Reduktion der Kohlensäure in wässriger Lösung unter Einwirkung von UV-Licht*

Von NIKOLA GETOFF

Aus dem Institut für Radiumforschung und Kernphysik der österr. Akademie
der Wissenschaften, Wien

(Z. Naturforsch. 17 b, 87—90 [1962]; eingegangen am 6. Oktober 1961)

Es wurde die Reduktion wässriger Kohlensäure in dem pH -Gebiet von 3 bis 8,7 durch Bestrahlung mit UV-Licht untersucht. Als Reduktionsprodukte der Kohlensäure konnten Kohlenmonoxyd, Aldehyd und Ameisensäure nachgewiesen werden. Dabei wurde die Aldehydbildung als Funktion der Bestrahlungsdauer bei verschiedenen pH -Werten studiert. Es wurden einige Geschwindigkeitskonstanten der Aldehydbildung berechnet, die mit dem Anstieg des pH -Wertes abnehmen. Die Gegenwart von Ferro-Ionen führt zu einer Steigerung der Ausbeute der gebildeten Stoffe. Einige wahrscheinliche Reaktionsmechanismen für die Reduktion der Kohlensäure in wässriger Lösung und die Bildung organischer Substanzen werden angegeben.

Kohlensäure läßt sich in wässriger Lösung sowohl durch Bestrahlung mit 40 MeV-Heliumionen¹ als auch durch ⁶⁰Co- γ -Strahlung^{2, 3, 4} und UV-Licht^{2, 3} reduzieren und in organische Substanzen umwandeln. In der Arbeit von GETOFF, SCHÖLES und WEISS² wurde die Annahme gemacht, daß die durch UV-Licht hervorgerufene Reduktion der in Wasser gelösten Kohlensäure entweder durch Wasserstoffatome, die photochemisch gebildet werden, oder/und durch Elektronenübertragung angeregter Bruchstücke erfolgt. Dabei wurden keine Reaktionsmechanismen angeführt.

Die vorliegende Mitteilung enthält weitere experimentelle Ergebnisse von Untersuchungen über die Umwandlung wässriger Kohlensäure in organische Substanzen unter der Wirkung von UV-Strahlung.

Durchführung

a) Ausgangsstoffe

Für den Ansatz der Lösungen wurde 3—5-fach dest. Wasser ($pH=5,6-5,9$) verwendet. Die Kohlensäure wurde durch Einwirken von entgaster, verdünnter Schwefelsäure (p. A.) auf Natriumcarbonat (p. A.) in einer Hochvakuum-Apparatur hergestellt. Anschließend wurde sie bei tiefer Temperatur mehrere Male fraktioniert, wobei jeweils die ersten und letzten Fraktionen

verworfen wurden. In der so gereinigten, sauerstofffreien Kohlensäure konnten durch massenspektrographische Untersuchungen* keine Verunreinigungen nachgewiesen werden.

Zur Einstellung des pH -Wertes der Lösungen auf 3 wurde Schwefelsäure (p. A.) bzw. auf $pH=6,5$ und 8,7 Natriumcarbonat (p. A.) verwendet. Die wässrigen Lösungen wurden zunächst auf 10^{-3} bis 10^{-4} mm Hg unter Schütteln evakuiert und erst dann mit der hochgereinigten Kohlensäure jeweils bis zu 1 atm gesättigt. Um die Kohlensäure-Lösung auf $pH=4$ einzustellen, wurde das reine mindestens 3-fach dest. Wasser nach Entgasen mit Kohlensäure gesättigt. Für alle Lösungen wurde immer ein frisch dest. Wasser verwendet.

