

## Photochemische Carbonylierung und Oxydation von wässrigem Methanol bei 1470 Å

Von

W. Zich und N. Getoff

Institut für Radiumforschung und Kernphysik  
der Österreichischen Akademie der Wissenschaften, 1090 Wien  
und Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie,  
Mülheim/Ruhr, B.R.D.

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Mai 1969)

Das photochemische Verhalten von wässrigem Methanol, gesättigt mit Argon, CO bzw. O<sub>2</sub> wurde bei 1470 Å als Funktion der VUV-Dosis und der Methanolkonzentration untersucht. Als Reaktionsprodukte wurden Wasserstoff, Formaldehyd, Glykolaldehyd, Glykol, Ameisensäure und in Gegenwart von Sauerstoff auch Peroxyd nachgewiesen. In 10<sup>-2</sup>m-Methanol, gesättigt mit Argon, betrug  $\Phi(\text{H}_2) = 0,69$  und  $\Phi(\text{HCHO}) = 0,22$ , in Gegenwart von 7 · 10<sup>-4</sup>m-CO war  $\Phi(\text{H}_2) = 0,10$  und  $\Phi(\text{HCHO}) = 0,29$ , während bei Sättigung mit O<sub>2</sub> (10<sup>-3</sup>mO<sub>2</sub>)  $\Phi(\text{H}_2) = 0,01$ ,  $\Phi(\text{HCHO}) = 0,33$ ,  $\Phi(\text{HCOOH}) = 0,20$  und  $\Phi(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,22$  gefunden wurde. Die  $\Phi$ -Werte der übrigen Produkte, die unter den angegebenen Bedingungen erhalten wurden, waren < 0,07. Durch Erhöhung der Methanolkonzentration bis zu reinem Methanol, gesättigt mit Argon, stieg die Ausbeute von H<sub>2</sub>, HCHO und (CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> entsprechend an, während die von HCOOH und CH<sub>2</sub>OHCHO sich praktisch nicht änderte. Bei reinem, mit Argon gesättigtem Methanol war  $\Phi(\text{H}_2) = 0,89$  und  $\Phi(\text{HCHO}) = 0,73$ . Das Glykol erreichte bei etwa 2m-Methanol eine Höchstausbeute von  $\Phi = 0,38$ . Reaktionsmechanismen werden diskutiert.

*Photochemical Carbonylation and Oxidation of Aqueous Methanol at 1470 Å*

The photochemical behaviour of aqueous methanol saturated with argon, CO and O<sub>2</sub>, resp., has been investigated at 1470 Å as a function of the v.u.v. dose and the methanol concentration.

Hydrogen, formaldehyde, glycolaldehyde, glycol, formic acid and, in the presence of oxygen, also peroxide were detected. In  $10^{-2}M$ - $CH_3OH$  saturated with argon  $\Phi(H_2) = 0,69$  and  $\Phi(HCHO) = 0,22$  were found; in the presence of  $7 \cdot 10^{-4}M$ -CO the yields are  $\Phi(H_2) = 0,10$  and  $\Phi(HCHO) = 0,29$ , whereas under saturation with oxygen ( $10^{-3}M$   $O_2$ )  $\Phi(H_2) = 0,01$ ,  $\Phi(HCHO) = 0,33$ ,  $\Phi(HCOOH) = 0,20$  and  $\Phi(H_2O_2) = 0,22$ . The quantum yields of all other products obtained under the conditions mentioned above are  $\Phi < 0.07$ . With increasing methanol concentration up to pure argon saturated methanol, the quantum yields of  $H_2$ , HCHO and  $(CH_2OH)_2$  increase correspondingly, whereas the yields of HCOOH and  $CH_2OHCHO$  remain practically unchanged. When irradiating pure, argon saturated methanol,  $\Phi(H_2) = 0,89$  and  $\Phi(HCHO) = 0,73$  were found. A maximum yield of  $\Phi(CH_2OH)_2 = 0,38$  was achieved using  $2M$ - $CH_3OH$ . Reaction mechanisms are discussed.

### 1. Einleitung

Das Vakuum-UV-Licht ( $VUV$ -Licht,  $\lambda < 2000 \text{ \AA}$ , 1 Quant  $> 6,18 \text{ eV}$ ) eröffnet durch seine hohe Quantenenergie neue Möglichkeiten in der Photochemie. Dieser Zweig der Photochemie stellt eine Brücke zwischen Photochemie im üblichen Sinne (UV-Licht mit  $\lambda > 2000 \text{ \AA}$ ) und der Strahlenchemie dar. Durch entsprechende Wahl des  $VUV$ -Lichtes ist man in der Lage, chemische Systeme so zu bestrahlen, daß die Moleküle entweder nur angeregt oder aber angeregt und ionisiert werden. Auf diese Weise kann man Reaktionen nur zwischen Radikalen oder aber zwischen Radikalen und Radikationen bzw. angeregten Molekülen studieren. Die meisten Untersuchungen mit  $VUV$ -Licht wurden in der Gasphase durchgeführt<sup>1</sup>. Die Photolyse des flüssigen Wassers und wässriger Lösungen organischer Substanzen ist erst in den letzten Jahren untersucht worden<sup>2-4</sup>. Es war daher von besonderem Interesse, das Studium in dieser Richtung fortzusetzen.

In der vorliegenden Arbeit werden Ergebnisse über das Verhalten von wässrigen Methanollösungen sowie reinem Methanol, gesättigt mit verschiedenen Gasen (Ar, CO,  $O_2$ ), unter dem Einfluß von  $VUV$ -Licht ( $\lambda = 1470 \text{ \AA}$ , 1 Quant =  $8,42 \text{ eV}$ ) mitgeteilt. Die photochemische Carbonylierung und Oxydation von Methanol durch  $VUV$ -Bestrahlung bei  $1470 \text{ \AA}$  ist bis jetzt noch nicht untersucht worden. Methanol wurde gewählt, weil es einerseits als guter Fänger für die H- und OH-Radikale

<sup>1</sup> J. G. Calvert und J. N. Pitts, Jr., „Photochemistry“, Wiley & Sons (1966).

