

## Photolyse von Monochloressigsäure bei 253,7 nm in wäßriger Lösung

Von

Michael Neumann-Spallart und Nikola Getoff

Aus dem Institut für Theoretische Chemie und Strahlenchemie der  
Universität Wien, Österreich

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 13. Mai 1975)

### *Photolysis of Monochloroacetic Acid at 253.7 nm in Aqueous Solution*

The photolysis of 0.5 mole/l monochloroacetic acid in aqueous solution at 253.7 nm was studied and as products were determined:  $\text{Cl}^-$  ( $\varnothing = 0.34$ ),  $\text{CH}_2\text{OHCOOH}$  ( $\varnothing = 0.19$ ),  $\text{CO}_2$  ( $\varnothing = 0.12$ ),  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\varnothing = 0.08$ ),  $\text{HCHO}$  ( $\varnothing = 0.004$ ) and  $\text{CH}_4$  ( $\varnothing = 0.001$ ). Based on these results a probable reaction mechanism is discussed to explain the rather complicated process.

### 1. Einleitung

Monochloressigsäure ist bereits unter verschiedenen Aspekten photochemisch<sup>1-6</sup> und strahlenchemisch<sup>7-9</sup> in wäßriger Lösung untersucht worden. Sie dient in der Photochemie unter anderem als geeignetes Aktinometer für UV-Licht mit  $\lambda = 253,7$  nm, da die Bildung von  $\text{Cl}^-$  der UV-Dosis proportional ist. Nach anfänglicher Fehlbestimmung wurde von *Smith et al.*<sup>4</sup> erstmalig die Quantenausbeute der Chloridbildung,  $\varnothing(\text{Cl}^-)$ , genau und in Übereinstimmung mit späteren Arbeiten gemessen. Die Änderung des  $\varnothing(\text{Cl}^-)$ -Wertes in  $\text{O}_2$ -freien im Vergleich zu  $\text{O}_2$ -hältigen  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ -Lösungen wurde erstmals von *Baxter und Johnston*<sup>6</sup> beobachtet. Die bisherigen Arbeiten brachten Meßergebnisse bezüglich Quantenausbeuten von  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , ohne jedoch eine zufriedenstellende Erklärung ihrer Entstehung zu geben. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, den Reaktionsmechanismus bei der Photolyse der Monochloressigsäure zu erklären. Aus diesem Grunde wurde versucht, nach Möglichkeit alle Endprodukte zu erfassen. Darüber hinaus war es auch von praktischer Bedeutung, festzustellen, ob sich dieses System als Aktinometer für andere Wellenlängen, und zwar  $< 250$  nm, eignet. Über das letztere Problem wird getrennt berichtet.

## 2. Experimenteller Teil

### 2.1. Bestrahlungsapparatur und Aktinometrie

Als UV-Quelle diene eine ozonfreie Hg-Niederdrucklampe (Osram HNS 10 W) aus Vycor-Glas, das nur UV-Licht ab  $\lambda > 230$  nm durchläßt. Die verwendete Bestrahlungsapparatur ist früher beschrieben worden<sup>10</sup>. Die Intensität ( $I_0$ ) der Lampe unter den vorliegenden Versuchsbedingungen wurde mittels des Monochloressigsäure-Aktinometers mit 2 Mol/l  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  in Gegenwart von  $\text{O}_2$  bei 30 °C [ $\varnothing(\text{Cl}^-) = 0,36$ ] bestimmt<sup>4</sup>. Unter diesen Bedingungen läßt sich völlige Absorption erreichen (Abb. 1). Es wurde für  $I_0$  (253,7 nm) =  $1,53 \cdot 10^{18}$  Quanten/(ml · min) festgestellt. Die Dunkelreaktion, durch die  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  und Glykolsäure entsteht (Hydrolyse), konnte durch kurze Bestrahlungszeiten (bis zu 3 Stdn.) und geeignete Wahl der Temperatur (30 °C) weitgehend hintangehalten werden.