b) Reaktionsgefäß und UV-Filter

Das Bestrahlungsgefäß bestand aus klarem Quarzglas. Es wurden jeweils 100 ml Lösung bestrahlt. Dabei wurde ein Rundkolben (500 ml) ebenfalls aus klarem blasenfreiem Quarz, versehen mit einem Rückflußkühler, vorgeschaltet. Der Kolben wurde entweder mit 3-fach dest. Wasser oder aber mit einer Ni-Co-Lösung (240 g NiSO₄·6 H₂O und 45 g CoSO₄·7 H₂O gelöst in 1 l Wasser) gefüllt. Die Ni-Co-Lösung diente als UV-Filter, das nur für Licht unter 3200 Å durchlässig ist⁵. Bei einer Schichtdicke des Filters von 5 cm werden etwa 50% des Lichtes zwischen 2400 und 3200 Å durchgelassen. Der Kolben fokussierte das Licht auf das Bestrahlungsgefäß und diente zugleich als Hitzeabsorber, so daß die Lösung während der Bestrahlung eine Temperatur von ca. 20 °C hatte.

* Die Untersuchungen wurden am Department of Radiation Chemistry, King's College, Durham University, Newcastle upon Tyne, England (Leiter: Prof. Dr. J. WEISS) im Rahmen eines Stipendiums von der International Atomic Energy Agency im Jahre 1960 durchgeführt.

¹ W. M. GARRISON u. Mitarbb., Science [Washington] **114**, 416 [1951].

² N. GETOFF, G. SCHÖLES u. J. WEISS, Tetrahedron Lett. Nr. 18, 17 [1960].

³ N. GETOFF, IAEA, Internal Report Nr. 5, SC/202/7 vom Juli 1960.

⁴ N. GETOFF, Intern. J. Appl. Radiat. Isotopes, im Druck.

* Für die Durchführung der massenspektrographischen Analysen möchte ich Herrn M. Sc. PATRICK KELLY meinen Dank aussprechen.

⁵ KASHA, J. opt. Soc. America **38**, 929 [1948].

c) UV-Quelle und Aktinometrie

Als UV-Quelle diente eine Niederdruck-Quecksilber-Entladungslampe, mit einer Leistung von ca. 500 Watt. Die Lichtmenge wurde mit Hilfe von 0,5-m. Monochlor-essigsäure, die eine Quantenausbeute von 0,62 besitzt, gemessen. Dabei betrug die Dosis ohne Filter: ca. $5 \cdot 10^{-7}$ E/min/ml bzw. unter Anwendung des Ni-Co-Filters: ca. $1,7 \cdot 10^{-7}$ E/min/Milliliter*.

Chemische Analysen

Bei jeder Versuchsreihe wurden „Blindproben“ als Bezugswerte der entsprechenden Analyse gemessen. Sie wurden auf gleiche Weise wie die zu bestimmenden Lösungen vorbereitet, jedoch nicht bestrahlt.

a) Die Aldehydausbeute. Sie wurde spektrophotometrisch ($\lambda = 430 \text{ m}\mu$) als 2,4-Dinitrophenylhydrazon (DNP-Methode) nach JOHNSON und SCHOLES⁶ bestimmt. Nach dieser Methode werden Form- und Acetaldehyd gemeinsam erfaßt.

b) Ameisensäure. Um die Ameisensäure neben dem Aldehyd zu ermitteln, wurde wie bereits beschrieben, verfahren⁴. Demnach wurde die bestrahlte Lösung (100 ml) zunächst mit 5 ml DNP-Reagenz (0,25 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin gelöst in 100 ml 30-proz. Perchlorsäure) versetzt und der Aldehyd damit gebunden. Hierauf wurde nach 30 Min. die Ameisensäure unter vermindertem Druck am Wasserbad in einer Vorlage mit 10 ml 0,2-n. NaOH überdestilliert. Die erhaltene Natriumformiat-Lösung wurde ebenfalls unter vermindertem Druck am Wasserbad bis auf 5 ml eingengt. Ein aliquoter Teil davon diente dann nach Umwandlung in Aldehyd zur spektrophotometrischen Bestimmung der Ameisensäure ($\lambda = 570 \text{ m}\mu$) nach der Methode von GRANT⁷.

c) Das Wasserstoffperoxyd. Dies wurde nach dem Verfahren von HOCHANADEL⁸, ebenfalls spektrophotometrisch ($\lambda = 353 \text{ m}\mu$) bestimmt.

d) Wasserstoff und Kohlenmonoxyd. Diese Substanzen, die in den bestrahlten Lösungen enthalten waren, wurden durch massenspektrographische Analysen erfaßt.

