

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Achte völlig neu bearbeitete Auflage

KOHLENSTOFF

Teil C 4

Verbindungen

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Achte völlig neu bearbeitete Auflage

KOHLENSTOFF

Teil C 4

Ausgewählte C-H-O-Radikale · HCOOH · CH₃COOH · H₂C₂O₄

Mit 36 Figuren

HAUPTREDAKTEUR
DIESER LIEFERUNG

Krista v. Baczko

REDAKTEURE DIESER LIEFERUNG

Krista v. Baczko, Anna Bohne, Karl-Christian Buschbeck, Gerhard Kirschstein, Dieter Koschel

WISSENSCHAFTLICHE MITARBEITER

Krista v. Baczko, Inge Flachsbart, Gerhard Kirschstein, P. Koch, Hilde List, Peter Merlet, Frithjof Pleßmann, Dietrich Schneider, Joachim Wagner

System-Nummer ~~104~~



Springer-Verlag
Berlin · Heidelberg · New York 1975

ENGLISCHE FASSUNG DER STICHWÖRTER NEBEN DEM TEXT:
H. J. KANDINER, SUMMIT, N. J.

Die Literatur ist bis 1972 vollständig ausgewertet,
in zahlreichen Fällen bis 1974

Die vierte bis siebente Auflage dieses Werkes erschien im Verlag von
Carl Winter's Universitätsbuchhandlung in Heidelberg

Library of Congress Catalog Card Number: Agr 25-1383

ISBN 3-540-93283-6 Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York
ISBN 0-387-93283-6 Springer-Verlag, New York · Heidelberg · Berlin

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. im Gmelin-Handbuch berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdruckes, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwendung, vorbehalten.

Printed in Germany.—All rights reserved. No part of this book may be reproduced in any form—by photoprint, microfilm, or any other means—without written permission from the publishers.

© by Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg 1975

Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH, Wiesbaden

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Achte völlig neu bearbeitete Auflage

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

BEGRÜNDET VON

Leopold Gmelin

Achte völlig neu bearbeitete Auflage

ACHTE AUFLAGE

begonnen im Auftrage der Deutschen Chemischen Gesellschaft

von R. J. Meyer

E. H. E. Pietsch und A. Kotowski

fortgeführt von

Margot Becke-Goehring und Karl-Christian Buschbeck

HERAUSGEGEBEN VOM

Gmelin-Institut

für Anorganische Chemie und Grenzgebiete der

Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften



Springer-Verlag
Berlin · Heidelberg · New York 1975

**Gmelin-Institut für Anorganische Chemie und Grenzgebiete der Max-Planck-Gesellschaft
zur Förderung der Wissenschaften**

KURATORIUM

Dr. J. Schaafhausen, Vorsitzender, Dr. G. Breil, Prof. Dr. R. Brill, Prof. Dr. G. Fritz, Prof. Dr. E. Gebhardt, Prof. Dr. W. Gentner, Prof. Dr. O. Glemser, Prof. Dr. O. Haxel, Prof. Dr. H. Hellmann, Prof. Dr. R. Hoppe, Stadtkämmerer H. Lingnau, Prof. Dr. R. Lüst, Prof. Dr. H. Schäfer

DIREKTOR

PROF. DR. MARGOT BECKE

LEITENDE MITARBEITER

Dr. K.-C. Buschbeck, Dr. W. Lippert, W. Busch

HAUPTREDAKTEURE

Dr. K. v. Baczko, Dr. H. Bergmann, Dr. H. Bitterer, Dr. R. Keim, Dipl.-Ing. G. Kirschstein, Dr. E. Koch, Dipl.-Phys. D. Koschel, Dr. I. Kubach, Dr. H.-K. Kugler, Dr. E. Schleitzer, Dr. A. Slawisch, Dr. K. Swars

MITARBEITER

Dipl.-Chem. V. Amerl, Z. Amerl, J. Bäcker, D. Barthel, I. Baumhauer, R. Becker, Dr. K. Becker, Dr. L. Berg, Dipl.-Chem. E. Best, Dipl.-Phys. E. Bienemann, Dr. A. Böhne, M. Brandes, N. Bremer, E. Brettschneider, E. Cloos, Dipl.-Phys. G. Czack, I. Deim, L. Demmel, Dipl.-Chem. H. Demmer, I. Dölz, R. Dombrowsky, Dipl.-Chem. A. Drechsler, Dipl.-Chem. M. Drößmar, M. Engels, V.-F. Fabrizek, I. Fischer, Dr. I. Flachsbar, J. Fussel, Dipl.-Ing. N. Gagel, Dipl.-Chem. H. Gedschold, G. Grabowski, Dipl.-Phys. D. Gras, Dr. V. Haase, E. Hamm, H. Hartwig, B. Heibel, Dipl.-Min. H. Hein, G. Heinrich-Sterzel, H. W. Herold, U. Hettwer, Dr. I. Hinz, Dr. W. Hoffmann, Dipl.-Chem. K. Holzapfel, Dr. L. Iwan, Dipl.-Ing. A. Junker, Dr. W. Kästner, Dipl.-Chem. W. Karl, H.-G. Karrenberg, Dr. H. Katscher, Dipl.-Phys. H. Keller-Rudek, H. Klein, H. Koch, Dipl.-Chem. K. Koeber, H. Köppe, Dipl.-Chem. H. Köttelwesch, R. Kolb, E. Kränz, L. Krause, Dipl.-Chem. I. Kreuzbichler, Dr. U. Krüerke, Dr. P. Kuhn, Dr. I. Leitner, M.-L. Lenz, Dr. A. Leonard, Dipl.-Chem. H. List, E. Meinhard, Dr. P. Merlet, K. Meyer, M. Michel, Dr. A. Mirtsching, I. Mix, A. Moulik, M. Sc., K. Nöring, C. Pielenz, E. Preißer, I. Rangnow, Dr. K. Rehfeld, Dipl.-Phys. H.-J. Richter-Ditten, Dipl.-Chem. H. Rieger, E. Rudolph, G. Rudolph, Dipl.-Chem. S. Ruprecht, F. Schlageter, Dipl.-Chem. D. Schneider, Dr. F. Schröder, Dipl.-Min. P. Schubert, Dipl.-Ing. H. Somer, E. Sommer, Dr. P. Stieß, Prof. Dr. W. Stumpf, M. Teichmann, Dr. W. Töpfer, Dr. B. v. Tschirschnitz-Geibler, Dipl.-Ing. H. Vanecek, Dipl.-Chem. P. Velič, Dipl.-Ing. U. Vetter, Dipl.-Phys. J. Wagner, Dr. R. Warncke, Dipl.-Chem. S. Waschk, Dr. G. Weinberger, Dr. H. Wendt, H. Wiegand, Dipl.-Ing. I. v. Wilucki, I. Winkler, K. Wolff, Dr. A. Zelle, U. Ziegler, G. Zosel

