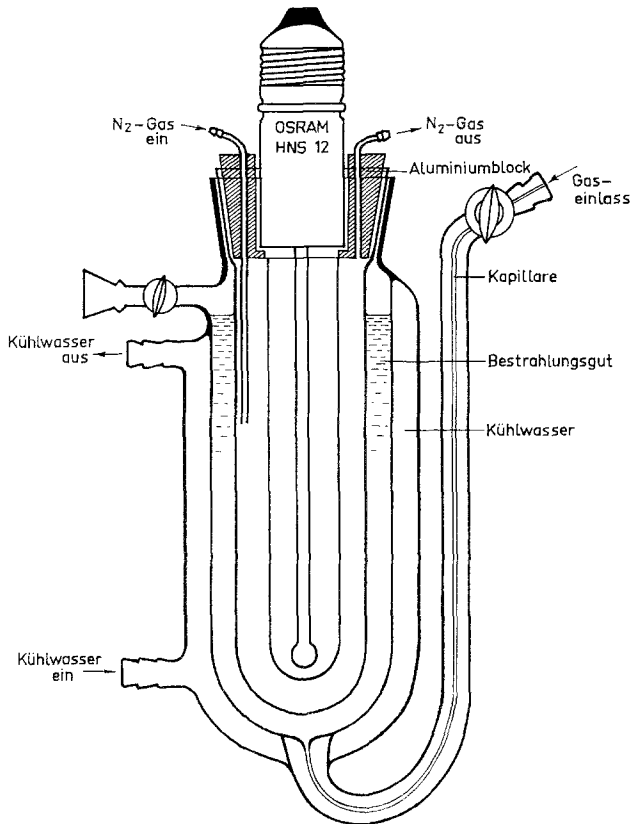


Abb. 1. Apparatur zur Bestrahlung bei $\lambda = 1849 \text{ \AA}$ und 2537 \AA (UV-Lampe: Osram HNS 12 „OZ“)

entstandene Kohlensäure entfernt und somit unerwünschte Reaktionen dieser Stoffe mit den H- und OH-Radikalen vermieden. Der pH-Wert dieser Lösungen betrug vor der Bestrahlung 7,5 und stieg durch die Entfernung der gebildeten Kohlensäure je nach der Bestrahlungsdauer bis auf 8,6 an.

Bei der zweiten Versuchsserie, Bestimmung von $\Phi(e^{-\text{aq}}, \text{H}_2\text{O}^*)$ wurde während der Bestrahlung der Formiatlösung O_2 -freie Kohlensäure durchgeleitet (etwa $2 \cdot 10^{-2} \text{ Mol CO}_2/\text{l}$). Durch die Sättigung der Lösung mit Kohlensäure fiel der pH-Wert auf 4,9 ab.

Die bestrahlten Formiatlösungen wurden in zwei Teile geteilt und getrennt durch einen Ionenaustauscher (Dowex 1×8 in Sulfatform), zwecks Abtrennung des Formiats und der Aldehyde von der gebildeten Oxalsäure ge-

leitet¹². Die Aldehyde und das Formiat lassen sich mittels $0,02n\text{-H}_2\text{SO}_4$ und die Oxalsäure durch $2n\text{-H}_2\text{SO}_4$ ehieren. Hierauf wurde die Oxalsäure durch Titration mit $0,05n\text{-KMnO}_4$ bestimmt.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Bestimmung von $\Phi(\text{H}, \text{OH})$

Wie bereits erwähnt, fungiert das Formiat als ein sehr guter „Fänger“ für die H- und OH-Radikale, wobei CO_2^- -Radikationen entstehen. Diese reagieren miteinander unter Bildung von Oxalat^{11, 12}.

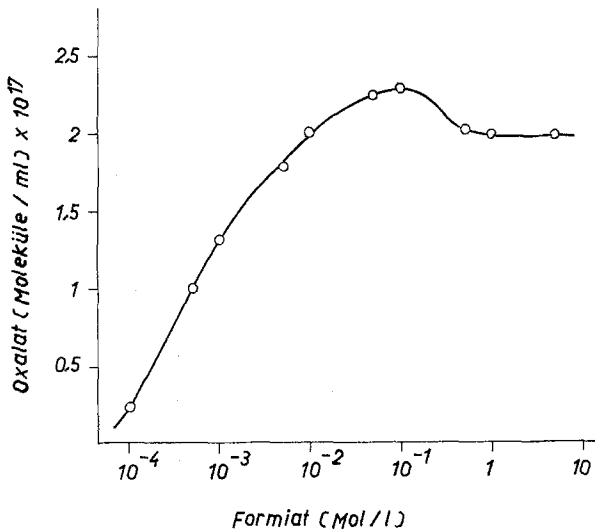


Abb. 2. Photochemische Bildung von Oxalat als Funktion der Konzentration von Formiat. UV-Dosis bei 1849 \AA : $8,4 \cdot 10^{17} \text{ hv/ml}$