<sup>2</sup> U. Sokolov und G. Stein, J. Chem. Physics **44**, 3329 (1966).

<sup>3</sup> N. Getoff und G. O. Schenck, Photochem. Photobiol. **8**, 167 (1968).

<sup>4</sup> N. Getoff und G. O. Schenck, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **72**, 288 (1968).

bekannt ist und andererseits bereits sein photochemisches (bei 1849 Å)<sup>2, 5-9</sup> und strahlenchemisches Verhalten<sup>10-15</sup> in Gegenwart verschiedener Radikalfänger studiert worden ist.

## 2. Durchführung

### 2.1. VUV-Quelle

Als Bestrahlungsquellen dienten VUV-Lampen, die von *Getoff* und *Schenck* entwickelt wurden<sup>3, 16</sup>. Die schematische Darstellung einer solchen Bestrahlungsquelle zur Erzeugung von VUV-Licht mit  $\lambda = 1470 \text{ \AA}$  ist in Abb. 1 wiedergegeben.

Die Energie für diese Lampen wird mittels eines Mikrowellengenerators (2450 MHz) erzeugt und von einer Antenne an die Lampe abgegeben. Die VUV-Quelle ist elektrodenlos und mit einem geschliffenen Scheibchen aus MgF<sub>2</sub>- bzw. CaF<sub>2</sub>-Einkristall („VUV-Fenster“) nach unten abgedeckt. Die Lampe ist mit Xenon (1 Torr) gefüllt. Durch Anregung mit Mikrowellen entsteht ein Gasplasma, das zwei Linien emittiert (1469,6 Å zu 98% und 1295,6 Å zu 2%)<sup>16</sup>. Die kurzwellige Linie wird größtenteils im Fenster absorbiert, so daß nur noch ein vernachlässigbarer Bruchteil zu beobachten ist. Dies ist aus Abb. 2 zu ersehen.

Um die störende Wirkung von Verunreinigungen, vor allem von Spuren Wasserdampf und organischen Substanzen, zu vermeiden, werden diese durch Kühlung mit Alkohol—Trockeneis-Gemisch an der Wand des Dewar-Gefäßes niedergeschlagen. In Abb. 2 sind zwei Spektren gezeigt: Spektrum „A“ aufgenommen ohne Kühlung und „B“ mit Kühlung\*. Die im Spektrum „B“ gerade noch sichtbaren Linien bei 1561 Å und bei 1657 Å werden bei längerem Abpumpen der Lampe vor der Füllung und

\* Für die Aufnahme der Emissionsspektren danken wir Herrn Dipl.-Phys. K. Nieswandt (Max-Planck-Institut, Abt. Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr).

<sup>5</sup> F. S. Dainton und P. Powles, Proc. Roy. Soc. [London] A 287 312, (1965).

<sup>6</sup> N. Getoff, Z. physik. Chem. [Frankfurt] 50, 183 (1966).

<sup>7</sup> N. Getoff, Nature [London] 211, 408 (1966).

<sup>8</sup> C. v. Sonntag und D. Schulte-Frohlinde, Z. physik. Chem. [Frankfurt] 55, 329 (1967).

<sup>9</sup> N. Getoff und H. P. Lehmann, im Druck.

<sup>10</sup> H. Fricke und E. J. Hart, J. Chem. Physics 4, 418 (1936).

<sup>11</sup> A. J. Swallow, „Radiation Chem. of Org. Compounds“, Pergamon Press, London 1960.

<sup>12</sup> F. Gütlbauer und N. Getoff, Int. J. Appl. Rad. Isotopes 16, 673 (1965).

<sup>13</sup> F. Gütlbauer und N. Getoff, Z. physik. Chem. [Frankfurt] 47, 299 (1965).

<sup>14</sup> N. Getoff, F. Gütlbauer und G. O. Schenck, Int. J. Appl. Rad. Isotopes 17, 341 (1966).

<sup>15</sup> N. Getoff und D. Seitner, Z. physik. Chem. [Frankfurt] 51, 27 (1966).

<sup>16</sup> N. Getoff, in: „Radiation Chemistry and its Applications“, S. 172, Techn. Rep. Ser. Nr. 84, IAEA Wien (1968).

Verwendung von fettfreien Vakuumbühnen vermieden. Diese Vorkehrungen wurden daher bei unseren Untersuchungen getroffen.

Zur Bestimmung der Intensität der *VUV*-Quelle diente die Bildung von Ozon aus Sauerstoff<sup>17</sup> mit  $\Phi(O_3) = 2,0$ . Zu diesem Zweck wurde

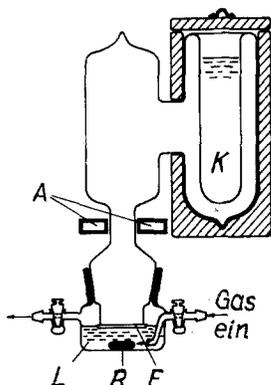


Abb. 1

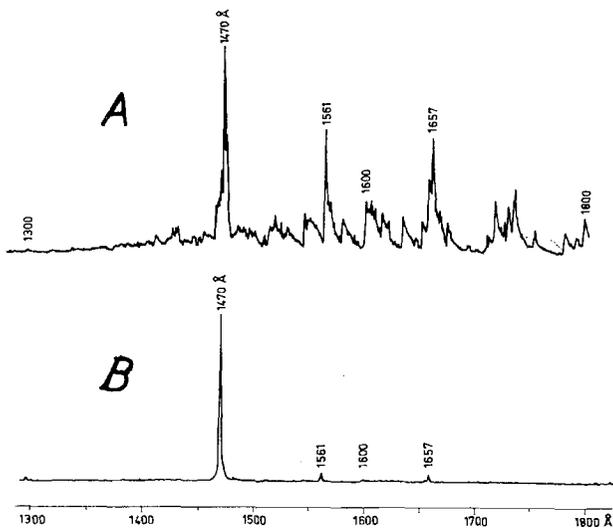


Abb. 2

Abb. 1. Vakuum-UV-Bestrahlungsapparat nach *Getoff* und *Schenck*<sup>3</sup>.