Diskussion der Ergebnisse

Es wurden Versuche bei verschiedenen p_{H} -Werten, mit und ohne Ni-Co-Filter, sowie unter Anwendung von Ferro-Ionen als Elektronenüberträger durchgeführt. In dem untersuchten p_{H} -Gebiet (von 3 bis 8,7) konnten als Reduktionsprodukte der Kohlen-

säure Kohlenmonoxyd, Aldehyd und Ameisensäure nachgewiesen werden. Es ist interessant, daß sich die Kohlensäure auch in Abwesenheit von Fe^{2+} -Ionen beim $p_{\text{H}} = 4$ bis 8,7 durch das UV-Licht reduzieren läßt.

Bekanntlich ist die Absorption von UV-Licht in gasförmiger Kohlensäure sowie in Wasser sehr gering. Dabei beträgt der Absorptionskoeffizient in CO_2 -Gas bei $1236 \text{ \AA}$ bloß $3,4 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $1470 \text{ \AA}$ 18 cm^{-1} ⁹. Trotzdem konnte MAHAN¹⁰ feststellen, daß die Photolyse der gasförmigen Kohlensäure unter vermindertem Druck (10–35 mm Hg) durch diese zwei Linien zur Bildung von Kohlenmonoxyd, Sauerstoff und Ozon führt. Andererseits wurde von BARRETT und BAXENDALE¹¹ durch Anwendung von Radikalfängern (Methanol und Äthylacetat) die Photolyse des Wassers durch die UV-Strahlung bei $\lambda = 1849 \text{ \AA}$ gezeigt. Demnach wird das Wasser, wie durch eine ionisierende Strahlung in H- und OH-Radikale zersetzt:

wobei eine Quantenausbeute von 0,6 festgestellt wurde. Der dekadische Absorptionskoeffizient dieser Linie ($1849 \text{ \AA}$) in Wasser betrug $1,20 \text{ cm}^{-1}$, während der molare Absorptionskoeffizient von wässriger Methanollösung $12,7 \text{ Mol}^{-1} \text{ l} \cdot \text{cm}^{-1}$ bzw. von Äthylacetat $140 \text{ Mol}^{-1} \text{ l} \cdot \text{cm}^{-1}$ war.

Die bei der Photolyse des Wassers entstandenen Radikale können hierauf zur Bildung von Wasserstoff und Wasserstoffperoxyd führen:

oder aber diese abbauen:

wobei sie die Rolle eines Katalysators spielen. Schließlich wenn kein gelöster Stoff vorhanden ist, werden die Radikale wieder zu Wasser rekombinieren:

* Herrn Dr. M. SMITH danke ich für die aktinometrischen Bestimmungen.

⁶ G. R. A. JOHNSON u. G. SCHOLES, Analyst; J. Soc. Analyt. Chem. **79**, 217 [1954].

⁷ W. M. GRANT, Analyt. Chem. **19**, 206 [1947].

⁸ C. J. HOCHANADEL, J. phys. Chem. **56**, 587 [1952].

⁹ K. WATANABE, M. ZELIKOFF u. E. INN, Air Force, Cambridge Research Centre, Techn. Rep. 52–23.

¹⁰ B. H. MAHAN, J. chem. Physics **33**, (4) 959 [1960].

¹¹ J. BARRETT u. J. H. BAXENDALE, Trans. Faraday Soc. **56**, Nr. 445, 37 [1960].

p_H -Wert	Ni—Co-Filter	Bestrahlungs- dauer [Min.]	H-Ausbeute [Moleküle/ml] · 10 ¹⁵		H-Abnahme [Moleküle/ml] · 10 ¹⁵
			ohne CO ₂	mit CO ₂	
3,0 (10 ⁻³ -m. FeSO ₄)	ohne	60	20,4	12,8	7,6 (1,6-fach)
3,0 (10 ⁻² -m. FeSO ₄)	mit	30	6,5	0,3	6,2 (22-fach)
4,0 (ohne Sulfat)	ohne	60	1,5	0,72	0,78 (ca. 2-fach)

Tab. I. Vergleich der Ausbeuten von Wasserstoff bei UV-Bestrahlung von CO₂-freien und CO₂-haltigen Lösungen.