Zunächst wurde die Oxalatbildung in Abhängigkeit von der Formiatkonzentration (10^{-4} bis $5m\text{-HCOONa}$) bei gleicher UV-Dosis untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 2 wiedergegeben. Die Oxalatausbeute steigt mit der Erhöhung der Konzentration an und weist ein Maximum bei $10^{-1}m\text{-HCOONa}$ auf. Oberhalb dieser Konzentration wird ein wesentlicher Teil des UV-Lichtes direkt vom Formiat absorbiert. Es tritt unter anderem auch eine direkte Formiatphotolyse (ohne den Umweg über die H- und OH-Radikale; s. unten) ein, die ebenfalls zur Bildung von CO_2^- -Radikationen führt. Neben Oxalat werden dann auch in zunehmender Menge Glyoxalsäure, Glyoxal, Formaldehyd, CO_2 , CO u. a. Produkte gebildet. Ihre Ausbeute wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht. Ab einer Grenzkonzentration des gebildeten Oxalates (etwa $2,3 \cdot 10^{11}$ Moleküle/ml; s. Abb. 2) finden außerdem Rückreaktionen statt. Diese

Faktoren führen daher zu einer Abnahme der Oxalatausbeute bei Verwendung einer Formiatkonzentration $> 10^{-1}m\text{-HCOONa}$.

Für das Abfangen der H- und OH-Radikale, die bei der Wasserphotolyse unter den Versuchsbedingungen entstehen, wurde $10^{-2}m\text{-}$

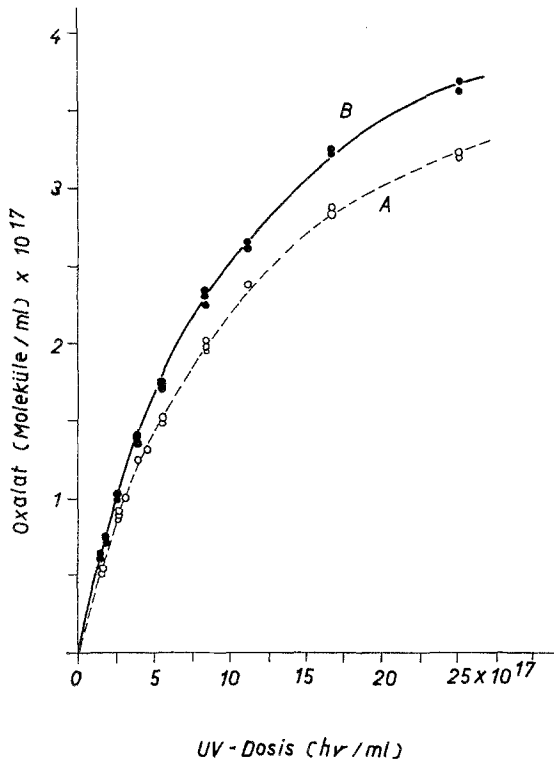


Abb. 3. Oxalatausbeute (Moleküle/ml) als Funktion der UV-Dosis (Quanten/ml)

Kurve A: $0,01m\text{-Formiat}$, dauernd Argon durchgeleitet; zu Beginn $\text{pH} = 7,5$

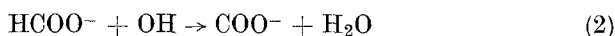
Kurve B: $0,01m\text{-Formiat}$, dauernd mit CO_2 gesättigt; zu Beginn $\text{pH} = 4,9$.

Der pH -Effekt ist bereits berücksichtigt worden

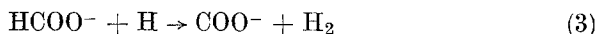
HCOONa verwendet. Bei dieser Formiatkonzentration wurde unter Anwendung geringerer UV-Dosen nur Oxalat gebildet.