A = Antenne, K = Kühlmittel (Aceton-Trockeneis), L = Lösung,  
R = Rührer, F = Fenster

Abb. 2. Emissionsspektren der Xenon-Lampe mit  $MgF_2$ -Fenster.

A = ohne Kühlung, B = mit Kühlung ( $-70^\circ C$ )

Sauerstoff durch das leere Bestrahlungsgefäß mit solcher Geschwindigkeit geleitet, daß das gebildete Ozon nicht wieder von der *VUV*-Strahlung zersetzt wird. Das Ozon wurde in einer angesäuerten KJ-Lösung absorbiert und mit Na-Thiosulfat unter Anwendung von Stärke als Indikator titriert. Die Intensität der Lampe betrug, je nach den Versuchsbedingungen,  $1,5$  bis  $3,0 \cdot 10^{16}$   $h\nu/sec$ . Um genaue Quantenausbeuten der gebildeten Produkte zu erhalten, wurde die Aktinometrie vor und nach jedem Versuch durchgeführt und für die Auswertungen der Mittelwert genommen.

## 2.2. Herstellung der Lösungen

Die Lösungen wurden aus dreifach destill. Wasser und p. a. Methanol zubereitet. Das Wasser wurde zwecks Zerstörung von noch vorhandenen

<sup>17</sup> J. R. McNesby und H. Okabe, in: „Adv. in Photochem.“, **3**, 157—237, Herausg. W. A. Noyes, Jr., G. S. Hammond und J. N. Pitts, Jr., Interscience, New York (1964).

Spuren organischer Substanzen mit  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Strahlen (Dosis 25 krad) bestrahlt. Erst nach dieser Maßnahme konnte eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erzielt werden.

Das Methanol wurde von 2,4-Dinitrophenylhydrazin abdestilliert, um ggf. vorhandene Aldehyde zu entfernen. Es wurden jeweils 60 oder 15 ml Lösung bestrahlt. Um einen Verlust an *VUV*-Licht durch Absorption im Lösungsmitteldampf zu vermeiden, wurde darauf geachtet, daß das Fenster gerade in die Lösung eintauchte. Vor der Bestrahlung wurden die Lösungen mit Argon oder mit Kohlenmonoxid bzw. mit Sauerstoff 45 Min. gesättigt.

### 2.3. Analytische Methoden

Die bestrahlten Methanollösungen wurden auf folgende Verbindungen untersucht: Formaldehyd, Glykolaldehyd, Ameisensäure, Glykol, Wasserstoff und in Gegenwart von Sauerstoff auch die Bildung von Peroxyd.

Für die quantitative Bestimmung von Glykolaldehyd wurden zu 3 ml bestrahlter Probe 3 ml *DNPH*-Lösung (1 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin, gelöst in 500 ml *n*-HCl) zugesetzt und 48 Stdn. bis zur vollständigen Reaktion im Dunkeln stehengelassen<sup>18</sup>. Nach Zufügen von 5 ml *n*-NaOH und nach kurzem Schütteln wurde mit 95proz. Äthanol auf 50 ml aufgefüllt. Die Extinktion wurde innerhalb 30 Min. bei  $\lambda = 5750 \text{ \AA}$  gemessen. Als Bezugsprobe diente eine unbestrahlte Probe gleicher Zusammensetzung. Die Menge des Glykolaldehyds wurde durch Vergleich mit einer Eichkurve bzw. einer Probe bekannten Glykolaldehydgehalts berechnet.

Die quantitative Bestimmung von Formaldehyd erfolgte entweder nach der gleichen Methode (Extinktion bei  $\lambda = 4300 \text{ \AA}$ ) oder nach einem von *Theart* und *Burton*<sup>19</sup> etwas variierten Verfahren nach *MacFadyen*<sup>20</sup>. Für diesen Zweck wurden zu 1 ml bestrahlter Probe 12,5 ml konz. Schwefelsäure und danach 1 ml Chromotropsäurelösung (0,5 g Chromotropsäure-Natrium-Salz in 50 ml konz. Schwefelsäure) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde im Dunkeln etwa 25 Min. am Wasserbad erhitzt und nach 20 Min. die Extinktion bei  $\lambda = 5700 \text{ \AA}$  gemessen.

Die quantitative Bestimmung von Äthylenglykol erfolgte nach *Corcoran* und *Page*<sup>21</sup>. Für diesen Zweck wurden 10 ml bestrahlte Probe auf 1 ml eingedampft und hierauf mit Wasser auf 10 ml verdünnt. Dies geschieht zur Entfernung des Methanols, das diese Bestimmung sonst stört. 1 ml dieser Lösung wurde mit 0,5 ml Perjodatlösung ( $0,03n\text{-JO}_4^-$  in  $0,25n$ -Schwefelsäure) versetzt und 10 Min. stehengelassen. Schließlich

<sup>18</sup> *T. Banks, C. Vaughn* und *L. M. Marshal*, *Analyt. Chem.* **27**, 1348 (1955).

<sup>19</sup> *L. M. Theart* und *M. Burton*, *J. Physic. Chem.* **67**, 59 (1963).

<sup>20</sup> *D. A. MacFadyen*, *J. Biol. Chem.* **158**, 107 (1945).

<sup>21</sup> *A. C. Corcoran* und *J. H. Page*, *J. Biol. Chem.* **170**, 165 (1947).

wurden 0,5 ml Zinn(II)chloridlösung (0,125*m* in 0,3*n*-Salzsäure) sowie 12,5 ml konz. Schwefelsäure und danach 1 ml Chromotropsäurelösung zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde etwa 25 Min. im Wasserbad erhitzt und nach etwa 20 Min. die Extinktion bei  $\lambda = 5700 \text{ \AA}$  gemessen. Da in diesem Fall auch Formaldehyd und Glykolaldehyd miterfaßt werden, wurde entsprechend korrigiert.