### 2.2. Herstellung und Bestrahlung der Lösungen

Für die Herstellung der Bestrahlungslösungen diene dreifach destill. Wasser und eine durch mehrmaliges Umkristallisieren aus dreifach destill. Wasser gereinigte  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ . Die Lösungen wurden jeweils frisch bereitet und (wenn nicht anders angegeben) vor der Bestrahlung 1 Stde. mit  $\text{O}_2$ -freiem Argon bei 30 °C gesättigt. Der Argon-Strom passierte zwecks Entfernung von  $\text{O}_2$ -Spuren eine 80 cm lange Waschflasche mit einer Lösung von 20 g Pyrogallol und 60 g KOH in 500 ml Wasser. Während der UV-Bestrahlung blieb die Temp. konstant auf  $(30 \pm 0,2)$  °C. Die Stabilität der UV-Emission wurde durch 15min. Vorwärmen der Lampe außerhalb der Bestrahlungsapparatur gewährleistet.

### 2.3. Absorptionsspektrum von Monochloressigsäure

Zur Aufnahme des Absorptionsspektrums von  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  wurden wäbr. Lösungen verschiedener Konzentration ( $10^{-4}$ – $10^{-2}$  Mol/l) verwendet. Aus dem Absorptionsspektrum ist ersichtlich, daß bei Bestrahlung mit UV-Licht von 253,7 nm (4,9 eV/Quant)  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  zu Beginn des ersten Singletts angeregt wird.

### 2.4. Analyse der durch die Bestrahlung gebildeten Substanzen

#### 2.4.1. Bestimmung von $\text{Cl}^-$

Das gebildete  $\text{Cl}^-$  wurde durch potentiometrische und Leitfähigkeitstiteration bestimmt. Jeweils 5 ml der bestrahlten Lösung wurden mit 0,1M- $\text{AgNO}_3$ -Lösung titriert. Bei der potentiometrischen Titration wurde eine Ag-Bremselektrode in Kombination mit einem hochohmigen Röhrenmillivoltmeter der Fa. Metrohm verwendet. Die gefundenen Chloridkonzentrationen bewegten sich im Bereich von  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  Mol/5 ml. Die Chloridbestimmung nach dieser Methode wies eine Genauigkeit von  $\pm 1\%$  auf.

Leitfähigkeitstiterationen von  $\text{Cl}^-$  unter Verwendung einer speziellen Schaltung zur Kompensation der relativ hohen Grundleitfähigkeit zeigten mit der ersten Methode übereinstimmende Ergebnisse. Die Tatsache,

daß ausschließlich frisch bereitete Lösungen zur Bestrahlung gelangten, machte die Bestimmung eines Leerwertes überflüssig, wie laufende Kontrollen zeigten.

### 2.4.2. Carbonsäuren

Die als Endprodukte entstandenen Carbonsäuren wurden nach zwei Methoden bestimmt:

#### 2.4.2.1. Dünnschichtchromatographie

Grundlage für die dünnschichtchromatographische Bestimmung der durch die Bestrahlung gebildeten Carbonsäuren war die Beobachtung,

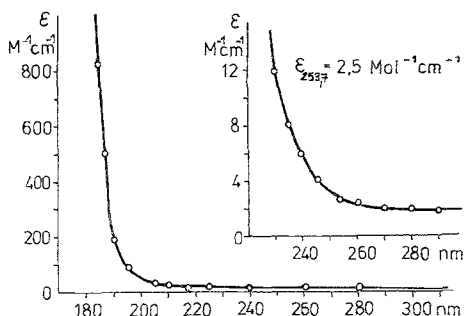


Abb. 1. Absorptionsspektrum von  $CH_2ClCOOH$  in wäßr. Lösung bei  $pH = 1,5$  (Spektralphotometer Zeiss PMQ II)