FREIE MITARBEITER

Dr. G. Hantke, Dr. H. Lehl, Dr.-Ing. M. Lehl, Dipl.-Berging. W. Müller, Dipl.-Ing. K. Riesche, Dr. L. Roth, Dr. K. Rumpf, Prof. Dr. W. Schröder, Dr. U. Trobisch

AUSWARTIGES WISSENSCHAFTLICHES MITGLIED Prof. Dr. E. Pietsch

Inhaltsverzeichnis

(Table of Contents see page V)

	Seite		Seite
1 Die Radikale CH_3O und CH_2O^-	1	3.2 Bildungsenthalpie	31
1.1 Auftreten, Bildung	1	3.3 Molekül	32
1.2 Bildungsenthalpie	4	3.4 Spektren	33
1.3 Molekül	5	3.4.1 Elektronenspinresonanz	33
1.4 Spektren	7	3.4.2 IR-Absorption	34
1.4.1 Elektronenspinresonanz	7	3.4.3 Spektrum im Sichtbaren und im UV	35
1.4.2 Kernmagnetische Resonanz	9	3.5 Thermodynamische Funktionen	36
1.4.3 Spektrum im Sichtbaren und im UV	9	3.6 Elektrochemisches Verhalten	36
1.5 Thermodynamische Funktionen	10	3.7 Chemisches Verhalten	36
1.6 Chemisches Verhalten	11	3.7.1 Elektrolytische Dissoziation	36
1.6.1 Halbstufenpotentiale	11	3.7.2 Photodissoziation	37
1.6.2 Elektrolytische Dissoziation	11	3.7.3 Reaktionen in wäßriger Lösung	37
1.6.3 Photolyse	11	3.7.4 Reaktionen in Matrizen	38
1.6.4 Reaktionen von CH_2OH	11	4 Die Radikale HOCO_2 und CO_3^-	39
Mit CH_2OH	11	4.1 Auftreten, Bildung	39
Mit H und CO_2^-	12	4.2 Molekül	41
Mit Sauerstoff und Tetranitromethan	12	4.3 Spektren	43
Mit p-Nitrosodimethylanilin	12	4.3.1 Elektronenspinresonanz	43
H-Abspaltung	12	4.3.2 IR-Absorption	44
Protonenabspaltung	12	4.3.3 Absorption im Sichtbaren	44
Elektronentransferreaktionen	12	4.4 Chemisches Verhalten	45
1.6.5 Reaktionen von H_3CO	13	4.4.1 Elektrolytische Dissoziation	45
Mit H_3CO	13	4.4.2 Photodissoziation	46
Mit CH_3	13	4.4.3 Reaktionen	46
Mit NO und NO_2	14	5 Ameisensäure und Formiat-Ion	48
H-Abspaltung	15	Vorbemerkung	48
2 Die Radikale HCO und HCO^+	16	5.1 Darstellung	48
2.1 HCO	16	5.1.1 Entwässerung handelsüblicher	
2.1.1 Auftreten, Bildung	16	Ameisensäure	48
2.1.2 Bildungsenthalpie	16	5.1.2 Reinheitsprüfung, Aufbewahrung	49
2.1.3 Molekül	17	5.1.3 Einkristalle	50
Elektronenkonfiguration, Spindichten,		5.1.4 D- oder T-haltige Ameisensäuren	50
Termenergien	17	5.1.5 Mit ^{14}C markierte Ameisensäure	51
Dipolmoment	18	5.1.6 Thermodynamische Daten der	
Rotationskonstanten, Strukturparameter	18	Bildung	52
Molekülschwingungen, Kraftkonstanten	20	5.2 Moleküle	53
Ionisierungsenergie, Elektronenaffinität	21	5.2.1 Das monomere Molekül	53
Bindungsdissoziationsenergie	22	Wellenfunktionen, Elektronen-	
2.1.4 Spektren	22	konfiguration	53
Elektronenspinresonanz	22	Bindung	54
Mikrowellenspektrum, Spin-Rotations-		Molekülstruktur, Rotationskonstanten	55
kopplung	24	Dipolmoment, Polarisierbarkeit	57
IR-Absorption	25	Quadrupolmoment	57
Elektronenspektrum	25	Schwingungen, Kraftkonstanten	58
2.1.5 Thermodynamische Funktionen	26	Protonenaffinität	60
2.1.6 Chemisches Verhalten	26	Ionisierung, Elektronenanlagerung	60
2.2 HCO^+	27	Dissoziation	61
3 Die Radikale CHO_2 und CO_2^-	29	5.2.2 Molekülassoziate	61
3.1 Auftreten, Bildung	29	Elektronenorbitale, Gesamtenergie	61
		Struktur	62