Zur quantitativen Bestimmung von Ameisensäure wurden 10 ml der bestrahlten Probe nach 10 Min. Durchleiten von Stickstoff (Entfernung von Kohlendioxid) mit *n*/20-Natronlauge gegen Universalindikator titriert.

Die Bestimmung von Wasserstoff erfolgte gaschromatographisch (Perkin Elmer „Fraktometer 116“) unter Verwendung einer Hochvakuumapparatur<sup>22</sup>.

Die Bestimmung von Peroxyd wurde nach einer modifizierten Methode von Eisenberg<sup>23</sup> durchgeführt. Danach wurden 2 ml bestrahlter Probe mit 2 ml Titandioxydreagenz (1 g TiO<sub>2</sub> in 100 ml konz. Schwefelsäure) versetzt und die Extinktion bei  $\lambda = 4070 \text{ \AA}$  gemessen.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1. Photolyse von 10<sup>-2</sup>*m*-Methanol, gesättigt mit Argon

Zunächst werden die Produkte besprochen, welche bei der Bestrahlung von wässrigem mit Argon gesättigtem 10<sup>-2</sup>*m*-Methanol entstehen. Es konnten festgestellt werden: Formaldehyd, Glykolaldehyd, Glykol, Ameisensäure und Wasserstoff. Ihre Ausbeute ist in Abb. 3 als Funktion der *VUV*-Dosis gezeigt. Daraus ist ersichtlich, daß der Formaldehyd als Hauptprodukt gebildet wird. Bis zu einer *VUV*-Dosis von etwa  $10 \cdot 10^{18} h\nu/\text{ml}$  sind die Ausbeuten der einzelnen Produkte nahezu linear. Die Entstehung von Glykol, Glykolaldehyd und Ameisensäure ist durch Sekundärreaktionen zu erklären.

Die Bildung von Wasserstoff gibt in vielen Fällen Aufschluß über den Reaktionsmechanismus. Aus diesem Grund wurde seine Ausbeute bestimmt und in Tab. 1 wiedergegeben. Gleichzeitig werden die  $\Phi_A$ -Werte der Produkte, die bei der Photolyse von 10<sup>-2</sup>*m*-Methanol in Gegenwart von Argon, CO und O<sub>2</sub> entstanden sind, angegeben.

Die Bildung der Produkte bei der Photolyse von 10<sup>-2</sup>*m*-Methanol, gesättigt mit Argon, läßt sich durch den Angriff der H- und OH-Radikale auf das Methanol erklären. Der Absorptionskoeffizient ( $\mu$ ) von Wasserdampf bei 1470  $\text{\AA}$  beträgt<sup>24</sup>  $18 \text{ cm}^{-1} \text{ Atm}^{-1}$ , von Methanoldampf<sup>25</sup> etwa

<sup>22</sup> N. Getoff, nicht veröffentlicht.

<sup>23</sup> G. M. Eisenberg, Industr. Engng. Chem., Anal. Ed. **15**, 327 (1943).

<sup>24</sup> M. Nicolet, Discuss. Faraday Soc. Nr. **37**, 7 (1964).

<sup>25</sup> M. Ogawa und G. R. Cook, J. Chem. Physic. **28**, 747 (1958).

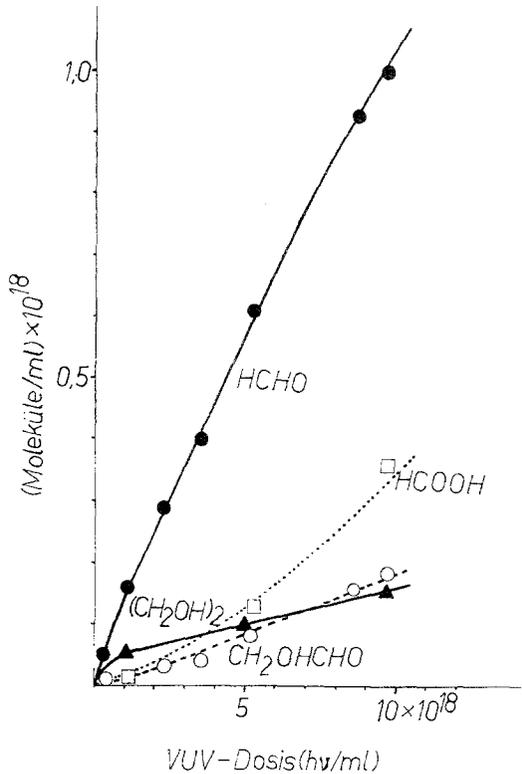


Abb. 3. Produktbildung bei der Photolyse von  $10^{-2}m$ -Methanol ( $O_2$ -frei) als Funktion der  $VUV$ -Dosis

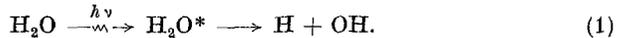
Tabelle 1. Anfangsquantenausbeute ( $\Phi_A$ )\* der Produkte bei der Photolyse von  $10^{-2}m$ -Methanol in Gegenwart von Argon, CO und  $O_2$

Produkt	$\Phi_A$ -Werte der Produkte erhalten bei Sättigung mit:		
	Argon	CO	$O_2$
Wasserstoff	0,69	0,10	0,01
Formaldehyd	0,22	0,29	0,33
Glykolaldehyd	0,03	0,04	0,04
Glykol	0,06	0,02	0,03
Ameisensäure	0,01	0,07	0,20
Peroxyd	—	—	0,22

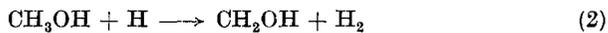
\*  $\Phi_A$ -Wert = Anfangsquantenausbeute; sie wird aus dem linearen Teil der entsprechenden Ausbeute— $VUV$ -Dosis-Kurve berechnet.