Die Tatsache, daß bei der Photolyse des Wassers freie Radikale gebildet werden, läßt es als möglich erscheinen, daß die Kohlensäure auch in wässriger Lösung reduziert werden kann. Der genaue Mechanismus dieses Prozesses ist noch nicht bekannt, jedoch scheint es, daß als Primärprodukt Kohlenmonoxyd und hierauf das HCO-Radikal gebildet wird. Dabei dürften die H-Atome maßgebend beteiligt sein. Dafür würde sprechen, daß die Wasserstoffausbeute, erhalten bei der UV-Bestrahlung von evakuiertem (10⁻³ bis 10⁻⁴ mm Hg) reinem Wasser in Anwesenheit von Kohlensäure vermindert wird (s. Tab. 1). Bei Anwendung von 10⁻²-m. FeSO₄-Lösung wurde sogar eine 22-fache Abnahme des Wasserstoffes festgestellt. Außerdem konnte in den bestrahlten CO₂-Lösungen auch Kohlenmonoxyd nachgewiesen werden. In Tab. 2 sind 2 Beispiele dafür angegeben.

p_H -Wert	CO ₂ -Lösung enthält	Ni-Co-Filter	Dauer der Bestrahlung [Min.]	CO-Aus- beute [Mole- küle/ml] · 10 ¹⁴
3,0	10 ⁻² -m. FeSO ₄	mit	30	2,7
4,0	ohne Sulfat	ohne	60	3,5

Tab. 2. Ausbeuten von Kohlenmonoxyd bei der CO₂-Reduktion in wässriger Lösung mittels UV-Licht.

Für die Reduktion der Kohlensäure in wässriger Lösung wird auf Grund der erhaltenen Ergebnisse folgender Mechanismus als wahrscheinlich angenommen:

In Anwesenheit von Ferro-Ionen wird nach HAYON und WEISS¹² angenommen, daß folgende Primärprozesse verlaufen, die zur zusätzlichen Bildung von H-Atomen führen:

Dabei kann das angeregte (Fe³⁺·H₂O[−])-Ion mit einem Wasserstoffion reagieren, wobei ebenfalls ein H-Atom entsteht:

Auf diese Weise läßt sich die erhöhte Wasserstoffausbeute in Anwesenheit von Ferro-Ionen erklären (s. Tab. 1).

Die Versuchsergebnisse lassen folgenden Mechanismus der Reduktion der Kohlensäure in Gegenwart von Ferro-Ionen als wahrscheinlich erscheinen:

Das gebildete HCO-Radikal führt dann, wie oben angegeben, zur Bildung von Aldehyd und Ameisensäure.

Gleichzeitig mit dem Verlauf der obigen Reaktionen kann auch das gelöste Elektron (e[−]·aq) entstehen:

¹² E. HAYON u. J. WEISS, J. chem. Soc. [London] **1960**, 3866.

das, wie bereits gezeigt^{2, 4, 13, 14}, auf die Kohlensäure reduzierend wirken kann:

Darüber hinaus scheint, daß die Reduktion der Kohlensäure in alkalischem Medium ausschließlich von den gelösten Elektronen oder/und durch die OH-Radikale hervorgerufen wird⁴.