Um nun die Quantenausbeute der Wasserphotolyse, $\Phi(\text{H}, \text{OH})$, zu bestimmen, wurde die Oxalatausbeute (Moleküle/ml) als Funktion der UV-Dosis eingehend untersucht. Die experimentellen Daten sind in Abb. 3, Kurve A, gezeigt. Bis $3 \cdot 10^{11} \text{ hv/ml}$ ist die Oxalatbildung der UV-Dosis proportional. Oberhalb dieser Dosis strebt sie allmählich einem Grenzwert zu. Dieser Effekt ist eine Folge der gleichzeitig auftretenden Abbaureaktionen des bereits gebildeten Oxalates.

In Gegenwart von Formiat können die Primärprodukte der Wasserphotolyse (H und OH, s. Reaktion 1) in folgende Reaktionen eintreten:

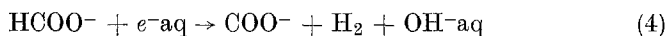


$$\text{bei pH} = 2,5 \text{ bis } 10,7 \quad k_2 = 2,7 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \text{ }^{14}$$



$$\text{bei pH} = 7 \quad k_3 = 2,2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \text{ }^{15}$$

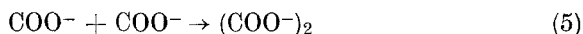
Im Falle, daß solvatisierte Elektronen (e^- -aq) bei der Photolyse des Wassers entstehen, würde die Bildung von CO_2^- -Radikationen nicht beeinflußt, denn:



$$\text{bei pH} = 10 \quad k < 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \text{ }^{16}$$

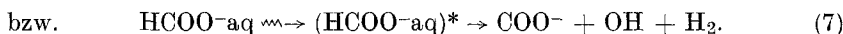
Aus der Gegenüberstellung der k -Werte ist ersichtlich, daß das Formiat tatsächlich als ein spezifischer Radikalfänger für die H^\cdot und OH^\cdot -Radikale wirkt.

Das Radikalpaar (H, OH), das pro dissoziiertem Wassermolekül entsteht, führt über die COO^- zur Bildung von einem Oxalatmolekül, wie folgt:



$$k_5 = 1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \text{ }^{17}$$

Somit folgt, daß die Quantenausbeute der photolysierten Wassermoleküle, $\Phi(\text{H}, \text{OH})$, gleich der Quantenausbeute des gebildeten Oxalates, $\Phi(\text{Oxalat})$, ist. Das stimmt jedoch nicht ganz, denn, wie bereits anfangs erwähnt wurde, können auch die angeregten Wassermoleküle (H_2O^*) vor ihrer Dissoziation in Reaktion treten¹⁰, nämlich:



Die nach Reaktion (6) bzw. (7) gebildeten OH-Radikale können nach Reaktion (2) ebenfalls zur Bildung von COO^- -Radikationen führen. Es ist daher unter den gegebenen Bedingungen nicht möglich, den Bruchteil

¹⁴ J. Rabani und G. Stein, Trans. Faraday Soc. **58**, 2150 (1962).

¹⁵ J. Rabani und G. Stein, J. Chem. Physics **37**, 1865 (1962).

¹⁶ S. Gordon, E. J. Hart, M. S. Matheson, J. Rabani und J. K. Thomas, Discuss. Faraday Soc. **36**, 193 (1963).

¹⁷ J. P. Keene, Y. Raef und A. J. Swallow, in: „Pulse Radiolysis“, Herausgeber J. H. Baxendale, M. Ebert, J. P. Keene und A. J. Swallow, S. 99; Academic Press, London und New York (1965).

der Oxalatausbeute zu bestimmen, der durch die Reaktion der angeregten Wassermoleküle entsteht.

Aus dem geraden Teil der Kurve A in Abb. 3 bzw. aus der im Ursprung angelegten Tangente läßt sich nun für die Photolyse des flüssigen Wassers die Quantenausbeute berechnen. Bei einer UV-Dosis von $1,5 \cdot 10^{17}$ hv/ml betragen die Mittelwerte von drei Doppelbestimmungen: 0,53, 0,54 und $0,55 \cdot 10^{17}$ Moleküle Oxalat pro 1 ml bestrahlter Lösung. Daraus ergibt sich eine Quantenausbeute von:

$$\Phi(\text{H}, \text{OH}) = \frac{0,54 \cdot 10^{17}}{1,5 \cdot 10^{17}} = 0,36 \pm 0,01 . \quad (8)$$

In diesem Wert ist auch die Quantenausbeute der reaktionsfähigen angeregten Wassermoleküle inbegriffen.