$500\text{ cm}^{-1}\text{ Atm}^{-1}$ . Unter der Annahme, daß das Verhältnis der beiden Absorptionskoeffizienten  $\mu_{H_2O} : \mu_{CH_3OH}$  in  $10^{-2}m$ -wässrigem Methanol

das gleiche ist wie in der Gasphase, werden nur 0,5% der VUV-Strahlung von Methanol direkt absorbiert. Unter diesen Bedingungen wird daher praktisch nur das Wasser zu H und OH photolysiert<sup>2, 3</sup>:



Die Quantenausbeute dieser Reaktion beträgt nach *Sokolov* und *Stein*<sup>2</sup>  $\Phi(\text{H}, \text{OH}) = 0,7$ , nach *Getoff* und *Schenck*<sup>3</sup>  $\Phi(\text{H}, \text{OH}) = 0,72$ . Die letzteren Autoren konnten auch feststellen, daß  $0,037 < \Phi(e_{\text{aq}}^-, \text{H}_2\text{O}^*) < 0,075$ . Die bei der Wasserphotolyse gebildeten Radikale können nun Methanol unter Bildung von  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Radikalen angreifen:



bei pH 7;  $k_2 = 1,7 \cdot 10^6 \text{ Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  (Lit. <sup>26</sup>)



bei pH 7;  $k_3 = 4,8 \cdot 10^8 \text{ Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  (Lit. <sup>27</sup>)



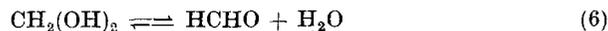
bei pH 7;  $k_4 < 10^4 \text{ Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  (Lit. <sup>28</sup>)

Es sei noch erwähnt, daß  $10^{-2}m$ -Methanol vollkommen für das Abfangen sämtlicher H- und OH-Radikale ausreicht, die bei der Wasserphotolyse entstehen. Daher ist in diesem Falle  $\Phi(\text{H}_2) = \Phi(\text{H}, \text{OH}) = 0,69 \pm 0,05$ . Dieser Wert für die Photolyse des Wassers bei  $1470 \text{ \AA}$  stimmt sehr gut mit den bereits angeführten Daten<sup>2, 3</sup>  $\Phi(\text{H}, \text{OH}) = 0,7 \pm 0,1$  und  $\Phi(\text{H}, \text{OH}) = 0,72 \pm 0,02$  überein.

Die  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Radikale können auf verschiedene Weise weiter reagieren, wobei Formaldehyd und Äthylenglykol entstehen und Methanol rückgebildet wird:



In wässriger Lösung herrscht das Gleichgewicht:



$k_7 = 2 \cdot 10^9 \text{ Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  (Lit. <sup>29</sup>)



$k_9 = 1 \cdot 10^{10} \text{ Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  (Lit. <sup>29</sup>)

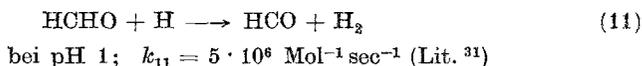
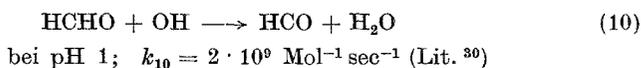
<sup>26</sup> *J. Rabani*, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 868 (1962).

<sup>27</sup> *G. E. Adams, J. W. Boag, J. Currant* und *B. D. Michael*, S. 131, in „Pulse Radiolysis“, Herausg. *M. Ebert* et al., Acad. Press, London (1965).

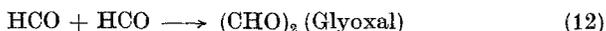
<sup>28</sup> *M. Anbar* und *E. J. Hart*, unveröff., zit. von *P. Neta* und *M. Anbar* in Internat. J. Appl. Rad. Isotopes **18**, 493 (1967).

<sup>29</sup> *J. K. Thomas* und *E. J. Hart*, J. Physic. Chem. **68**, 2414 (1964).

Ab einer *VUV*-Dosis von etwa  $3 \cdot 10^{18}$  *hν*/ml ist die Konzentration von Formaldehyd ausreichend, um selbst im Reaktionsgeschehen eine Rolle zu spielen. Die Bildung von Glykolaldehyd und Ameisensäure dürfte daher über ein aus Formaldehyd gebildetes HCO-Radikal erfolgen:



Die Existenz der HCO-Radikale ist schon früher postuliert<sup>32</sup> und durch ESR-Untersuchungen auch nachgewiesen worden<sup>33</sup>. Die HCO-Radikale können in der Folge sowohl untereinander als auch mit anderen Radikalen und Molekülen unter Bildung verschiedener Produkte reagieren:



Der angenommene Reaktionsmechanismus veranschaulicht die Tatsache (s. Abb. 3), daß Glykolaldehyd und Ameisensäure als Sekundärprodukte entstehen und daher ihre Ausbeute mit zunehmender Formaldehydkonzentration entsprechend ansteigt. Die Bildung von Glyoxal konnte nicht nachgewiesen werden und kann auch nicht in größeren Ausbeuten erwartet werden, da die Konzentration der HCO-Radikale sehr klein ist.

### 3.2. Photolyse von $10^{-2}m$ -Methanol, gesätt. mit CO

Bei der *VUV*-Bestrahlung von  $10^{-2}m$ -Methanol, gesätt. mit CO ( $7 \cdot 10^{-4}m$  CO bei 40° C), treten die gleichen Produkte auf. Die Formaldehydausbeute ist nur wenig höher als in Abwesenheit von Kohlenmonoxid (s. Abb. 4). Der Verlauf der Kurven von Ameisensäure und Glykolaldehyd zeigt im Vergleich zur ersten Versuchsserie (ohne CO, Abb. 3), daß diese Produkte teilweise direkt aus CO gebildet werden. Ferner ist aus Tab. 1 und Abb. 4 zu entnehmen, daß die Ausbeute von Formaldehyd, Glykolaldehyd und Ameisensäure höher ist und mit der Erhöhung der Strahlendosis sich weniger ändert. Der Verlauf der Aus-

<sup>30</sup> E. J. Hart, J. K. Thomas und S. Gordon, Radiat. Res. Suppl. **4**, 74 (1964).

