

VUV-Photolyse von Methanol bei 1236 Å

Von

W. Zich und N. Getoff*

Aus dem Institut für Radiumforschung und Kernphysik
der Österreichischen Akademie der Wissenschaften Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Juni 1970)

Es wird über die indirekte und die direkte VUV-Photolyse von luftfreiem Methanol in flüssiger Phase bei 1236 Å berichtet. Bei der Bestrahlung von wäßr. 0,01*M*-Methanol wurden folgende Produkte und Ausbeuten erhalten: $\Phi(\text{H}_2) = 1,00$, $\Phi(\text{HCHO}) = 0,27$, $\Phi(\text{CH}_2\text{OH})_2 = 0,12$, $\Phi(\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHO}) = 0,04$ und $\Phi(\text{HCOOH}) = 0,02$. Die Photolyse von flüssigem Methanol lieferte die gleichen Produkte, jedoch mit höheren Ausbeuten: $\Phi(\text{H}_2) = 1,50$, $\Phi(\text{HCHO}) = 0,98$, $\Phi(\text{CH}_2\text{OH})_2 = 0,28$ und $\Phi(\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHO}) = 0,06$. Unter Anwendung von Methanol als Radikalfänger konnte auch die Quantenausbeute der Wasserphotolyse bei 1236 Å, $\Phi(\text{H},\text{OH}) = 1,025$ verifiziert werden. Wahrscheinliche Reaktionsmechanismen werden diskutiert.

V.U.V.-Photolysis of Methanol at 1236 Å

The indirect and the direct v.u.v.-photolysis of air free methanol in liquid phase at 1236 Å is reported. After irradiation of aqueous 0.01*M*-methanol the following products were obtained: $\Phi(\text{H}_2) = 1.00$, $\Phi(\text{HCHO}) = 0.27$, $\Phi(\text{CH}_2\text{OH})_2 = 0.12$, $\Phi(\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHO}) = 0.04$ and $\Phi(\text{HCOOH}) = 0.02$. The photolysis of liquid methanol yielded the same compounds, however with higher amount as follows: $\Phi(\text{H}_2) = 1.50$, $\Phi(\text{HCHO}) = 0.98$, $\Phi(\text{CH}_2\text{OH})_2 = 0.28$ and $\Phi(\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHO}) = 0.06$. Using methanol as a scavenger for the H and OH radicals the quantum yield of the water photolysis at 1236 Å could be verified to be $\Phi(\text{H},\text{OH}) = 1.025$. Probable reaction mechanisms are discussed.

1. Einleitung

Die Vakuum-UV-Photolyse (VUV-Photolyse) von flüssigem Methanol sowie von wässrigen Methanollösungen bei $\lambda = 1236 \text{ Å}$ ist bis jetzt noch nicht untersucht worden. Die in jüngster Zeit entwickelten VUV-

* Herrn Prof. Dr. E. Broda zum 60. Geburtstag gewidmet.

Bestrahlungsquellen^{1, 2} erlauben die Durchführung von Bestrahlungen in diesem Gebiet (1236 und 1470 Å) sowohl von Flüssigkeiten als auch von Gasen. Über das Verhalten von wässrigen Methanollösungen, bzw. von reinem Methanol, gesättigt mit Argon, Kohlenmonoxid oder Sauerstoff, bei $\lambda = 1470 \text{ \AA}$ wurde bereits berichtet³. Bei der Photolyse von 0,01*m*-Methanol, gesättigt mit Argon, betrug $\Phi(\text{H}_2) = 0,69$ und $\Phi(\text{HCHO}) = 0,22$, in Gegenwart von $7 \cdot 10^{-4}m\text{-CO}$ war $\Phi(\text{H}_2) = 0,10$ und $\Phi(\text{HCHO}) = 0,29$; bei sauerstoffhaltigen Lösungen (0,001*m*-O₂) wurde festgestellt: $\Phi(\text{H}_2) = 0,01$, $\Phi(\text{HCHO}) = 0,33$, $\Phi(\text{HCOOH}) = 0,20$ und $\Phi(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,22$. Durch den erhaltenen Wert, $\Phi(\text{H}_2) = 0,69$ in luftfreien Lösungen, konnte die früher bestimmte Quantenausbeute der Wasserphotolyse bei 1470 Å, nämlich $\Phi(\text{H,OH}) = 0,74$ bzw. $\Phi(\text{H,OH}) = 0,72 \pm 0,02$ ², bestätigt werden. Bei der VUV-Bestrahlung (1470 Å) von reinem, mit Argon gesättigtem Methanol betrug $\Phi(\text{H}_2) = 0,89$ und $\Phi(\text{HCHO}) = 0,73$ ³. Es war nun von Interesse, die Untersuchungen in dieser Richtung fortzusetzen.