Die Abhängigkeit der Aldehydausbeute von der Bestrahlungsdauer sowie von dem p_H -Wert ist in Abb. 1 gezeigt. Dabei geht die Ausbeute des Alde-

Abb. 1. Aldehydausbeute als Funktion der Bestrahlungsdauer mit UV-Licht bei verschiedenen p_H -Werten. A— $p_H=3$, ohne Filter; 10^{-2} -m. $FeSO_4$; B— $p_H=3$, ohne Filter, 10^{-3} -m. $FeSO_4$; C— $p_H=3$, mit Filter, 10^{-3} -m. $FeSO_4$; D— $p_H=4$, mit Filter; E— $p_H=6,5$, ohne Filter; F— $p_H=8,7$, mit Filter.

hyds bei $p_H=3$ durch ein Maximum, während sie bei $p_H=4$ bis 8,7 einem Sättigungswert zustrebt. Die Aldehydbildung verläuft nach dem Typus einer Re-

p_H -Wert	CO ₂ -Lösung enthält	Ni-Co-Filter	Geschwindigkeitskonstante k · [10 ⁻³ · sec ⁻¹]
3,0	10 ⁻² -m. $FeSO_4$	ohne	1,92
3,0	10 ⁻³ -m. $FeSO_4$	ohne	1,83
3,0	10 ⁻³ -m. $FeSO_4$	mit	1,15
4,0	ohne Sulfat	mit	1,05
6,5	ohne Sulfat	ohne	0,83
8,7	ohne Sulfat	mit	0,68

Tab. 3. Geschwindigkeitskonstanten der Aldehydbildung aus wässriger Kohlensäure durch UV-Bestrahlung.

aktion erster Ordnung. Die berechneten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 3 angeführt. Daraus ist ersichtlich, daß die Aldehydbildung mit steigendem p_H -Wert langsamer wird.

Aus der Abb. 1 ist ferner zu entnehmen, daß in Anwesenheit von Ferro-Ionen die Ausbeute rapid ansteigt. Die Rolle der Fe^{2+} -Konzentration ist durch die Kurven A und B illustriert. Ein gewisser Einfluß ist auch dem Ni-Co-Filter sowohl auf die Ausbeute als auch auf die Geschwindigkeitskonstanten des Aldehyds zuzuschreiben (s. Kurve C). Derselbe Effekt ist auch bei der Ausbeute von Ameisensäure zu beobachten (s. Tab. 4).

p_H -Wert	C-Lösung O ₂ enthält	Ni-Co-Filter	Ameisensäure [Moleküle/ml] · 10 ¹⁵
3,0	10 ⁻² -m. $FeSO_4$	ohne	1,26
3,0	10 ⁻² -m. $FeSO_4$	mit	0,48

Tab. 4. Bildung der Ameisensäure bei der Reduktion von Kohlensäure in wässriger Lösung mittels UV-Licht (Dauer der Bestrahlung: 45 Min.).

Erwähnenswert ist noch, daß bei dem Reduktionsprozeß der Kohlensäure in wässriger Lösung mittels UV-Licht auch Wasserstoffperoxyd gebildet wird (s. Tab. 5). Dies kann als ein Produkt der OH-Radikale betrachtet werden:

p_H -Wert	Ni-Co-Filter	H ₂ O ₂ -Ausbeute [Moleküle/ml] · 10 ¹⁴
4,0	mit	0,62
6,5	ohne	0,42
8,7	mit	0,90

Tab. 5. Bildung von Wasserstoffperoxyd bei der UV-Bestrahlung von Kohlensäure in wässriger Lösung (Dauer der Bestrahlung: 30 Min.).

Für die Erteilung eines Stipendiums möchte ich der International Atomic Energy Agency bestens danken. Ferner gebührt Herrn Prof. Dr. J. WEISS für die Erlaubnis, an seinem Institut zu arbeiten, und Herrn Dr. G. SCHOLES für anregende Diskussionen herzlichster Dank.

Für das Interesse an der Fortsetzung vorliegender Untersuchungen möchte ich Frau Prof. Dr. B. KARLIK meinen Dank aussprechen.

¹³ J. T. ALLAN u. G. SCHOLES, Nature [London] **187**, 218 [1960].

¹⁴ J. T. ALLAN, N. GETOFF u. a., J. Inorgan. and Nucl. Chem. **19**, 204 [1961].