daß sich Carbonsäuren in Form ihrer Diäthylammoniumsalze bequem mit der Ninhydrinmethode auf Chromatogrammen anzeigen lassen<sup>11</sup>. Folgende Platten gelangten zur Verwendung: MN Polygram CEL 300 (Macherey & Nagel), DC Glasplatten Cellulose (Merck). Laufmittel: *BuOH* gesätt. mit  $H_2O$  bei  $20^\circ C$  + 1% Diäthylamin, Laufzeiten: 3–7 Std., Temp.  $20^\circ C$ . Nach schonender Trocknung (etwa 10 Std. bei Raumtemp.) wurden die Platten mit Ninhydrinreagens (Merck) gleichmäßig besprüht und 1 Stde. bei  $80^\circ C$  im Trockenschrank entwickelt. Zur Identifizierung der gebildeten Produkte dienten Testlösungen von Glykolsäure, Bernsteinsäure, Monochloressigsäure,  $HCl$  und Essigsäure (etwa  $10 \mu g$ /Startpunkt). Wegen der Flüchtigkeit von  $HCl$  und  $CH_3COOH$  wurden die entsprechenden Lösungen zunächst mit  $NH_3$  neutralisiert und dann auf die Platte aufgetragen.

Es wurden folgende  $R_f$ -Werte festgestellt:  $CH_2ClCOOH$ : 0,55,  $CH_3COOH$ : 0,45,  $HCl$ : 0,35,  $CH_2OHCOOH$ : 0,20. Essigsäure konnte von Monochloressigsäure nicht gut getrennt werden; die Identifizierung einer Zone, die sich vom Start bis zur Glykolsäure erstreckt, steht noch aus. Es sei erwähnt, daß durch Reaktion von in den Lösungen enthaltener  $CH_2ClCOOH$  mit  $NH_3$  Glycin entsteht, das als eigener Spot sichtbar wird. Die einzelnen gefärbten Zonen wurden anschließend mit einem Chromatogrammspektralphotometer (Zeiss) bei 580 nm gemessen und unter Zuhilfenahme von Eichkurven ausgewertet.

#### 2.4.2.2. Hochdruckflüssigkeitschromatographie\*

Zur Bestimmung der gebildeten Säuren wurde auch eine Hochdruckflüssigkeitschromatographie-Apparatur (Fa. Hewlett-Packard) verwendet (Säule: Aminex 7 Kationenaustauscher, Elutionsmittel: destill. Wasser, Temp. 22 °C, Betriebsdruck: 90 kp/cm<sup>2</sup>, Fluß: 0,13 ml/min, Anzeige: Leitfähigkeitsdetektor, Monitor (Fa. LDC).

Bei Einspritzung von 3 µl bestrahlter Lösung (Monitor 100 µS Empfindlichkeit, Schreiber 50 mV) wurden vier Peaks sichtbar. Die Zuordnung gelang über Aufnahme von Vergleichschromatogrammen von Standardlösungen der verschiedenen Säuren, Vergleich der Retentionszeiten, Zusatz von Reinsubstanzen zur bestrahlten Probe. Auf diese Weise konnten folgende Säuren eindeutig nachgewiesen werden: HCl, CH<sub>2</sub>ClCOOH, CH<sub>2</sub>OHCOOH und CH<sub>3</sub>COOH. Außerdem wurden noch zwei Säuren festgestellt, die noch nicht identifiziert wurden. Die Retentionszeiten und ihr Verhältnis zueinander hingen von der Konzentration der Säuren in der Mischung ab. Die Ausbeute an Essigsäure wurde bestimmt. Es wurde auch versucht, die gebildeten Produkte nach einer flüssigkeitschromatographischen Methode<sup>12</sup> zu bestimmen, doch konnte auf diese Weise CH<sub>2</sub>ClCOOH von CH<sub>3</sub>COOH nicht getrennt werden.