Dieser Artikel befaßt sich mit der Photolyse sowohl von wässrigem als auch von reinem flüssigem Methanol bei $\lambda = 1236 \text{ \AA}$ in Abwesenheit von Sauerstoff.

2. Durchführung

2.1. VUV-Lampe

Die bereits früher beschriebenen VUV-Lampen dienten auch in diesem Fall als Bestrahlungsquelle^{1, 2}. Um nur VUV-Licht mit $\lambda = 1236 \text{ \AA}$ ($1 h\nu = 10 \text{ eV}$) zu erhalten, wurden die Lampen mit hochgereinigtem Krypton (1 Torr) gefüllt. Die von einem Mikrowellengenerator (2450 MHz) gelieferte Energie wurde durch eine geeignete Antenne der VUV-Lampe zugeführt. Das gebildete Gasplasma emittiert 2 Linien mit $\lambda = 1235,6 \text{ \AA}$ (relat. Intensität 1,00) und $\lambda = 1164,9 \text{ \AA}$ (relat. Intensität 0,28). Die zweite Linie wird vom verwendeten MgF₂-Fenster vollkommen absorbiert. Für die Praxis ist es sehr wichtig, daß auch Spuren von Wasserdampf im Plasma entfernt werden müssen. Dies wird am einfachsten durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff erzielt². In Abb. 1 sind 2 Spektren gezeigt: Emissionsspektrum „A“, aufgenommen ohne Kühlung (störende Wirkung durch Spuren von Verunreinigungen), und Spektrum „B“ mit Kühlung*.

Weitere Einzelheiten über die von uns verwendeten Vakuum-UV-Lampen sind früher besprochen worden¹⁻³.

* Für die Aufnahmen der Emissionsspektren sei Herrn Dr. K. Nieswandt (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr) herzlich gedankt.

¹ N. Getoff, in: „Radiation Chemistry and its Applications“, IAEA Techn. Reports Ser. Nr. 84, S. 172, Wien (1968).

² N. Getoff und G. O. Schenck, Photochem. Photobiol. **8**, 167 (1968).

³ W. Zich und N. Getoff, Mh. Chem. **100**, 1745 (1969).

⁴ U. Sokolov und G. Stein, J. Chem. Physics **44**, 3329 (1966).

Die Aktinometrie der Lampe wurde stets vor Beginn und nach Ende jedes Versuches durch die Ozonbildung aus Sauerstoff, $\Phi(\text{O}_3) = 2,0^5$, durchgeführt. Die Intensität der Kryptonlampe betrug je nach Versuchsbedingungen 0,3 bis $1,2 \cdot 10^{16}$ $h\nu/\text{Sek}$.

2.2. Herstellung der Lösungen

Das dreifach destillierte Wasser wurde vor der Verwendung mit ^{60}Co - γ -Strahlen (Dosis ~ 25 krad) zwecks Zerstörung von Spuren organischer Sub-