	Seite		Seite
Schwingungen. Kraftkonstanten	62	Photolyse	96
Dipolmoment	63	Radiolyse	96
5.2.3 Das Formiat-Ion HCO_2^-	63	5.5 Das System $\text{HCOOH}-\text{H}_2\text{O}$	97
Wellenfunktion. Ladungsverteilung	63	5.5.1 Erstarrungsgleichgewichte	97
Struktur	64	5.5.2 Verdampfungsgleichgewichte	98
Schwingungen. Kraftkonstanten	64	5.5.3 Lösungs- und Verdünnungsenthalpie	101
Inkrement	65	5.6 Dampfgemisch Ameisensäure-	
5.3 Spektren	65	Wasser	103
5.3.1 Rotationsspektrum	65	5.7 Wäßrige Lösung	103
5.3.2 Schwingungsspektren der neutralen		5.7.1 Konstitution	103
Moleküle	68	Assoziation und Hydratbildung	103
In der Gasphase und in Matrixgittern	68	Elektrolytische Dissoziation	105
Monomere Moleküle	68	Dissoziationsgrad	105
Dimere Moleküle	69	Dissoziationskonstante	105
In Lösungen	70	Volumenänderung	107
In flüssiger Ameisensäure	71	Kinetik	107
In fester Ameisensäure	72	Thermodynamische Daten	107
5.3.3 Schwingungsspektrum des Formiat-		Aktivität	108
Ions	73	5.7.2 Physikalische Eigenschaften	108
5.3.4 Elektronenspektrum	75	Mechanische und thermische	
5.3.5 Photoelektronenspektrum	76	Eigenschaften	108
5.4 Wasserfreie Ameisensäure	77	Dichte. Partielles spezifisches	
5.4.1 Struktur und Assoziation	77	Volumen. Scheinbares Molvolumen	108
Feste Phase. Kristallographische		Kompressibilität. Ultraschall-	
Eigenschaften	77	geschwindigkeit	110
Konstitution der flüssigen Phase	79	Ultraschallabsorption	110
Konstitution der Gasphase	80	Oberflächenspannung	112
5.4.2 Mechanische und thermische Eigen-		Viskosität	112
schaften	83	Diffusion	113
Zustandsgleichung	83	Verdampfungsenthalpie	113
Dichte. Molvolumen. Thermische Aus-		Spezifische Wärmekapazität. Schein-	
dehnung	84	bare und partielle Molwärme	113
Kompressibilität. Ultraschallausbreitung	85	Enthalpie. Entropie	114
Oberflächenspannung. Parachor	86	Wärmeleitfähigkeit	115
Viskosität. Rheochor	86	Optische Eigenschaften	115
Schmelzpunkt	88	Elektrische Eigenschaften	116
Schmelzenthalpie. Schmelzentropie	88	Magnetische Eigenschaften	117
Siedepunkt	88	5.7.3 Chemisches Verhalten	117
Dampfdruck. Kritische Daten	89	Thermolyse	117
Verdampfungsenthalpie. Verdampfungs-		Photolyse	118
entropie	89	Radiolyse	118
Thermodynamische Funktionen	90	5.8 Komplexchemisches Verhalten	
Wärmeleitfähigkeit	91	des Formiat-Ions	119
5.4.3 Magnetische und elektrische Eigen-		6 Essigsäure und Acetat-Ion	121
schaften	92	Vorbemerkung	121
Magnetische Suszeptibilität	92	6.1 Darstellung	121
Dielektrizitätskonstante	92	6.1.1 Reinigung handelsüblicher Essigsäure	121
Spezifische Leitfähigkeit	93	Beseitigung organischer Ver-	
5.4.4 Optische Eigenschaften	94	unreinigungen	121
Brechungsindex. Molrefraktion	94	Entwässern	122
Magnetische Doppelbrechung	94	Destillation	122
Magnetische Drehung der Polarisations-		Fraktionierte Kristallisation	122
ebene	94	6.1.2 Einkristalle	123
5.4.5 Chemisches Verhalten	95	6.1.3 D- oder T-haltige Essigsäuren	123
Thermolyse	95		

	Seite		Seite
6.1.4 ^{18}O -haltige Essigsäuren	125	Dampfdruck, Siedepunkt, Verdampfungsenthalpie	153
6.1.5 Mit C-Isotopen markierte Essigsäuren	125	Kritische Konstanten	155
6.1.6 Thermodynamische Daten der Bildung	127	Thermodynamische Funktionen	155
6.2 Moleküle	128	Feste und flüssige Essigsäure	155
6.2.1 Das monomere Molekül	128	Essigsäuredampf	156
Bindung	128	Wärmeleitfähigkeit	157
Molekülstruktur, Rotationskonstanten	129	6.4.3 Magnetische und elektrische Eigenschaften	157
Dipolmoment	130	Magnetische Suszeptibilität	157
Schwingungen, Kraftkonstanten	130	Dielektrizitätskonstante	158
Ionisierung, Dissoziation	131	Spezifische Leitfähigkeit	159
Protonenaffinität	132	6.4.4 Optische Eigenschaften	159
6.2.2 Das dimere Molekül	132	Brechungsindex, Molrefraktion	159
6.2.3 Das Acetat-Ion CH_3CO_2^-	133	Elektrische Doppelbrechung	160
Spinkopplung	133	Magnetische Doppelbrechung	160
Struktur	133	Magnetische Drehung der Polarisations-ebene	160
Schwingungen, Kraftkonstanten	133	6.4.5 Chemisches Verhalten	161
Elektronenaffinität	134	Thermolyse	161
Ionenssuszeptibilität	134	Photolyse	162
6.3 Spektren	135	Radiolyse	163
6.3.1 Rotationsspektrum	135	6.5 Das System $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$	165
6.3.2 Schwingungsspektren der neutralen Moleküle	135	6.5.1 Erstarrungsgleichgewichte	165
In der Gasphase und in Matrixgittern	135	6.5.2 Verdampfungsgleichgewichte	165
In wäßriger Lösung	136	Bei konstanter Temperatur	166
In nichtwäßrigen Lösungen	137	Bei konstantem Druck	167
In flüssiger Essigsäure	138	6.5.3 Thermodynamische Daten des Lösungs- und Mischungsvorgangs	169
In fester Essigsäure	139	6.6 Dampfgemisch Essigsäure-Wasser	171
6.3.3 Schwingungsspektrum des Acetat-Ions	140	6.7 Wäßrige Lösung	172
6.3.4 Elektronenspektrum	141	6.7.1 Konstitution	172
6.4 Wasserfreie Essigsäure	141	Elektrolytische Dissoziation	172
6.4.1 Struktur und Assoziation	141	Dissoziationsgrad	172
Feste Phase, kristallographische Eigenschaften	141	Thermodynamische Dissoziationskonstante	173
Gitterschwingungen	143	Volumenänderung	174
Konstitution der flüssigen Phase	143	Reaktionskinetik	175
Spin-Gitter-Relaxation	145	Thermodynamische Daten	176
Konstitution des Dampfes	145	Assoziation und Hydratbildung	178
6.4.2 Mechanische und thermische Eigenschaften	146	Auftretende Spezies	178
Zustandsgleichung	146	Dimerisationsgleichgewichte	181
Dichte, Molvolumen, Thermische Ausdehnung	147	Aktivität	182
Kristalline Essigsäure	147	6.7.2 Physikalische Eigenschaften	183
Flüssige Essigsäure	147	Mechanische und thermische Eigenschaften	183
Essigsäuredampf	148	Dichte, Scheinbares und partielles Molvolumen	183
Kompressibilität, Schallgeschwindigkeit	149	Thermische Ausdehnung	184
Schallabsorption	150	Kompressibilität, Ultraschallgeschwindigkeit	185
Oberflächenspannung	151	Ultraschallabsorption	186
Viskosität	152	Oberflächenspannung	187
Schmelzpunkt	152	Viskosität	187
Schmelzenthalpie, Umwandlungsenthalpie	153		