Es soll an dieser Stelle nochmals die Diskrepanz zwischen den $\Phi(\text{H}, \text{OH})$ -Werten der verschiedenen Autoren diskutiert werden. Diese Tatsache hängt offenbar mit der Aktinometrie zusammen. Darauf wurde bereits von *Dainton* und *Fowles*⁷ hingewiesen. *Barrett* und *Baxendale*³ verwendeten bei ihren Versuchen 5*m*-Äthanol als Aktinometer nach *Farkas* und *Hirshberg*¹³ mit $\Phi(\text{H}_2) = 0,80$. Dieses Aktinometer wurde aber seinerzeit auf die Photolyse von Monochloressigsäure bei etwa 2000 Å mit $\Phi = 0,90$ bezogen¹³. Für die Eichung des letzteren diente die Photolyse von Ammoniak mit $\Phi = 0,25$. Gemäß neueren Untersuchungen bei 1849 Å werden jedoch Φ -Werte für die Ammoniakphotolyse von 0,14

Tabelle 1. Quantenausbeuten von Monochloressigsäure, 5*m*-Äthanol und Wasser bei 1849 Å, umgerechnet auf der Basis $\Phi(-\text{NH}_3) = 0,16$ (Serie A) und $\Phi(-\text{N}_2\text{O}) = 1,0$ (Serie B).

Autor	Photolyse von	Quantenausbeute		
		Original-Werte	Serie A	Serie B
<i>Farkas</i> ¹³	Monochloressigsäure	0,90	0,57	0,46
<i>Farkas</i> und <i>Hirshberg</i> ¹³	5 <i>m</i> -Äthanol	0,80	0,50	0,40
<i>Sokolov</i> und <i>Stein</i> ⁸	5 <i>m</i> -Äthanol	0,63	0,50	0,40
<i>Sokolov</i> und <i>Stein</i> ⁸	Wasser	0,45	0,36	0,29
<i>Barrett</i> und <i>Baxendale</i> ³	Wasser	0,60	0,38	0,30
<i>Dainton</i> und <i>Fowles</i> ⁷	Wasser	0,30	0,38	0,30
Diese Arbeit	Wasser	0,36	0,36	0,29
Mittelwert	Wasser	—	0,33	

¹³ *L. Farkas*, Z. Physik. Chem. **B 23**, 89 (1933).

bis 0,18 angegeben¹⁹. Wenn man nun einen Mittelwert für $\Phi(-\text{NH}_3) = 0,16$ annimmt, dann erhält man für die Photolyse von Monochloressigsäure, 5*m*-Äthanol und Wasser korrigierte Werte, die in Tab. 1 als Serie A angegeben sind. Die oben angeführten Φ -Werte sind außerdem auch auf das N_2O -Aktinometer in wässriger Lösung⁷ bei $\Phi(-\text{N}_2\text{O}) = 1,0$ bezogen und als Serie B ebenfalls in Tab. 1 zusammengestellt. In beiden Fällen sind nun die korrigierten Daten der anderen Autoren in sehr guter Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen.

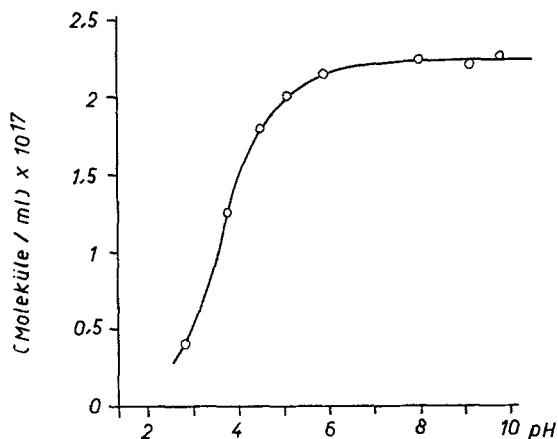


Abb 4. pH-Abhängigkeit der Bildung von Oxalsäure bzw. Oxalat aus 0,01*m*-Ameisensäure bzw. 0,01*m*-Formiat; UV-Dosis bei 1849 Å : $8,4 \cdot 10^{17}$ hv/ml (Zur Einstellung verschiedener pH-Werte wurde p. A. Schwefelsäure bzw. p. A. Natronlauge verwendet)

Aus den Φ -Werten von Serie A und B in Tab. 1 wurde ein Mittelwert für die Quantenausbeute der Wasserradiolyse (einschließlich der reaktionsfähigen angeregten Wassermoleküle) von $\Phi(\text{H}, \text{OH}) = 0,33$ berechnet.