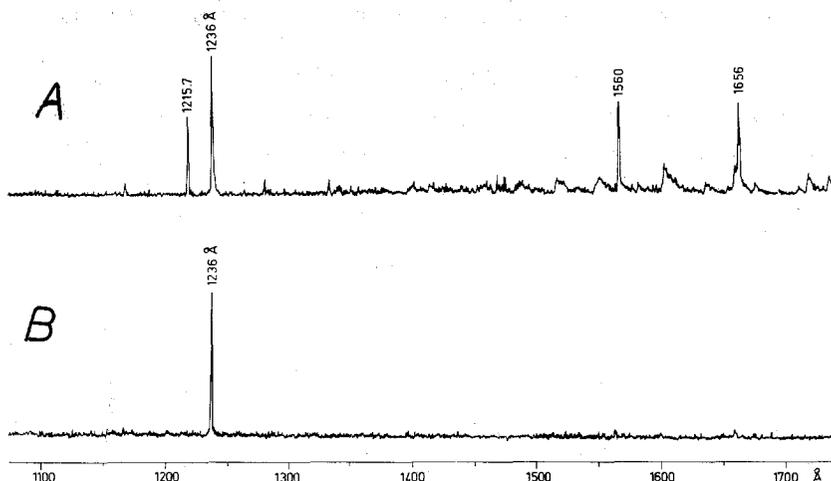


Abb. 1. Emissionsspektren der Krypton-Lampe mit MgF_2 -Fenster. *A* = ohne Kühlung, *B* = mit Kühlung (77° K)

stanzen bestrahlt. Das p. A. Methanol wurde am Rückflußkühler mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin mehrere Stunden gekocht, um gegebenenfalls vorhandene Aldehyde zu entfernen. Danach wurde abdestilliert und gut verschlossen aufbewahrt. Zur Bestrahlung gelangen jeweils 15 ml wäßr. Methanollösung bzw. reines Methanol. Um den Sauerstoff zu entfernen, wurde jede Probe 45 Min. mit O_2 -freiem Argon gesättigt.

2.3. Bestimmung der Produkte

Der bei der Photolyse gebildete Wasserstoff wurde in einer Vakuumapparatur von der bestrahlten Lösung abgepumpt und gaschromatographisch (Perkin-Elmer-Fraktometer 116) bestimmt.

Die quantitative Bestimmung von Formaldehyd und Glykolaldehyd erfolgte mittels 2,4-Dinitrophenylhydrazin⁶. Die Methode ist bereits früher genau beschrieben worden³. Es sei noch erwähnt, daß die spektro-

⁵ J. R. McNesby und H. Okabe, in: „Adv. in Photochem.“ **3**, 157, Herausg. W. A. Noyes, Jr., G. S. Hammond und J. N. Pitts, Jr., Interscience, New York (1964).

⁶ T. Banks, C. Vaughn und L. M. Marshal, *Analyt. Chem.* **27**, 1348 (1955).

photometrische Bestimmung des Hydrazons von Formaldehyd bei $\lambda = 4300 \text{ \AA}$ und des von Glykolaldehyd bei $\lambda = 5750 \text{ \AA}$ durchgeführt wurde.

Zur Bestimmung von Äthylenglykol wurde ein aliquoter Teil der bestrahlten Probe zunächst stark eingeeengt (Entfernung des Methanols), hierauf auf das Ausgangsvolumen verdünnt und schließlich das Glykol zu Aldehyd oxydiert⁷. Die spektrophotometrische Bestimmung des Aldehyds erfolgte dann nach der Methode von *Corcoran* und *Page*⁷. Die Extinktion wurde bei $\lambda = 5700 \text{ \AA}$ gemessen.

Die gebildete Ameisensäure wurde nach Entfernung der Kohlensäure mittels $n/20$ -NaOH titriert³. Peroxid konnte nicht nachgewiesen werden.

3. Ergebnisse und Diskussion

Bei der VUV-Photolyse bei 1236 \AA sowohl von wässrigem $0,01m$ -Methanol als auch von reinem ($25m$) Methanol konnten die gleichen

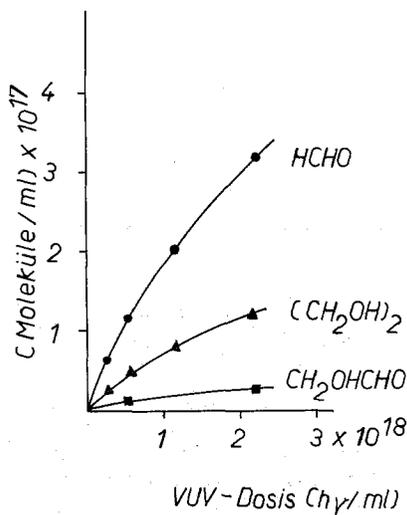


Abb. 2. Produktbildung bei der Photolyse (1236 \AA) von $0,01m$ -Methanol (O_2 -frei) als Funktion der VUV-Dosis