#### 2.4.2.3. Spektralphotometrische Bestimmung der Glykolsäure

Die spektralphotometrische Bestimmung der Glykolsäure erfolgte nach *Eegrive*<sup>13</sup>. Die Konzentration der bei der Photolyse entstandenen Glykolsäure wurde durch eine Eichkurve bestimmt. Von der so errechneten Konzentration mußte die Konzentration des ebenfalls gebildeten Formaldehyds abgezogen werden, um den wahren Wert zu ermitteln. Die Werte stimmten mit den nach Punkt 2.4.2.1. erhaltenen gut überein.

#### 2.4.3. Gasförmige Produkte

Als gasförmige Produkte konnten CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> nachgewiesen werden. Die CH<sub>4</sub>-Bestimmung erfolgte gaschromatographisch. Die Gase wurden zunächst aus der Lösung mit einer Hochvakuumapparatur abgepumpt, gesammelt und aliquote Anteile zur Analyse verwendet (Perkin-Elmer-Fraktometer 116 E, Molekularsieb 5 Å, 40 °C, Trägergas: Argon, Wärmeleitfähigkeitsdetektor). Das gebildete CO<sub>2</sub> wurde während der Bestrahlung durch einen Argon-Strom in eine Waschflasche mit Ba(OH)<sub>2</sub>-Lösung bekannter Zusammensetzung geleitet und nach Entfernung des BaCO<sub>3</sub> durch Titration der Lösung mit HCl bestimmt.

#### 2.4.4. Formaldehyd

Formaldehyd wurde nach *Nash*<sup>14</sup> bestimmt.

### 3. Ergebnisse

Die Ausbeuten der Hauptprodukte (Cl<sup>-</sup>, Glykolsäure, Essigsäure und CO<sub>2</sub>) wurden als Funktion der UV-Dosis genau untersucht. Die Mittelwerte sind in Abb. 2 dargestellt.

\* Herrn Dr. G. Sontag danken wir für die wertvolle Hilfe bei der Durchführung der Analysen.

Daraus ist ersichtlich, daß  $\text{Cl}^-$  als Hauptprodukt entsteht, offenbar nach mehreren Reaktionsmechanismen. Die Quantenausbeuten ( $\varnothing_A$ ) sämtlicher Produkte sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

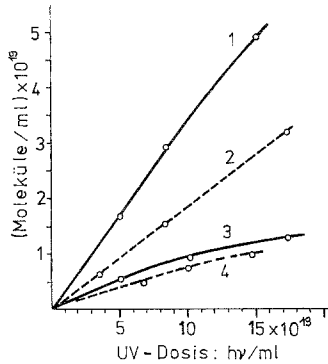


Abb. 2. Bildung von  $\text{Cl}^-$  (1), Glykolsäure (2),  $\text{CO}_2$  (3) und Essigsäure (4) als Funktion der UV-Dosis. Ausgangslösung: 0,5 Mol/l  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ , pH = 1, gesätt. mit Argon (30 °C)

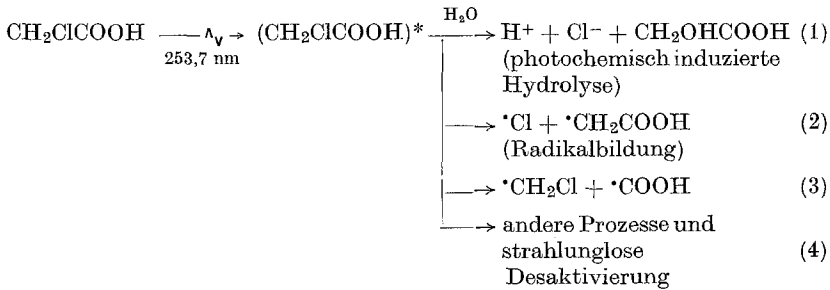
Tabelle 1. Anfangsquantenausbeuten ( $\varnothing_A$ ) der photolytischen Produkte von 0,5 Mol/l  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  in wäßr. Lösung, gesätt. mit Ar; 30 °C