3.2. Das $\text{H}_2\text{O}/\text{HCOO}^-/\text{CO}_2$ -System

Es ist bekannt, daß die Oxalatbildung aus Formiat sowohl photochemisch¹² als auch strahlenchemisch^{21, 22} vom pH-Wert der Lösung stark abhängt. In Abb. 4 ist die Ausbeute an Oxalsäure bzw. Oxalat als Funktion des pH-Wertes bei einer UV-Dosis von $8,4 \cdot 10^{17}$ Quanten/ml gezeigt.

¹⁹ W. A. Noyes, Jr., und P. A. Leighton, Photochem. of Gases, S. 370; Reinhold Publ. Comp. (1941).

²⁰ F. Güllbauer und N. Getoff, Z. Physik. Chemie [N.F.] **47**, 299 (1965).

²¹ N. Getoff, Discuss. Faraday Soc. Nr. **36**, 314 (1963).

²² F. Güllbauer und N. Getoff, Radiochim. Acta **3**, 1 (1964).

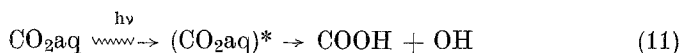
Im pH-Bereich von 2,8 bis etwa 6 steigt die Oxalatausbeute stark an und bleibt bei hohen pH-Werte praktisch unverändert. Dieser Effekt ist vor allem auf den pK-Wert der Ameisensäure (pK = 3,75) beim Carboxylierungsprozeß zurückzuführen. Bei pH < 3,75 reagiert die Ameisensäure mit H und OH unter Bildung von COOH- und HCOO-Radikalen, die hierauf zu einer Rückbildung von Ameisensäure führen²²:



Außerdem kann auch das COOH-Radikal dissoziieren (pK = 2,8²³). Bei höherem pH-Wert entstehen CO₂-Radikationen, die Oxalat bilden [s. (2) bis (5)].

Wie bereits erwähnt, betrug der pH-Wert der mit CO₂ gesättigten Formiatlösungen 4,9 und der der reinen Formiatlösung 7,5. Um die Oxalatausbeute beider Versuchsserien vergleichen zu können, wurden die experimentellen Daten der CO₂-hältigen Lösungen unter Benützung von Abb. 4 auf pH = 7,5 entsprechend umgerechnet. Die so für den pH-Effekt korrigierten Werte sind nun in Abb. 3, Kurve B, angegeben. Sie stellen Mittelwerte von je zwei Bestimmungen dar. Es ist ersichtlich, daß mit steigender UV-Dosis auch der Unterschied zwischen beiden Kurven (A und B, Abb. 3) größer wird. Um diese Tatsache zu erklären, wird angenommen:

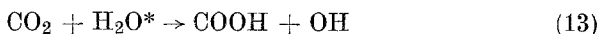
1. Es folgt eine CO₂-Reduktion durch Lichtabsorption von der gelösten Kohlensäure²⁴



bzw.



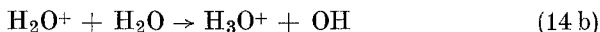
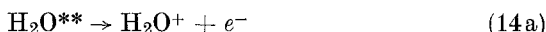
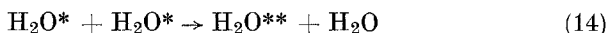
2. Die Kohlensäure wird durch die angeregten Wassermoleküle reduziert¹⁰:



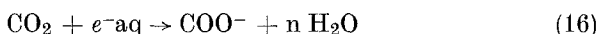
$$\text{pH} = 6,7 \quad k_{13} = 8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \quad 10.$$

3. Eine direkte Ionisation des Wassers durch UV-Licht von 1849 Å (6,7 eV/Quant) ist nicht möglich (Ionisationspotential des Wassers 12,56 V). Theoretisch besteht jedoch die Möglichkeit, daß zwei angeregte Wassermoleküle zunächst zur Bildung von einem „superangeregten Molekül“ (H₂O**) führen, das hierauf durch Autoionisation e⁻aq liefert:

²³ F. Güllbauer und N. Getoff, Z. Physik. Chem. [N. F.] **51**, 255 (1966).



Wenn $e^- \text{aq}$ gebildet wird, so reagiert es mit CO_2 sehr schnell und spezifisch, wobei ebenfalls COO^- -Radikationen entstehen.