Produkte nachgewiesen werden wie bei der Methanolphotolyse bei 1470 \AA ³ bzw. bei 1849 \AA ⁸. Wasserstoff und Formaldehyd treten auch in diesem Fall als Hauptprodukte auf. In Abb. 2 ist die Ausbeute von Formaldehyd, Glykolaldehyd und Glykol als Funktion der VUV-Dosis in $0,01m$ -Methanol wiedergegeben. Daraus ist ersichtlich, daß sich nach einer Dosis oberhalb von $0,5 \cdot 10^{18} \text{ h}\nu/ml$ Sekundärreaktionen bemerk-

⁷ A. C. Corcoran und J. H. Page, J. Biol. Chem. **170**, 165 (1947).

⁸ N. Getoff und H. P. Lehmann, Internat. J. Radiat. Phys. Chem. **2**, 91 (1970).

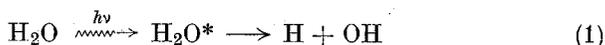
bar machen. Es findet Photolyse der bereits gebildeten Produkte statt, wodurch ihre Ausbeuten einem Grenzwert zustreben.

Aus den Ausbeute—Dosiskurven der Produkte wurden die entsprechenden Anfangsquantenausbeuten (Φ_A -Werte) berechnet und in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Anfangsquantenausbeuten (Φ_A) der Produkte, gebildet bei der VUV-Photolyse (1236 Å) von 0,01*m*-Methanol und von reinem (25*m*) Methanol, gesätt. mit Argon

Produkt	Φ_A -Werte	
	0,01 <i>m</i> -Methanol	25 <i>m</i> -Methanol
Wasserstoff	1,00	1,50
Formaldehyd	0,27	0,98
Glykolaldehyd	0,04	0,06
Glykol	0,12	0,28
Ameisensäure	0,02	nicht bestimmbar

Die Resultate beider Versuchsreihen illustrieren den Effekt der indirekten (0,01*m*-CH₃OH) und der direkten (25*m*-CH₃OH) VUV-Photolyse des Methanols. Das Verhältnis aus den Ausbeuten von Wasserstoff, Formaldehyd und Glykol bei 0,01*m*-Methanol und reinem Methanol ist sehr unterschiedlich. Dies deutet auf den Verlauf verschiedener Reaktionsmechanismen hin. Im ersten Fall entstehen die angeführten Produkte als eine Folge des Angriffs der Primärprodukte der Wasserphotolyse (H- und OH-Radikale) auf das Methanol [s. Reaktion (1)—(3)]:



$$\Phi(\text{H}, \text{OH}) = 1,02^2$$



$$\text{bei pH} = 7 \quad k_2 = 1,7 \cdot 10^6 \text{M}^{-1}\text{Sek.}^{-1} \quad ^9$$



$$\text{bei pH} = 7 \quad k_3 = 4,7 \cdot 10^8 \text{M}^{-1}\text{Sek.}^{-1} \quad ^{10}$$

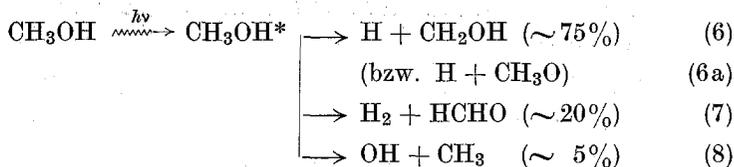
Die entstandenen CH₂OH-Radikale können sich entweder zu Formaldehyd disproportionieren oder zu Glykol dimerisieren:



⁹ J. Rabani, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 868 (1962).

¹⁰ J. K. Thomas, Trans. Faraday Soc. **61**, 702 (1965).