<sup>31</sup> J. H. Baxendale und D. H. Smithies, Z. physik. Chem. [Frankfurt] **7**, 242 (1956).

<sup>32</sup> N. Getoff, Z. Naturforsch. **17b**, 87 (1962).

<sup>33</sup> R. Marx und C. Chachaty, J. Chim. Phys. **58**, 527 (1961).

beute—Dosis-Kurve von Glykol entspricht nicht ganz der ersten Serie und auch der  $\Phi$ -Wert ist etwas geringer. Die Wasserstoffausbeute zeigt eine starke Abnahme.

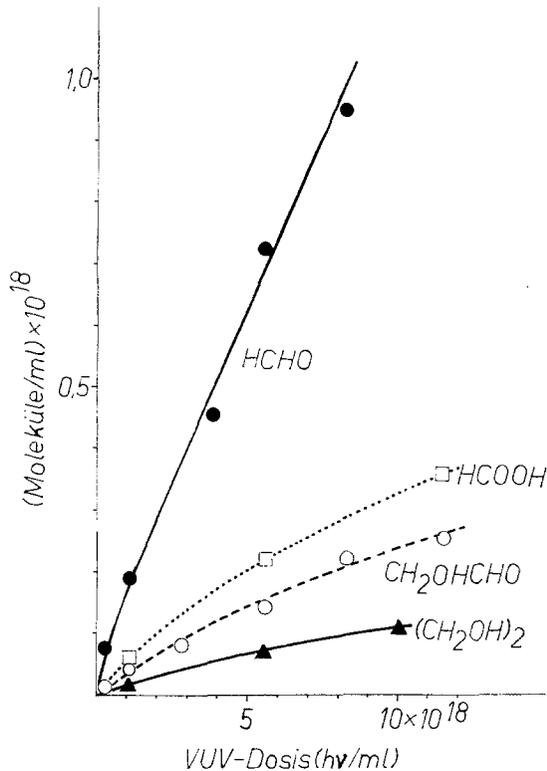


Abb. 4. Photochemische Carbonylierung von  $10^{-2}m$ -Methanol in Abhängigkeit von der VUV-Dosis

Die Änderung der Ausbeuten der Produkte bei der Photolyse des Methanols in Gegenwart von Kohlenmonoxid läßt sich durch den Angriff von H- und OH-Radikalen auf CO erklären:



bei pH 2;  $k_{17} = 3,8 \cdot 10^8 \text{ Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  (Lit. <sup>34</sup>)



bei pH 7;  $k_{18} = 5,9 \cdot 10^8 \text{ Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  (Lit. <sup>35</sup>)

Die erhöhte Ausbeute an Ameisensäure kann nun durch den Ablauf von Reaktion (18), gefolgt von Reaktion (19) bzw. (20) erklärt werden:

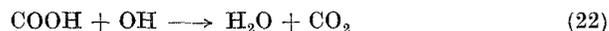
<sup>34</sup> D. Seitner, F. Schwörer und N. Getoff, unveröffentlicht.

<sup>35</sup> G. Buxton und W. K. Wilmarth, J. Physic. Chem. **67**, 2835 (1963).



Die Erhöhung der Ausbeute an Glykolaldehyd ist auf die zusätzliche Bildung von CHO-Radikalen nach Reaktion (17), gefolgt von Reaktion (15) zurückzuführen.

Ferner besteht auch die Möglichkeit, daß die aus CO gebildeten Radikale (HCO und COOH) zu einer Reihe weiterer Reaktionsprodukte führen können:



Da die Konzentration der erwähnten Radikale (HCO und COOH) sehr gering ist, wird die Bildung von Oxalsäure, Kohlendioxid, Glykolsäure und Glyoxylsäure kaum erfolgen. Diese Substanzen konnten auch nicht nachgewiesen werden.

### 3.3. Photolyse von $10^{-2}m$ -Methanol, gesätt. mit $\text{O}_2$

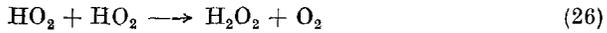
Anschließend wurde die Photolyse von  $10^{-2}m$ -Methanol, das mit reinem Sauerstoff gesättigt war ( $10^{-3}m$ - $\text{O}_2$  bei  $40^\circ\text{C}$ ), untersucht. Dabei wurde neben der Bildung der gleichen Produkte, wie bei den bereits besprochenen Systemen, auch noch  $\text{H}_2\text{O}_2$  (s. Tab. 1) beobachtet. Die Ausbeute der Produkte als Funktion der VUV-Dosis ist in Abb. 5 gezeigt. Die Quantenausbeute von Formaldehyd (s. auch Tab. 1) ist höher. Der Verlauf der Kurven von Glykol und Glykolaldehyd zeigt wenig Unterschied im Vergleich zu der Versuchsserie mit CO. Auffällig ist der zunächst starke Anstieg der Peroxydkonzentration, die aber schnell einer Sättigung zustrebt. Die Ausbeute von Ameisensäure steigt ebenfalls sehr stark an. Sie ist wesentlich höher als bei den ersten beiden Versuchsserien. Die Kurve zeigt bei  $7 \cdot 10^{18}$   $h\nu/\text{ml}$  ein Maximum, was für das Auftreten von Rückreaktionen spricht. Die Wasserstoffausbeute sinkt, wie zu erwarten, fast auf Null ab, da Sauerstoff ein sehr guter „Fänger“ für die H-Radikale ist:



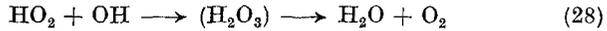
$$\text{bei pH } 0,4\text{—}3; \quad k_{25} = 2,6 \cdot 10^{10} \text{ Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ (Lit. }^{36}\text{)}$$