	Seite		Seite
Diffusion	189	7.5.4 Optische Eigenschaften	210
Verdampfungsgeschwindigkeit		7.5.5 Chemisches Verhalten	210
Verdampfungsenthalpie	189	Thermolyse	210
Spezifische Wärmekapazität, Scheinbare und partielle Molwärme	189	In der festen Phase	210
Enthalpie, Entropie	190	In der Dampfphase	211
Wärmeleitfähigkeit	191	In chemisch inerten Lösungsmitteln	212
Elektrische Eigenschaften	191	Photolyse	212
Dielektrizitätskonstante	191	Radiolyse	213
Elektrische Leitfähigkeit	192	7.6 Das System $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{--H}_2\text{O}$	214
Optische Eigenschaften	194	7.6.1 Lösungsgleichgewichte	214
6.7.3 Chemisches Verhalten	194	Eutektikum	214
Thermolyse	194	Univariante Gleichgewichte	214
Photolyse	194	Lösungsenthalpie	214
Radiolyse	195	7.6.2 Verdampfungsgleichgewichte	215
6.8 Komplexchemisches Verhalten des Acetat-Ions	196	Wäßrige Lösung	215
7 Oxalsäure und Oxalat-Ionen	198	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O (fest)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ (fest)} + 2\text{H}_2\text{O (Dampf)}$	215
Vorbemerkung	198	Hydratationsenthalpie	216
7.1 Überblick über Erscheinungsformen und Modifikationen	198	7.7 Oxalsäuredihydrat	216
7.2 Darstellung	198	7.7.1 Kristallographische Eigenschaften	216
7.2.1 $\alpha\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	198	$(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	216
7.2.2 $\beta\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	199	Kristallform, Spaltbarkeit	216
7.2.3 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	199	Kristallstruktur	217
7.2.4 Thermodynamische Daten der Bildung	199	Fehlordnung	219
7.3 Moleküle	200	$(\text{COO})_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$	219
7.3.1 Das Oxalsäure-Molekül	200	Polymorphie, Darstellung der Modifikationen	219
Elektronenkonfiguration, Anregungsterme	200	Kristallform	220
Struktur	200	Kristallstruktur	220
Dipolmoment, Polarisierbarkeit	201	7.7.2 Mechanische und thermische Eigenschaften	223
Schwingungen, Kraftkonstanten	201	7.7.3 Magnetische und elektrische Eigenschaften	224
7.3.2 Das Oxalat-Ion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	201	7.7.4 Optische Eigenschaften	224
Elektronenkonfiguration	202	7.7.5 Schwingungsspektrum	224
Struktur	202	7.7.6 Elektronenspektrum	225
Schwingungen, Kraftkonstanten	202	7.8 Wäßrige Lösung	226
7.4 Spektren	204	7.8.1 Elektrolytische Dissoziation	226
7.4.1 Spektren der Oxalsäure	204	Thermodynamische Dissoziationskonstanten	226
Schwingungsspektrum	204	Erste Stufe $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}^+$	226
Elektronenspektrum	204	Zweite Stufe $\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+$	227
7.4.2 Spektren der Oxalat-Ionen	205	Dissoziationskonstanten in Salzlösungen	228
Schwingungsspektrum	205	Volumenänderung	229
Elektronenspektrum	206	7.8.2 Aktivität	230
7.5 Wasserfreie Oxalsäure	206	7.8.3 Mechanische und thermische Eigenschaften	230
7.5.1 Kristallographische Eigenschaften	206	7.8.4 Elektrische Eigenschaften	231
Polymorphie	206	7.8.5 Optische Eigenschaften	231
Kristallform, Spaltbarkeit	206	7.8.6 Chemisches Verhalten	232
Gitterstruktur	207	Thermolyse	232
7.5.2 Mechanische und thermische Eigenschaften	209	Photolyse	232
7.5.3 Magnetische und elektrische Eigenschaften	210	Radiolyse	233
		7.9 Komplexchemisches Verhalten	235

Table of Contents

(Inhaltsverzeichnis s. S. I)

	Page		Page
1 The CH_3O and CH_2O^- Radicals	1	3.1 Occurrence, Formation	29
1.1 Occurrence, Formation	1	3.2 Enthalpy of Formation	31
1.2 Enthalpy of Formation	4	3.3 The Molecule	32
1.3 The Molecule	5	3.4 Spectra	33
1.4 Spectra	7	3.4.1 Electron Spin Resonance	33
1.4.1 Electron Spin Resonance	7	3.4.2 IR Absorption	34
1.4.2 Nuclear Magnetic Resonance	9	3.4.3 Spectrum in Visible and UV Regions	35
1.4.3 Spectra in the Visible and UV Regions	9	3.5 Thermodynamic Functions	36
1.5 Thermodynamic Functions	10	3.6 Electrochemical Behavior	36
1.6 Chemical Reactions	11	3.7 Chemical Reactions	36
1.6.1 Halfwave Potentials	11	3.7.1 Electrolytical Dissociation	36
1.6.2 Electrolytic Dissociation	11	3.7.2 Photodissociation	37
1.6.3 Photolysis	11	3.7.3 Reactions in Aqueous Solution	37
1.6.4 Reactions of CH_2OH	11	3.7.4 Reactions in Matrices	38
With CH_2OH	11	4 The HOCO_2 and CO_3^- Radicals	39
With H and CO_2	12	4.1 Occurrence, Formation	39
With Oxygen and Tetranitromethane	12	4.2 The Molecule	41
With p-Nitrosodimethylaniline	12	4.3 Spectra	43
H-Abstraction	12	4.3.1 Electron Spin Resonance	43
Proton Abstraction	12	4.3.2 IR Absorption	44
Electron Transfer Reactions	13	4.3.3 Absorption in the Visible Region	44
1.6.5 Reactions of H_3CO	13	4.4 Chemical Reactions	45
With H_3CO	13	4.4.1 Electrolytical Dissociation	45
With CH_3	13	4.4.2 Photodissociation	46
With NO and NO_2	14	4.4.3 Reactions	46
H-Abstraction	15	5 Formic Acid and Formate Ion	48
2 The HCO and HCO^+ Radicals	16	Preliminary Remarks	48
2.1 HCO	16	5.1 Preparation	48
2.1.1 Occurrence, Formation	16	5.1.1 Dehydration of Commercial Formic Acid	48
2.1.2 Enthalpy of Formation	16	5.1.2 Purity Testing, Storage	49
2.1.3 The Molecule	17	5.1.3 Single Crystals	50
Electron Configuration, Spin Density, Term Energies	17	5.1.4 D- or T-containing Formic Acids	50
Dipole Moment	18	5.1.5 Formic Acid Labeled with ^{14}C	51
Rotational Constants, Structural Parameters	18	5.1.6 Thermodynamic Data of Formation	52
Molecular Vibrations, Force Constants	20	5.2 Molecules	53
Ionization Energy, Electron Affinity	21	5.2.1 The Monomer Molecule	53
Bond Dissociation Energy	22	Wave Functions, Electron Configuration	53
2.1.4 Spectra	22	Bond	54
Electron Spin Resonance	22	Molecular Structure, Rotational Constants	55
Microwave Spectrum, Spin Rotational Coupling	24	Dipole Moment, Polarizability	57
IR Absorption	25	Quadrupole Moment	57
Electron Spectrum	25	Vibrations, Force Constants	58
2.1.5 Thermodynamic Functions	26	Proton Affinity	60
2.1.6 Chemical Reactions	26	Ionization, Electron Attachment	60
2.2 HCO^+	27	Dissociation	61
3 The CHO_2 and CO_2^- Radicals	29	5.2.2 Molecular Associates	61
		Electron Orbitals, Total Energy	61
		Structure	62