Produkt	$\varnothing_A$
$\text{Cl}^-$ (nicht entlüftete Lösung)	0,36 <sup>4</sup>
$\text{Cl}^-$	0,34
$\text{CH}_2\text{OHCOOH}$	0,19
$\text{CO}_2$	0,12 (bzw. 0,10 bei 26 °C <sup>6</sup> )
$\text{CO}$	0 (bzw. 0,02 bei 26 °C <sup>6</sup> )
$\text{CH}_4$	0,001
$\text{CH}_3\text{Cl}$	0,02 bei 26 °C <sup>6</sup>
$\text{CH}_3\text{COOH}$	0,08
$\text{HCHO}$	0,004

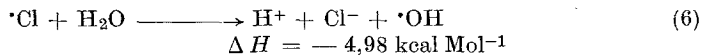
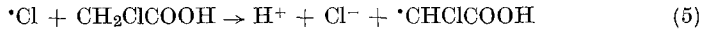
#### 4. Diskussion

Bekanntlich ist Monochloressigsäure in wäßriger Lösung thermisch nicht sehr stabil. Beim Erhitzen findet Hydrolyse zu  $\text{HCl}$  und Glykolsäure statt. Die gleiche Reaktion wird in geringem Maße sogar bei Zimmertemperatur beobachtet<sup>4</sup>. Es ist daher anzunehmen, daß bei der Bestrahlung von Monochloressigsäure mit UV-Licht von  $\lambda = 253,7$  nm (das entspricht 4,89 eV/Quant bzw. 112,6 kcal/Mol) bei einem Extinktionskoeffizienten ( $\varepsilon$ ) von 2,5 l Mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> die eingestrahlte Energie einer-

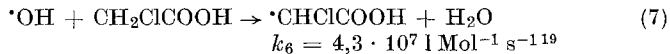
seits für die Einleitung einer photochemischen Hydrolyse, andererseits zum Auftreten einiger anderer Primärprozesse ausreicht:



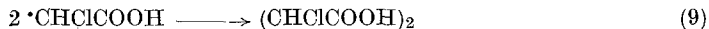
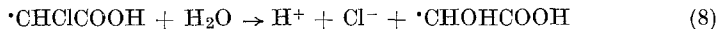
Es scheint, daß die photochemisch induzierte Hydrolyse als Hauptreaktion anzusehen ist. Dafür spricht auch, daß Monochloressigsäure einer thermischen Hydrolyse unterliegt, die ebenfalls zu  $\text{Cl}^-$  und Glykolsäure führt. Glykolsäure wird jedoch nur zu 56% des gefundenen Chlorids gebildet. Für die Bildung der restlichen 44%  $\text{Cl}^-$  scheinen folgende Reaktionen verantwortlich zu sein:



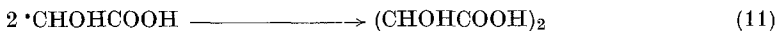
Für die Wahrscheinlichkeit der Reaktion (6) spricht auch die angegebene Reaktionsenthalpie. Die so entstandenen  $\cdot\text{OH}$ -Radikale greifen die Ausgangssubstanz an:



Das  $\cdot\text{CHClCOOH}$ -Radikal könnte entweder hydrolysieren<sup>8</sup> oder aber unter Bildung von Dichlorbernsteinsäure dimerisieren<sup>9</sup>:



Dichlorbernsteinsäure konnte aus analytisch-technischen Gründen zur Zeit noch nicht nachgewiesen werden. Mögliche Folgereaktionen des  $\cdot\text{CHOHCOOH}$ -Radikals sind:



Die Bildung von Weinsäure ist nicht bestätigt, jedoch sei erwähnt, daß bei der Hochdruckflüssigkeitschromatographie außer  $\text{HCl}$ , Glykolsäure und Essigsäure noch zwei weitere Substanzen festgestellt wurden, die noch nicht identifiziert sind. Der Ablauf der Reaktionen (8), (9), (10)

und (11) ist wahrscheinlich und trägt zu der Erklärung des Unterschiedes der  $\varnothing$ -Werte von  $\text{Cl}^-$  und Glykolsäure ( $\varnothing = 0,15$ ) bei.