Bekanntlich kann das  $\text{HO}_2$ -Radikal mit seinesgleichen sowie mit H und OH reagieren:

<sup>36</sup> H. Fricke und J. K. Thomas, Radiat. Res. Suppl. 4, 35 (1964).



$$k_{27} = 2 \cdot 10^{10} \text{ Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ (Lit. }^{37}\text{)}$$



bei pH 0,4—3;  $k_{28} = 1,5 \cdot 10^{10} \text{ Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  (Lit. <sup>36</sup>)

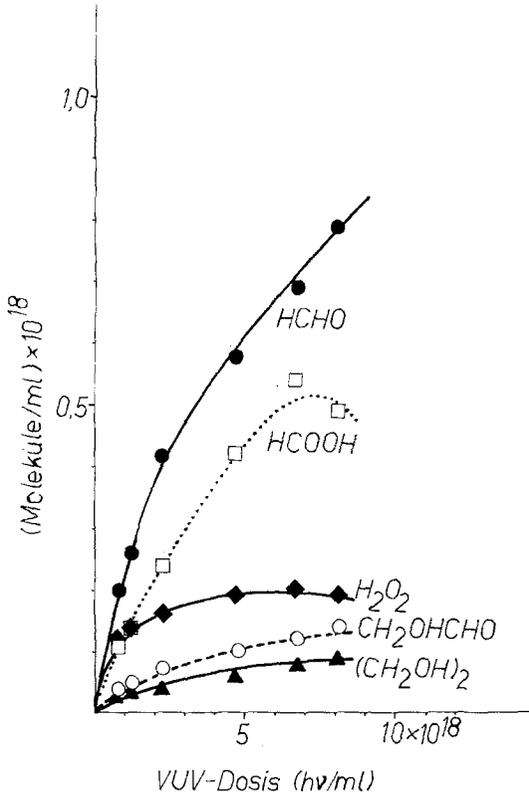
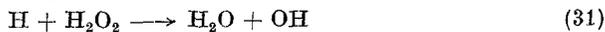
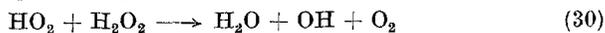


Abb. 5. Photochemische Oxydation von  $10^{-2}m$ -Methanol als Funktion der VUV-Dosis

Das gebildete Peroxyd wird ab einer bestimmten Konzentration von den  $\text{OH}$ -,  $\text{HO}_2$ - bzw.  $\text{H}$ -Radikalen angegriffen und teilweise abgebaut:



bei pH 7;  $k_{29} = 2,3 \cdot 10^7 \text{ Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  (Lit. <sup>38</sup>)



bei pH 0,4—3;  $k_{31} = 1,6 \cdot 10^8 \text{ Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  (Lit. <sup>36</sup>)

<sup>37</sup> H. A. Schwarz, Radiat. Res. Suppl. 4, 89 (1964).

<sup>38</sup> J. K. Thomas, Trans. Faraday Soc. 61, 702 (1965).

Die Reaktion (31) kann vernachlässigt werden, da  $k_{25}$  160mal größer ist als  $k_{31}$ .

Der in der Lösung vorhandene Sauerstoff kann außerdem mit den  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Radikalen unter Bildung von Peroxyradikalen reagieren:

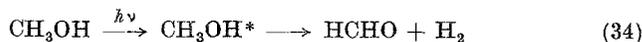


Diese Radikale sind instabil und können zu Ameisensäure und Formaldehyd zerfallen<sup>39</sup>:



Dadurch wird die zunächst erhöhte Bildung von Formaldehyd und die gegenüber den vorhergehenden Versuchsserien stark erhöhte Bildung von Ameisensäure erklärt.

Interessant ist die Tatsache, daß selbst in Gegenwart von Sauerstoff eine Bildung von Wasserstoff (s. Tab. 1) beobachtet werden konnte. Dies läßt sich durch die direkte Photolyse von Methanol nach Reaktion (34) erklären:



Der Ablauf dieser Reaktion ist bei 1800 bis 2000 Å in der Gasphase beobachtet worden (vgl.<sup>40</sup>).

### 3.4. Abhängigkeit der Reaktionsprodukte von der Methanolkonzentration in Gegenwart von Argon

Um eine weitere Information über das Reaktionsgeschehen zu erhalten, wurden Methanollösungen verschiedener Konzentrationen ( $10^{-3}m$ ,  $10^{-2}m$ ,  $10^{-1}m$ ,  $1m$ ,  $5m$  und reines Methanol, jeweils gesättigt mit Argon) mit

Tabelle 2. Anfangsquantenausbeute ( $\Phi_A$ ) der Produkte in Abhängigkeit von der Methanolkonzentration in Gegenwart von Argon

Methanol	$\Phi_A$ $\text{H}_2$	$\Phi_A$ $(\text{CH}_2\text{OH})_2$	$\Phi_A$ $\text{HCHO}$	$\Phi_A$ Glykol- aldehyd	$\Phi_A$ $\text{HCOOH}$
$10^{-3}m$	0,67	—	—	—	—
$10^{-2}m$	0,69	0,06	0,22	0,03	0,01
$10^{-1}m$	0,72	0,15	0,24	0,03	0,01
$1m$	0,76	0,35	0,29	0,03	0,01
$5m$	0,82	0,26	0,35	0,03	0,01
$25m$	0,89	0,08	0,73	0,04	—

<sup>39</sup> S. U. Choi und N. N. Lichtvin, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 3948 (1964).

<sup>40</sup> J. G. Calvert und J. N. Pitts, Jr., „Photochemistry“, S.444, J. Wiley & Sons, New York (1966).

VUV-Licht von  $1470 \text{ \AA}$  bestrahlt und die Quantenausbeuten der Reaktionsprodukte bestimmt. Es wurde dabei die Bildung der gleichen Produkte beobachtet. Ihre Quantenausbeute ist in Tab. 2 für die oben angeführten Methanolkonzentrationen wiedergegeben.