Die Bildung geringer Mengen von Glykolaldehyd und Ameisensäure ist auf die gleichzeitig verlaufenden Sekundärreaktionen zurückzuführen, die bereits früher besprochen worden sind⁸. Bei der Bestrahlung von flüssigem Methanol (25 m) wird das VUV-Licht mit $\lambda = 1236 \text{ \AA}$ in einer sehr dünnen Flüssigkeitsschicht unmittelbar am MgF_2 -Fenster vollständig absorbiert (für Methanoldampf ist bei 1236 \AA $\epsilon = 500 \text{ Atm.}^{-1}\text{cm}^{-1}$)¹¹. Infolgedessen wird in dieser Schicht eine sehr hohe Konzentration von hoch angeregten (bis 10 eV) Methanolmolekülen entstehen. Naturgemäß können diese zur Bildung verschiedener Radikale und somit unterschiedlicher Produkte führen. In der Gasphase dissoziieren die angeregten Methanolmoleküle auf folgende Weise^{12, 13}:



In der Folge wurde gezeigt^{14, 15}, daß bei der Photolyse ($1849/2537 \text{ \AA}$) deuterierter Alkohole (ROD) die Reaktion (6a) zu 88% beteiligt ist.

Die hohen Quantenausbeuten an H_2 und HCHO bei der Photolyse von flüssigem Methanol in unserem Fall (s. Tab. 1) kann man jedoch nicht diesem Mechanismus zuschreiben. Sie lassen sich erklären, wenn man annimmt, daß Reaktion (6a) zu etwa 40% und Reaktion (7) zu etwa 60% verlaufen. Das nach Reaktion (6a) gebildete CH_3O -Radikal reagiert offenbar hauptsächlich mit dem Methanol unter Bildung des CH_2OH -Radikals:



Ferner nehmen wir an, daß der nach Reaktion (7) entstandene Formaldehyd infolge der hohen VUV-Energie (10 eV) sich in einem angeregten Zustand befindet und infolgedessen zu H_2 und CO dissoziiert. Wir haben die Ausbeute an CO nicht bestimmt, doch ist bekannt, daß bei der UV-Bestrahlung ($\lambda = 3130 \text{ \AA}$ und 3660 \AA) von Formaldehyd H_2 und CO gebildet werden¹⁶. Die H- und CHO-Radikale greifen hierauf das Methanol unter Bildung von H_2 , HCHO und CH_2OH -Radikalen an.

¹¹ J. Hagage, P. C. Roberge und C. Vermeil, in: „Preprints of the Intern. Conference on Photochemistry“, S. 28, München, Sept. (1967).

¹² R. P. Porter und W. A. Noyes, Jr., J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2307 (1959).

¹³ J. Hagage, S. Leach und C. Vermeil, J. Chim. phys. **62**, 736 (1965).

¹⁴ C. v. Sonntag und D. Schulte-Frohlinde, Z. Physik. Chem. (N. F.) **55**, 329 (1967).

¹⁵ C. v. Sonntag, Tetrahedron **24**, 117 (1968).

¹⁶ S. H. Foner, E. L. Cochran, V. A. Bowers und C. K. Jen, J. Chem. Physics **32**, 963 (1960).

Die letzteren können nach den bereits besprochenen Reaktionen (4) und (5) zur Bildung von Formaldehyd und Glykol führen.

Abgesehen von den diskutierten Reaktionen könnte in geringerem Ausmaß auch eine Energieübertragung zwischen den angeregten Molekülen erfolgen. Dieser Prozeß wird infolge der relativ sehr hohen Konzen-

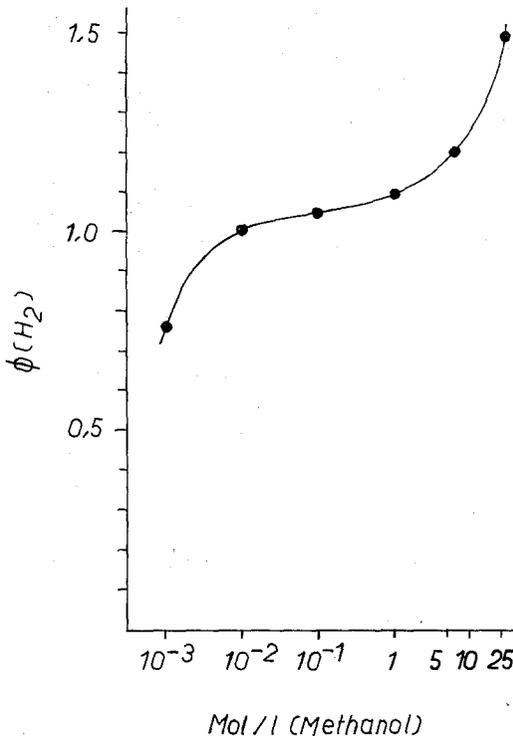
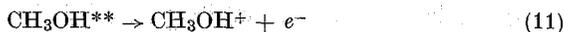