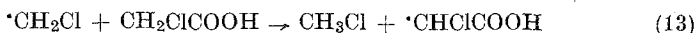
Das  $\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$ -Radikal, das gemäß Reaktion (2) postuliert wurde, konnte zwar blitzphotolytisch (auf Grund von kurzer Lebensdauer, geringem Extinktionskoeffizienten und geringer Konzentration des Radikals) von uns noch nicht nachgewiesen werden, die Entstehung von Essigsäure setzt seine Existenz jedoch voraus:



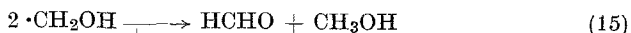
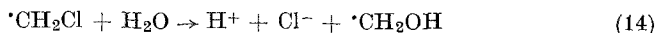
Reaktion (12) scheint durch den großen Überschuß an Monochloressigsäure und die geringe Radikalkonzentration gegenüber einem Dimerisierungsprozeß vorzugsweise zu verlaufen.

Die oben angeführte Differenz:  $\varnothing(\text{Cl}^-) - \varnothing(\text{CH}_2\text{OHCOOH}) = 0,15$  wird allerdings von der entstandenen Essigsäure nur zum Teil gedeckt. Der Rest von  $0,15 - \varnothing(\text{Essigsäure}) = 0,07$  würde dem Radikal  $\cdot\text{CHOHCOOH}$  entsprechen<sup>8</sup>. Dieses kann, wie bereits angeführt, durch Reaktionen (10) und (11) verbraucht werden. Etwaige Reaktionen des  $\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$ -Radikals mit Wasser oder mit  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen finden nicht statt, da aus Radiolyseversuchen an Essigsäure<sup>9</sup> eindeutig hervorgeht, daß keine Glykolsäure aus dem  $\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$ -Radikal in  $\text{O}_2$ -freien Lösungen gebildet wird.

Das nach Reaktion (2) entstandene  $\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ -Radikal könnte prinzipiell an verschiedenen Prozessen beteiligt sein. Als Produkt wurde bis jetzt nur  $\text{CH}_3\text{Cl}$  festgestellt,  $\varnothing = 0,02$ <sup>6</sup>. Daher gilt:



Eine weitere Reaktionsmöglichkeit des Radikals ist die Hydrolyse, die in der Folge auch zur  $\text{HCHO}$ -Bildung führt.

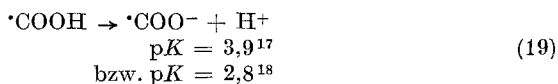


Es ist bekannt, daß in saurem Medium Radikale von diesem Typus zur Aldehydbildung führen<sup>15</sup>. Dies erklärt auch die Entstehung des in geringer Menge nachgewiesenen Formaldehyds. Darüber hinaus wurden keine Dimerisations- bzw. andere Folgeprodukte von  $\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\cdot\text{CHClCOOH}$ , und Kreuzungsprodukte dieser Radikale sowie Produkte aus Reaktionen des  $\cdot\text{OH}$ -Radikals mit diesen Radikalen gefunden.

Die Bildung von  $\text{CO}_2$  läßt sich wie folgt erklären:



Oxalsäure konnte nicht nachgewiesen werden, da ihre Entstehung erst bei höheren pH-Werten an Bedeutung gewinnt<sup>16</sup>. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen (pH = 1,5) liegt das Gleichgewicht (19) auf der linken Seite, so daß vorzugsweise Reaktion (17) verläuft.