	Page		Page
Vibrations. Force Constants	62	5.5.3 Enthalpies of Solution and Dilution ..	101
Dipole Moment	63	5.6 Vapor Mixture Formic Acid—	
5.2.3 Formate Ion HCO_2^-	63	Water	103
Wave Functions. Charge Distribution ..	63	5.7 Aqueous Solution	103
Structure	64	5.7.1 Nature of Solution	103
Vibrations. Force Constants	64	Association and Hydrate Formation	103
Increments	65	Electrolytical Dissociation	105
5.3 Spectra	65	Degree of Dissociation	105
5.3.1 Rotational Spectrum	65	Dissociation Constant	105
5.3.2 Vibrational Spectra of Neutral		Volume Change	107
Molecules	68	Kinetics	107
In the Gas Phase and in Solid Matrices ..	68	Thermodynamic Data	107
Monomeric Molecules	68	Activity	108
Dimeric Molecules	69	5.7.2 Physical Properties	108
In Solutions	70	Mechanical and Thermal Properties	108
In Liquid Formic Acid	71	Density. Partial Specific Volume ..	
In Solid Formic Acid	72	Apparent Molar Volume	108
5.3.3 Vibrational Spectrum of Formate Ion	73	Compressibility. Velocity of Ultrasound ..	110
5.3.4 Electron Spectrum	75	Ultrasound Absorption	110
5.3.5 Photoelectron Spectrum	76	Surface Tension	112
5.4 Anhydrous Formic Acid	77	Viscosity	112
5.4.1 Structure and Association	77	Diffusion	113
Solid Phase. Crystallographic Properties	77	Enthalpy of Vaporization	113
Constitution of Liquid Phase	79	Specific Heat Capacity. Apparent and	
Constitution of Gaseous Phase	80	Partial Molar Heat	113
5.4.2 Mechanical and Thermal Properties ..	83	Enthalpy. Entropy	114
Equation of State	83	Thermal Conductivity	115
Density. Molar Volume. Thermal Ex-		Optical Properties	115
pansion	84	Electrical Properties	116
Compressibility. Propagation of Ultra-		Magnetic Properties	117
sound	85	5.7.3 Chemical Reactions	117
Surface Tension. Parachor	86	Thermolysis	117
Viscosity. Rheochor	86	Photolysis	118
Melting Point	88	Radiolysis	118
Enthalpy and Entropy of Fusion	88	5.8 Complex Chemical Reactions of	
Boiling Point	88	the Formate Ion	119
Vapor Pressure. Critical Data	89	6 Acetic Acid and Acetate Ion	121
Enthalpy and Entropy of Vaporization ..	89	Preliminary Remarks	121
Thermodynamic Functions	90	6.1 Preparation	121
Thermal Conductivity	91	6.1.1 Purification of Commercial Acetic	
5.4.3 Magnetic and Electrical Properties ..	92	Acid	121
Magnetic Susceptibility	92	Removal of Organic Impurities	121
Dielectric Constant	92	Dehydration	122
Specific Conductivity	93	Distillation	122
5.4.4 Optical Properties	94	Fractional Crystallization	122
Refractive Index. Molar Refraction	94	6.1.2 Single Crystals	123
Magnetic Birefringence	94	6.1.3 D- or T-Labeled Acetic Acids	123
Magnetic Rotation of Polarization Plane	94	6.1.4 ^{18}O -Labeled Acetic Acids	125
5.4.5 Chemical Reactions	95	6.1.5 C-Isotope Labeled Acetic Acids	125
Thermolysis	95	6.1.6 Thermodynamic Data of Formation ..	127
Photolysis	96	6.2 Molecules	128
Radiolysis	96	6.2.1 The Monomer Molecule	128
5.5 The $\text{HCOOH-H}_2\text{O}$ System	97	Bond	128
5.5.1 Solidification Equilibria	97	Molecular Structure. Rotational	
5.5.2 Vaporization Equilibria	98	Constants	129

	Page		Page
Dipole Moment	130	6.4.4 Optical Properties	159
Vibrations. Force Constants	130	Refractive Index. Molar Refraction	159
Ionization. Dissociation	131	Electrical Birefringence	160
Proton Affinity	132	Magnetic Birefringence	160
6.2.2 The Dimer Molecule	132	Magnetic Rotation of Polarization Plane	160
6.2.3 The Acetate Ion CH_3CO_2^-	133	6.4.5 Chemical Reactions	161
Spin Coupling	133	Thermolysis	161
Structure	133	Photolysis	162
Vibrations. Force Constants	133	Radiolysis	163
Electron Affinity	134	6.5 The $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$ System	165
Ionic Susceptibility	134	6.5.1 Solidification Equilibria	165
6.3 Spectra	135	6.5.2 Vaporization Equilibria	165
6.3.1 Rotational Spectrum	135	At Constant Temperature	166
6.3.2 Vibrational Spectra of the Neutral		At Constant Pressure	167
Molecules	135	6.5.3 Thermodynamic Data of Dissolution	
In the Gas Phase and in Solid Matrices ..	135	and Mixing Processes	169
In Aqueous Solution	136	6.6 Acetic Acid-Water Vapor	
In Nonaqueous Solutions	137	Mixture	171
In Liquid Acetic Acid	138	6.7 Aqueous Solution	172
In Solid Acetic Acid	139	6.7.1 Constitution	172
6.3.3 Vibrational Spectrum of Acetate Ion ..	140	Electrolytical Dissociation	172
6.3.4 Electron Spectrum	141	Degree of Dissociation	172
6.4 Anhydrous Acetic Acid	141	Thermodynamic Dissociation Constant ..	173
6.4.1 Structure and Association	141	Volume Change	174
Solid Phase. Crystallographic		Reaction Kinetics	175
Properties	141	Thermodynamic Data	176
Lattice Vibrations	143	Association and Hydrate Formation	178
Constitution of Liquid Phase	143	Occurring Species	178
Spin-Lattice Relaxation	145	Dimerization Equilibria	181
Constitution of Vapor	145	Activity	182
6.4.2 Mechanical and Thermal Properties ..	146	6.7.2 Physical Properties	183
Equation of State	146	Mechanical and Thermal Properties ..	183
Density. Molar Volume. Thermal Ex-		Density. Apparent and Partial Molar	
pansion	147	Volumes	183
Crystalline Acetic Acid	147	Thermal Expansion	184
Liquid Acetic Acid	147	Compressibility. Velocity of Ultrasound ..	185
Acetic Acid Vapor	148	Absorption of Ultrasound	186
Compressibility. Velocity of Sound	149	Surface Tension	187
Sound Absorption	150	Viscosity	187
Surface Tension	151	Diffusion	189
Viscosity	152	Rate and Enthalpy of Vaporization	189
Melting Point	152	Specific Heat Capacity. Apparent and	
Enthalpies of Fusion and Transformation ..	153	Partial Molar Heat	189
Vapor Pressure. Boiling Point. Enthalpy		Enthalpy. Entropy	190
of Vaporization	153	Thermal Conductivity	191
Critical Constants	155	Electrical Properties	191
Thermodynamic Functions	155	Dielectric Constant	191
Solid and Liquid Acetic Acid	155	Electrical Conductivity	192
Acetic Acid Vapor	156	Optical Properties	194
Thermal Conductivity	157	6.7.3 Chemical Reactions	194
6.4.3 Magnetic and Electrical Properties ..	157	Thermolysis	194
Magnetic Susceptibility	157	Photolysis	194
Dielectric Constant	158	Radiolysis	195
Specific Conductivity	159		