Abb. 3. Quantenausbeute von H_2 in Abhängigkeit von der Methanolkonzentration bei Bestrahlung mit VUV-Licht mit $\lambda = 1236 \text{ \AA}$

tration von angeregten Methanolmolekülen unmittelbar am VUV-Fenster begünstigt. Es kann, wie bei der VUV-Photolyse des Wassers², auch hier angenommen werden, daß die Bildung von „hochangeregten“ ($\text{CH}_3\text{OH}^{**}$) Molekülen möglich ist. Ihre Energie könnte einen Maximalwert bis nahezu 20 eV erreichen und somit das Ionisationspotential des Methanols (10,85 eV) überschritten werden. Außerdem besteht die Möglichkeit, daß ein bereits angeregtes Molekül ein zweites Lichtquant absorbiert (Zwei-Quantenprozeß) und dadurch ebenfalls „hochangeregt“ wird. Als Folge beider Prozesse tritt eine „Selbstionisation“ dieser Moleküle zu CH_3OH^+ und Elektronen auf; die letzteren werden sich unmittelbar danach solvatisieren:



Der $\Phi(e^-_{\text{sol}})$ -Wert konnte bis jetzt nicht bestimmt werden; dagegen ist dieser Wert für die Wasserphotolyse bei 1236 Å mit $0,06 < \Phi(e^-_{\text{aq}}, \text{H}_2\text{O}^*) < 0,12$ ermittelt worden².

Außerdem sei noch erwähnt, daß die entstandenen e^-_{sol} und CH_3OH^+ ebenfalls zur Bildung der angegebenen Produkte (s. Tab. 1) führen können.

Um mehr Information über den Übergang von der indirekten zur direkten VUV-Methanolphotolyse bei 1236 Å zu erhalten, wurde der $\Phi(\text{H}_2)$ -Wert in Abhängigkeit von der Methanolkonzentration in Gegenwart von Argon untersucht. Die Anfangsquantenausbeuten gehen aus Abb. 3 hervor.

Es ist interessant, daß bei 0,001*m*-Methanol die Anzahl der Methanolkoleküle noch nicht ausreicht, um alle H-Atome und OH-Radikale abzufangen. Dies ist auch auf Grund der relativ geringeren k_2 - und k_3 -Werte zu erwarten. In dem Konzentrationsbereich von 0,01 bis 0,10 Mol/l kann das Methanol als guter „Radikalfänger“ für die H- und OH-Radikale wirken. Somit wurde auch die Quantenausbeute der VUV-Wasserphotolyse bei 1236 Å als Mittelwert von 1,0 und 1,05 zu $\Phi(\text{H}, \text{OH}) = 1,025$ bestimmt. Dieser Wert ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den früher² mittels Formiat als Radikalfänger bestimmten $\Phi(\text{H}, \text{OH}) = 1,03 \pm 0,02$.

Danksagung

Frau Prof. Dr. B. Karlik danken wir für das stets fördernde Interesse an dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. H. Nowotny sind wir für wertvolle Diskussionen und Anregungen zu Dank verpflichtet. 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 Oesterreichischen Nationalbank für den Ankauf von Geräten.

Eigentümer: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien. — Herausgeber: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien, und Verein Österreichischer Chemiker, Eschenbachgasse 9, A-1010 Wien. — Verlag: Springer-Verlag, Mölkerbastei 5, A-1011 Wien. — Für den Textteil verantwortlich: Prof. Dr. Friedrich Kufner, Währinger Straße 38, A-1090 Wien. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: Alois Hallwax, Paracelsusgasse 8, A-1030 Wien. — Druck: Adolf Holzhausens Nachfolger, Kandlgasse 19–21, A-1070 Wien