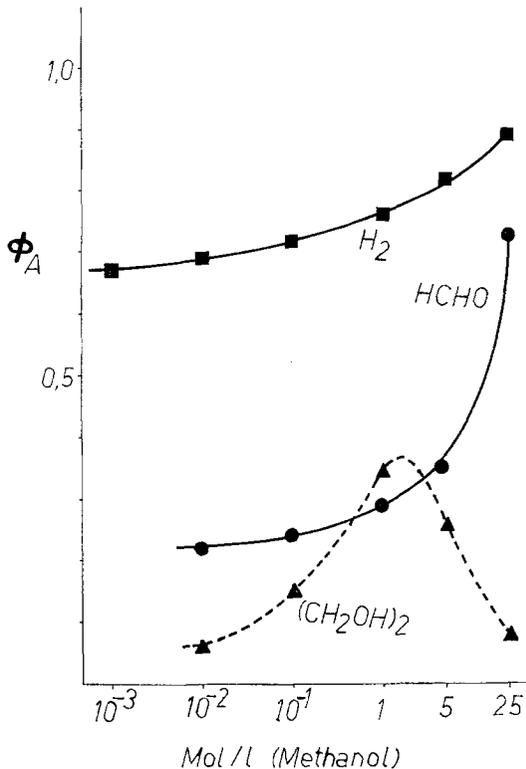
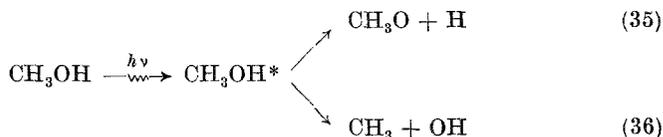


Abb. 6. Quantenausbeute von  $H_2$ , Formaldehyd und Glykol in Abhängigkeit von der Methanolkonzentration

Besonders auffällig ist dabei die Änderung der Ausbeute von Wasserstoff, Glykol und Formaldehyd (s. auch Abb. 6). Die Ausbeuten von Wasserstoff und Formaldehyd steigen kontinuierlich mit der Konzentration an. Der Anstieg von Formaldehyd ist zunächst geringer im Vergleich mit dem von Wasserstoff, jedoch erreicht die Formaldehydausbeute bei reinem Methanol nahezu den gleichen Wert wie die des Wasserstoffs. Diese Tatsache ist auf die Reaktion (34) zurückzuführen, die mit steigender Methanolkonzentration an Bedeutung gewinnt. Außerdem könnten im geringeren Ausmaß auch folgende zwei Reaktionen (35) und (36), die in der Gasphase (bei  $1300$  bis  $1500 \text{ \AA}$ ) eine Rolle spielen<sup>40</sup>, verlaufen:



Aus den  $\text{CH}_3$ -Radikalen ist die Bildung von Methan zu erwarten. Dieses konnte jedoch nicht nachgewiesen werden, da die angewandte *VUV*-Dosis sehr gering war.

Sehr interessant ist der Verlauf der Glykolkurve. Sie zeigt bei etwa *2m*-Methanol ein Maximum. In diesem Fall wird 50% des *VUV*-Lichtes von Methanol und 50% von Wasser absorbiert. Die  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Radikale entstehen bei dieser Konzentration am häufigsten und führen nach Reaktion (7) zur Bildung von Glykol. Mit weiterer Erhöhung der Methanolkonzentration wird das *VUV*-Licht immer mehr vom Methanol absorbiert. Die Methanolphotolyse erfolgt offenbar hauptsächlich nach Reaktion (34).

In diesem Zusammenhang ist zu bemerken, daß, unter Zugrundelegung der Absorptionskoeffizienten in der Gasphase, bei dieser Konzentration des Methanols die Absorption, die durch Wasser bewirkt wird, gleich groß ist wie die von Methanol (Tab. 3).

Tabelle 3. Absorption von Wasser und Methanol bei verschiedenen Methanolkonzentrationen

Methanolkonz. (Mol/l)	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>	1	2	5	25
<i>VUV</i> -Absorption von H <sub>2</sub> O (%)	99,95	99,5	95	67	50	29	0
<i>VUV</i> -Absorption von CH <sub>3</sub> OH (%)	0,05	0,5	5	33	50	71	100

Aus Daten der Tab. 3 ist ersichtlich, daß bei Verwendung von 10<sup>-2</sup>*m*-Methanol 99,5% des *VUV*-Lichtes von H<sub>2</sub>O absorbiert wird. Aus theoretischen Berechnungen und aus dem Verlauf der H<sub>2</sub>-Kurve in Abb. 6 ist andererseits zu erkennen, daß 10<sup>-2</sup>*m*-Methanol vollkommen ausreicht, um alle H- und OH-Radikale abzufangen. Daher wird, wie bereits erwähnt, für  $\Phi(\text{H}, \text{OH}) = \Phi(\text{H}_2) = 0,69$  angegeben.

Erwähnenswert ist noch, daß bei der *VUV*-Photolyse von reinem Wasser (dreifach destill. und mit  $\gamma$ -Strahlen vorbehandelt)  $\Phi(\text{H}_2) = 0,07$  erhalten wurde.

### Danksagung

Für das stets fördernde Interesse an der Durchführung dieser Arbeit danken wir herzlichst Frau Prof. Dr. B. Karlik. Außerdem möchten wir

Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* für die wertvollen Diskussionen und Anregungen unseren besonderen Dank aussprechen.

Einer von uns (*N. G.*) dankt dem Bundesministerium für Verkehr und verstaatlichte Unternehmungen, Sekt. IV, für die finanzielle Unterstützung des Forschungsprogramms „Strahlenchemie und Chemie Heißer Atome“, sowie dem Direktorium der Österr. Nationalbank für den Ankauf von Geräten.

*W. Z.* dankt der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e. V. für die zeitweise Gewährung eines Stipendiums.