	Page		Page
6.8 Complex Chemical Behavior of Acetate Ion	196	7.6 The $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{--H}_2\text{O}$ System	214
7 Oxalic Acid and Oxalate Ions	198	7.6.1 Solution Equilibria	214
Preliminary Remarks	198	Eutectic	214
7.1 Review on Phases and Modifications	198	Univariant Equilibria	214
7.2 Preparation	198	Enthalpy of Solution	214
7.2.1 $\alpha\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	198	7.6.2 Vaporization Equilibria	215
7.2.2 $\beta\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	199	Aqueous Solution	215
7.2.3 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	199	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O (solid)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ (solid)}$ $+ 2\text{H}_2\text{O (vapor)}$	215
7.2.4 Thermodynamic Data of Formation	199	Enthalpy of Hydration	216
7.3 Molecules	200	7.7 Oxalic Acid Dihydrate	216
7.3.1 The Oxalic Acid Molecule	200	7.7.1 Crystallographic Properties	216
Electron Configuration, Excitation Terms	200	$(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	216
Structure	200	Crystal Form, Cleavage	216
Dipole Moment, Polarizability	201	Crystal Structure	217
Vibrations, Force Constants	201	Disorder	219
7.3.2 The Oxalate Ion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	201	$(\text{COOD})_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$	219
Electron Configuration	202	Polymorphism, Preparation of Modifications	219
Structure	202	Crystal Form	220
Vibrations, Force Constants	202	Crystal Structure	220
7.4 Spectra	204	7.7.2 Mechanical and Thermal Properties	223
7.4.1 Spectra of Oxalic Acid	204	7.7.3 Magnetic and Electrical Properties	224
Vibrational Spectrum	204	7.7.4 Optical Properties	224
Electron Spectrum	204	7.7.5 Vibrational Spectrum	224
7.4.2 Spectra of Oxalate Ions	205	7.7.6 Electron Spectrum	225
Vibrational Spectrum	205	7.8 Aqueous Solution	226
Electron Spectrum	206	7.8.1 Electrolytical Dissociation	226
7.5 Anhydrous Oxalic Acid	206	Thermodynamic Dissociation Constants	226
7.5.1 Crystallographic Properties	206	First Step $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}^+$	226
Polymorphism	206	Second Step $\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+$	227
Crystal Form, Cleavage	206	Dissociation Constants in Salt Solutions	228
Lattice Structure	207	Volume Change	229
7.5.2 Mechanical and Thermal Properties	209	7.8.2 Activity	230
7.5.3 Magnetic and Electrical Properties	210	7.8.3 Mechanical and Thermal Properties	230
7.5.4 Optical Properties	210	7.8.4 Electrical Properties	231
7.5.5 Chemical Reactions	210	7.8.5 Optical Properties	231
Thermolysis	210	7.8.6 Chemical Reactions	232
In the Solid Phase	210	Thermolysis	232
In the Vapor Phase	211	Photolysis	232
In Chemically Inert Solvents	212	Radiolysis	233
Photolysis	212	7.9 Complex Chemical Behavior	235
Radiolysis	213		

1 Die Radikale CH₃O und CH₂O⁻

Die Summenformel CH₃O steht hier und im folgenden für die beiden isomeren Radikalformen H₃CO und H₂COH.

The CH₃O
and CH₂O⁻
Radicals

1.1 Auftreten. Bildung

Occurrence.
Formation

Im folgenden werden zunächst Geschwindigkeitskonstanten k (in $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bei gewöhnlicher Temperatur, wenn nicht anders angegeben) für Reaktionen wiedergegeben, in denen aus Methanol H₂COH beim Aufbrechen einer C-H- und H₃CO beim Aufbrechen der O-H-Bindung entstehen. Hinweise auf die relative Häufigkeit dieser beiden Prozesse ergeben sich aus massenspektrometrischen Untersuchungen an D-substituierten Spezies, s. beispielsweise Thynne u. a. [1], Hyatt u. a. [2], sowie aus ESR-Untersuchungen, in denen ein aus dem ursprünglichen Radikal gebildetes stabileres Anlagerungsprodukt identifiziert wird (spin-trapping), s. beispielsweise Mao, Kevan [3], Wargon, Williams [4], Ledwith u. a. [5]. Einige quantitative Angaben liegen für die Bildung von H₃CO beim thermischen Zerfall von CH₃ONO, CH₃ONO₂ und CH₃OOCH₃ sowie in der Reaktion von CH₃ mit NO₂ vor (s. S. 2). Ergänzend werden einige Hinweise auf das Auftreten der Radikale in weiteren Systemen gegeben; s. dazu auch die Abschnitte über Spektren, S. 7, und chemische Reaktionen, S. 11, 13.