In Beachtung von Reaktion (3) und der Folgereaktionen (13, 14, 17) sollten  $\text{CH}_3\text{Cl}$  und  $\text{CO}_2$  in vergleichbarer Ausbeute entstehen. *Baxter* und *Johnston*<sup>6</sup> fanden jedoch  $\varnothing(\text{CH}_3\text{Cl}) = 0,02$  und  $\varnothing(\text{CO}_2) = 0,10$ . Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde  $\varnothing(\text{CO}_2) = 0,12$  bestimmt (Tab. 1). Es ist denkbar, daß  $\text{CH}_3\text{Cl}$  auf Grund von analytischen Schwierigkeiten nicht quantitativ erfaßt worden ist<sup>6</sup>. Zur Bestätigung des Ablaufs von Reaktion (3) wurden blitzphotolytische Untersuchungen durchgeführt. Dabei konnte eine schwache Absorption bei  $\lambda = 340$  nm beobachtet werden. Sie steigt mit abnehmender Wellenlänge an und wurde daher dem  $\cdot\text{COOH}$ -Radikal zugeschrieben.

Es war von Interesse, auch Bestrahlungen in Gegenwart von  $\text{O}_2$  durchzuführen. Vorläufige Ergebnisse zeigen, daß  $\varnothing(\text{Cl}^-)$  in diesem Fall ansteigt, was auch früher<sup>6</sup> beobachtet wurde. Ein Ansteigen von  $\varnothing(\text{CH}_2\text{OHCOOH})$  konnte ebenfalls beobachtet werden. Nähere Untersuchung dieser Phänomene wird weitere Information über den komplizierten Reaktionsmechanismus bei der UV-Bestrahlung von Monochloroessigsäurelösungen bringen. Darüber wird getrennt berichtet.

### Danksagung

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung wird für die finanzielle Hilfe für die Anschaffung von Geräten besonderer Dank ausgesprochen.

### Literatur

- <sup>1</sup> *E. Rudberg*, Ann. Phys. **24**, 247 (1924).
- <sup>2</sup> *L. Harris* und *J. Kaminsky*, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 1154 (1935).
- <sup>3</sup> *H. W. Cassel*, Z. Phys. Chem. **92**, 113 (1918).
- <sup>4</sup> *R. N. Smith*, *P. A. Leighton* und *G. W. Leighton*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 2299 (1939).
- <sup>5</sup> *L. B. Thomas*, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1879 (1940).
- <sup>6</sup> *F. J. Baxter* und *F. J. Johnston*, Radiation Res. **33**, 303 (1968).
- <sup>7</sup> *F. J. Baxter* und *F. J. Johnston*, Radiation Res. **33**, 311 (1968).
- <sup>8</sup> *P. Neta*, *M. Simic* und *E. Hayon*, J. Phys. Chem. **73**, 4207 (1969).
- <sup>9</sup> *L. J. Josimovic* und *I. Draganic*, Internat. J. Radiat. Phys. Chem. **5**, 505 (1973).
- <sup>10</sup> *N. Getoff*, Österr. Chem. Ztg. **65**, 143 (1964).



- <sup>11</sup> *F. Gütlbauer, N. Getoff und K. Wess, Atompraxis 14, 500 (1968).*
- <sup>12</sup> *G. Harlow und D. H. Morman, Anal. Chem. 36, 2438 (1964).*
- <sup>13</sup> *E. Eegriwe, Z. Anal. Chem. 89, 121 (1932).*
- <sup>14</sup> *T. Nash, Biochem. J. 55, 416 (1953).*
- <sup>15</sup> *N. Getoff und D. Seitner, Z. Phys. Chem. [N. F.] 51, 27 (1966).*
- <sup>16</sup> *N. Getoff, Österr. Chem. Ztg. 65, 149 (1964).*
- <sup>17</sup> *A. Fojtik, G. Czapski und A. Henglein, J. Phys. Chem. 74, 3204 (1970).*
- <sup>18</sup> *F. Gütlbauer und N. Getoff, Z. Phys. Chem. [N. F.] 51, 255 (1966).*
- <sup>19</sup> *G. E. Adams, J. W. Boag, J. Current und B. D. Mihael, in: Pulse Radiolysis (M. Ebert et al., Hrsg.), S. 131. London: Acad. Press. 1965.*

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*o. Univ. Prof. Dr. N. Getoff  
Institut für Theoretische Chemie  
und Strahlenchemie  
Universität Wien  
Währinger Straße 38  
A-1090 Wien  
Österreich*