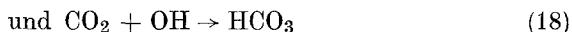


$$\text{bei pH} = 7 \quad k_{16} = 0,767 \cdot 10^{10} M^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \quad 16.$$

Die Reaktionen von CO_2 mit H- und OH-Radikalen können vernachlässigt werden, da:



$$\text{bei pH} = 4 \quad k_{17} < 8 \cdot 10^6 M^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \quad 20$$



$$\text{bei pH} = 4 \quad k_{18} < 10^6 M^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \quad 17.$$

Die nach (16) entstandenen COO^- -Radikationen führen zu einer Erhöhung der Oxalatausbeute. Wahrscheinlich sind alle 3 Prozesse für die Erhöhung der Ausbeute des Oxalates in Gegenwart von CO_2 verantwortlich. Wie bei der Kurve A, Abb. 3, läßt sich auch aus der Neigung der im Ursprung an Kurve B gelegten Tangente die Quantenausbeute des gebildeten Oxalates zu $\Phi(\text{Oxalat})_B = 0,38 \pm 0,01$ berechnen. Die Differenz aus den Quantenausbeuten für Oxalat von Kurve B und A gibt die Quantenausbeute des Oxalates an, die durch CO_2 -Reduktion nach (11) bis (16) gefolgt von (5) entstanden ist. Sie ist:

$$\Delta \Phi = \Phi(\text{Oxalat})_B - \Phi(\text{Oxalat})_A = 0,38 - 0,36 = 0,02 \pm 0,014. \quad (19)$$

Dieser Wert ($\Delta \Phi$) ist ein Maß für die Quantenausbeute von $e^- \cdot \text{aq}$ und für den Bruchteil der angeregten Wassermoleküle, die mit CO_2 zu reagieren vermögen. Wenn nur die solvatisierten Elektronen ($e^- \cdot \text{aq}$) die CO_2 -Reduktion bewirken, dann sind für die Bildung eines Oxalatomoleküls jeweils zwei Quanten notwendig [s. (14) bis (15), (2) und (5)]. Er ergibt sich daher für die Quantenausbeute von $e^- \text{aq}$:

$$\Phi(e^- \text{aq}) = (0,02 \pm 0,014) \cdot 2 = 0,04 \pm 0,028. \quad (20)$$

Wird jedoch die Kohlensäure durch die angeregten Wassermoleküle reduziert [s. (11) bis (13)], dann ist:

$$\Phi(\text{H}_2\text{O}^*) = 0,02 \pm 0,014, \quad (21)$$

da pro absorbiertem Quant UV-Licht 1 Molekül Oxalat entsteht. Vermutlich sind beide Spezies, e^{-aq} und H_2O^* , für die Erhöhung der Oxalatausbeute in dem $CO_2/HCOONa$ -System verantwortlich. In diesem Fall ist

$$\Phi(e^{-aq}, H_2O^*) > 0,02 < 0,04. \quad (22)$$

Dieser Wert ist sehr klein, doch durch den Verlauf der Kurven A und B in Abb. 3, besonders bei höheren UV-Dosen, fundiert. *Sokolov* und *Stein*⁸ postulierten die Bildung von e^{-aq} auf Grund der pH-Abhängigkeit der H_2 -Bildung bei der Photolyse (1849 Å) von Alkoholen in verdünnten Lösungen. Sie schlugen einen Wert von $\Phi(e^{-aq}) \leq 0,045$ vor. Dieser Wert stimmt mit unserem gut überein.

Über die photochemische Bildung von e^{-aq} in Gegenwart eines Elektronendonators, z. B. Eisen(II)-Ionen, haben wir schon früher berichtet^{24, 25}.

Für das fördernde Interesse an dieser Arbeit möchte ich Frau Prof. Dr. B. Karlik und für wertvolle Diskussionen Herrn Prof. Dr. H. Nowotny herzlich danken. Besonderer Dank gebührt dem Bundesministerium für Verkehr und verstaatlichte Unternehmungen, Sektion V, für die finanzielle Unterstützung des Forschungsprogramms „Strahlenchemie und Heiße Atomchemie“.

²⁴ N. Getoff, Z. Naturforsch. **17 b**, 87 (1962).

²⁵ N. Getoff, Österr. Chemiker-Ztg. **64**, 70 (1963).