Für die in wässrigen Lösungen untersuchte Reaktion wird $k_1 = (1.6 \pm 0.2) \times 10^6$ von Moreau Sutton [6] als Mittelwert aus vorliegenden Untersuchungen gebildet. Eigene Angabe nach Messungen der pH-Abhängigkeit ($\text{pH} \leq 13.5$) der Wasserstoffausbeute bei der Radiolyse wässriger Methanol-Lösungen, $k_1 = (1.8 \pm 0.6) \times 10^6$ [6]. Angaben nach einer Zusammenstellung von Anbar, Neta [7] (in Klammern pH und ausgewertete Literatur): 1.6×10^6 (1, Baxendale, Smithies [8], 2, Baxendale u. a. [9]), 1.65×10^6 (7, Appleby u. a. [10], Scholes, Simic [11]), 1.7×10^6 (7, Rabani [12]), 1.6×10^6 (Original 4.6×10^6 , Rabani [13]). — Für die Reaktion von D₃COH mit H wird $k_1 = 8 \times 10^4$ ($\text{pH} = 7$) von Anbar, Neta [7] nach Untersuchungen von Anbar, Meyerstein [14] angegeben.



Für die ebenfalls in wässriger Lösung untersuchte Reaktion werden für k_2 zwischen 3.9×10^8 und 6.5×10^8 liegende Werte in der Zusammenstellung von Anbar, Neta [7] aufgeführt. Eine neuere Messung durch Baxendale, Khan [15] bei der Pulsradiolyse von p-Nitrosodimethylanilin in wässriger Lösung liefert $k_2 = 9.5 \times 10^8$. Ältere Angaben s. auch in „Sauerstoff“ 8, S. 2588/9. — Für die Reaktion von D₃COH mit OH wird $k_2 = 2.5 \times 10^8$ ($\text{pH} = 7$) von Anbar, Neta [7] nach Untersuchungen von Anbar u. a. [16] angegeben.



Für die in der Gasphase untersuchte Reaktion folgt $k_3 = 2.65 \times 10^7 \text{ T}^{1/2} \exp(-6.2/\text{RT})$ (70 bis 150°C, Photobromierung von Methanol), Buckley, Whittle [17].



$k(182^\circ\text{C})$ und Arrhenius-Parameter A (beide in $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) und E (in kcal/mol) für die Gesamtreaktion (4) sowie für die 4 Teilreaktionen nach Untersuchungen in der Gasphase zwischen 406 und 472 K:

Reaktion	(4)	(4')	(4'')	(5')	(5'')
$k(182^\circ\text{C})$	3900	1520 ^{*)}	2400	1520	430
A	5.75×10^7	1.79×10^6 *)	2.4×10^8	1.79×10^6	1.79×10^8
E	8.7 ± 0.2	6.4 ± 0.7 *)	10.4	6.4 ± 0.7	11.7 ± 0.6

*) mit den entsprechenden Werten von (5') identifiziert.

Shannon, Harrison [18], s. auch Diskussion bei Shaw, Thynne [19], Gray u. a. [20]. Ältere Angaben für E_4 s. bei Phibbs, Darwent [21], Trotman-Dickenson, Steacie [22].

Für die Reaktion in wäßriger Lösung: $k_4 = 220$ bei 21°C , nach pulsradiolytischen Untersuchungen an Lösungen von CH_3J und CH_3Br , Thomas [23].

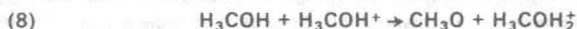


$\lg k(182^\circ\text{C})$, $\lg A$ und E (s. S. 1) nach Untersuchungen in der Gasphase zwischen 130 und 250°C :

Reaktion	(6')	(6'')	(7)	(7') *	(7'')
$\lg k(182^\circ\text{C})$	3.13	2.71	3.63	3.13 *	3.46
$\lg A$	7.46	7.18	7.68	7.46 *	7.38
E	9.0	9.3	8.4	9.0 *	8.1

*) mit den entsprechenden Werten von (6') identifiziert.

Shaw, Thynne [19]. Untersuchungen in flüssiger Phase s. bei Cher [24].



$k_8 = 12 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{Teilchen}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ in der Gasphase für „thermische“, 14.6×10^{-10} für höhere Ionenenergien (0.05 bzw. 3.7 eV). Untersuchungen an D_3COH ergeben, daß das H-Atom der OH-Gruppe 2.5 bzw. 1.8mal schneller (für 0.05 bzw. 3.7 eV) übertragen wird als das der CH_3 -Gruppe, Thynne u. a. [1], s. auch Hyatt u. a. [2]. Eine H_3CO -Ausbeute von 40 bis 50% ist hiernach unter Berücksichtigung des statistischen Verhältnisses 3 : 1 von H-Atomen der Methyl- und der Hydroxylgruppe anzunehmen, Dainton u. a. [25]; dort auch Diskussion möglicher Folgerungen für kondensierte Medien. Ein Zahlenverhältnis $\text{H}_2\text{COH}/\text{H}_3\text{CO} = 1.3$ in der Gasphase wird von Mao, Kevan [3] aus den massenspektrometrischen Untersuchungen von Theard, Hamill [26] und Thynne u. a. [1] abgeleitet.



Eine Zuordnung der im folgenden nach einer Zusammenstellung von Gray u. a. [20] angegebenen Arrhenius-Parameter für die Pyrolyse der drei gasförmigen Verbindungen CH_3ONO , CH_3ONO_2 und CH_3OOCH_3 zu Reaktion (9) ist vermutlich nur im Falle der Aktivierungsenergie E (in kcal/mol) möglich. Der Parameter A (in s^{-1}) kann für (9) um bis zu einer Größenordnung größer sein:

X	NO	NO	NO_2	OCH_3	OCH_3
$\lg A$	13.3	13.0	14.4	15.6	15.2
E	36.4	36.6	39.5	36.9	35.3
t in $^\circ\text{C}$	170 bis 230	190 bis 244	210 bis 240	155 bis 180	120 bis 162
Quelle	[27]	[28]	[29]	[30]	[31]

Gray u. a. [20]. Zur Auswertung der Untersuchungen [28] und [29] s. auch Bascombe u. a. [32].



$k_{10} = 3.3 \times 10^9$ bei 90°C , $E_{10} \approx 0$, für die Gasphase, Phillips, Shaw [33]. Diskussion von (10) im Zusammenhang mit der Photolyse von Nitromethan, Napier, Norrish [34], s. auch Gray u. a. [20], Gray [35].

Ergänzende Hinweise

Erzeugung von H_3CO in der Gasphase:

Pyrolyse von CH_3ONO , Eremin u. a. [36] (Stoßwellen), Shaw, Trotman-Dickenson [37], Arden, Powling [38] (Zersetzungsf Flamme), Pyrolyse und Photolyse, Napier, Norrish [34].

Pyrolyse von CH_3OOCH_3 , Baker, Shaw [39], Thynne, Gray [40], Bérces, Trotman-Dickenson [41], Shaw, Trotman-Dickenson [37], Photolyse, Takezaki u. a. [42].

Pyrolyse von CH_3OCH_3 , Anderson, Benson [43], Benson, Jain [44], Hg-sensibilisierte Photolyse, Pottie u. a. [45].

Hg-sensibilisierte Photolyse von $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$, Pottie, Lossing [46], Photolyse, Wijnen [47].

Photolyse von $\text{CH}_3\text{OCOOCH}_3$, Yee, Quee, Thynne [48], Wijnen [49].

Erzeugung von H_2COH oder H_3CO aus Methanol in verschiedenen Aggregatzuständen:

Photolyse des Dampfes, Porter, Noyes [50], Hg-sensibilisierte Photolyse, Knight, Gunning [51], Pottie u. a. [45], Phibbs, Darwent [52].

Mischung von zwei wäßrigen Lösungen, die TiCl_3 bzw. H_2O_2 enthalten, Dixon, Norman [53], Fischer [54].

Photolyse von H_2O_2 in flüssigem Methanol, Livingston, Zeldes [55], von Di-tert.-butylperoxid in einem viskosen Methanol-Cyclopropan-Gemisch (-58 bis -125°C , H_2COH in hoher Ausbeute), Krusic u. a. [56], in Methanol bei ähnlichen Temperaturen, Hudson [57].

Radiolyse von festem (polykristallinem oder glasartigem) Methanol, s. den Überblick von Kevan [58].

Photolyse einer verdünnten festen Lösung von F_2 (0.1%) und H_3COH (1%) in Ar bei 4 K, Cochran u. a. [59].

Radiolyse des an Isolatoren und Halbleitern adsorbierten Methanol, Zhabrova u. a. [60], Vladimirova u. a. [61], an Zeolithen, Yudanov u. a. [62], Zalevskaya, Tsvetkov [63].

Literatur:

- [1] J. C. J. Thynne, F. K. Amenu-Kpodo, A. G. Harrison (Can. J. Chem. **44** [1966] 1655/61). —
- [2] D. J. Hyatt, E. A. Dodman, M. J. Henchman (Advan. Chem. Ser. **58** [1966] 131/49, 138). —
- [3] S. W. Mao, L. Kevan (Chem. Phys. Letters **24** [1974] 505/7). — [4] J. A. Wargon, F. Williams (J. Am. Chem. Soc. **94** [1972] 7917/8). — [5] A. Ledwith, P. J. Russell, L. H. Sutcliffe (Chem. Commun. **1971** 964/5).
- [6] M. Moreau, J. Sutton (Trans. Faraday Soc. **65** [1969] 380/9). — [7] M. Anbar, P. Neta (Intern. J. Appl. Radiation Isotopes **18** [1967] 493/523, 511, 518). — [8] J. H. Baxendale, D. H. Smithies (Z. Physik. Chem. [Frankfurt] **7** [1956] 242/64, 259). — [9] J. H. Baxendale, E. M. Fielden, J. P. Keene (in: M. Ebert, J. P. Keene, A. J. Swallow, J. H. Baxendale (Pulse Radiolysis, London-New York 1965, S. 207/16). — [10] A. Appleby, G. Scholes, M. Simic (J. Am. Chem. Soc. **85** [1963] 3891/2).
- [11] G. Scholes, M. Simic (J. Phys. Chem. **68** [1964] 1738/43). — [12] J. Rabani (J. Am. Chem. Soc. **84** [1962] 868/9). — [13] J. Rabani (Advan. Chem. Ser. **50** [1965] 242/52, 248). — [14] M. Anbar, D. Meyerstein (J. Phys. Chem. **68** [1964] 3184/7). — [15] J. H. Baxendale, A. A. Khan (Intern. J. Radiat. Phys. Chem. **1** [1969] 11/24, 20).
- [16] M. Anbar, D. Meyerstein, P. Neta (J. Chem. Soc. B **1966** 742/7). — [17] E. Buckley, E. Whittle (Trans. Faraday Soc. **58** [1962] 529/35, 536/42). — [18] T. W. Shannon, A. G. Harrison (Can. J. Chem. **41** [1963] 2455/61). — [19] R. Shaw, J. C. J. Thynne (Trans. Faraday Soc. **62** [1966] 104/11). — [20] P. Gray, R. Shaw, J. C. J. Thynne (Progr. Reaction Kinetics **4** [1967] 63/117, 72, 69).
- [21] M. K. Phibbs, B. DeB. Darwent (Can. J. Res. B **28** [1950] 395/402). — [22] A. F. Trotman-Dickenson, E. W. R. Steacie (J. Chem. Phys. **19** [1951] 329/36). — [23] J. K. Thomas (J. Phys. Chem. **71** [1967] 1919/25). — [24] M. Cher (J. Phys. Chem. **67** [1963] 605/7). — [25] F. S. Dainton, G. A. Salmon, P. Wardman (Proc. Roy. Soc. [London] A **313** [1969] 1/30, 16).
- [26] L. P. Theard, W. H. Hamill (J. Am. Chem. Soc. **84** [1962] 1134/9). — [27] E. W. R. Steacie (Atomic and Free Radical Reactions, 2. Aufl., New York 1964, S. 239). — [28] L. Phillips (J. Chem. Soc. **1961** 3082/90). — [29] A. Appin, J. Chariton, O. Todes (Acta Physicochim. URSS **5** [1936] 655/78; C. **1937** I 4921). — [30] Y. Takezaki, C. Takeuchi (J. Chem. Phys. **22** [1954] 1527/34).
- [31] P. L. Hanst, J. G. Calvert (J. Phys. Chem. **63** [1959] 104/6). — [32] K. N. Bascombe, M. Cowperthwaite, R. Shaw (J. Chem. Soc. **1965** 3868/9). — [33] L. Phillips, R. Shaw (10th Symp. Combust., Cambridge, Engl., 1964 [1965], S. 453/61). — [34] I. M. Napier, R. G. W. Norrish (Proc. Roy. Soc. [London] A **299** [1967] 317/36, 327, 332/3). — [35] P. Gray (Trans. Faraday Soc. **51** [1955] 1367/74).
- [36] A. V. Eremin, I. S. Zaslonko, S. M. Kogarko, E. V. Mozhukhin, Yu. P. Petrov (Kinetika i Kataliz **11** [1970] 869/74; Kinetics Catalysis [USSR] **11** [1970] 717/21). — [37] R. Shaw, A. F. Trotman-Dickenson (J. Chem. Soc. **1960** 3210/5). — [38] E. A. Arden, J. Powling (Combust. Flame **2** [1958] 55/68, 61). — [39] G. Baker, R. Shaw (J. Chem. Soc. **1965** 6965/70). — [40] J. C. J. Thynne, P. Gray (Proc. Chem. Soc. [London] **1962** 295/6; Trans. Faraday Soc. **59** [1963] 1149/55).