

Weitere Beiträge zur photochemischen Kinetik

Von

RUDOLF WEGSCHEIDER

wirkl. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

(Vorgelegt in der Sitzung am 27. Oktober 1932)

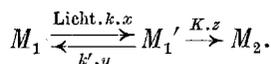
Wenn bei photochemischen Reaktionen die Ausbeute an Endprodukt kleiner ist als die nach dem EINSTEIN'SCHEN Äquivalentgesetz zu erwartende, so kann dies dadurch erklärt werden, daß ein Teil der durch das Licht aktivierten Molekeln die Aktivierungsenergie durch Umwandlung in Wärmeenergie (durch sog. Stöße zweiter Art) wieder verliert. Ich habe daher¹ Formeln für den Ablauf photochemischer Reaktionen unter folgenden Voraussetzungen entwickelt. Eine Molekelart M_1 wird durch das Licht zu Molekeln M_1' entsprechend dem Äquivalentgesetz aktiviert. Über die Natur der aktivierten Molekel braucht dabei keine Voraussetzung gemacht zu werden. Dazu kommen zwei Dunkelreaktionen, die Rückverwandlung der aktivierten Molekeln in die ursprünglichen inaktiven und die Umwandlung der aktivierten Molekeln in einen anderen Stoff M_2 . Die Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung ist durch das Äquivalentgesetz gegeben². Auch die anderen Geschwindigkeitskonstanten wurden als endlich vorausgesetzt. Es wurde ferner angenommen, daß das Licht nur von M_1 absorbiert wird. Die letztere Voraussetzung schränkt die Anwendbarkeit der Formeln stark ein; es war daher wünschenswert, sie fallen zu lassen. Damit die Rechnung nicht zu verwickelt werde, mußte in anderer Beziehung eine Vereinfachung eingeführt werden. Diese lag sehr nahe. Da die aktivierten Molekeln nur in sehr kleiner Konzentration auftreten (eine sehr kleine Lebensdauer haben), müssen die Geschwindigkeitskonstanten der nachfolgenden Dunkelreaktionen sehr viel größer sein als die der Lichtreaktion. Man wird daher eine genügende Annäherung bekommen, wenn man die Geschwindigkeitskonstanten der Dunkelreaktionen als unendlich groß annimmt. Die aus dieser Annahme folgenden Formeln sind im Abschnitt I abgeleitet. Die

¹ Z. physikal. Chem. 103, 1923, S. 291; Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 285, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 33.

² R. WEGSCHEIDER, Z. physikal. Chem. 103, 1923, S. 279.

interessante Beobachtung von WEIGERT und PRUCKNER³, daß bei der photochemischen Umlagerung des *o*-Nitrobenzaldehyds in Azetonlösung das vom Azeton absorbierte Licht die Umlagerung ebenso bewirkt wie das vom Aldehyd absorbierte, gab ferner Veranlassung, im zweiten Abschnitt auch für diesen Fall Formeln aufzustellen. Hervorzuheben ist, daß diese Formeln *nur eine einzige Konstante* (β) *enthalten, welche den Versuchsergebnissen angepaßt werden kann*. Die übrigen sind entweder durch die Theorie bestimmt oder müssen durch Messungen anderer Art ermittelt werden. In den folgenden zwei Abschnitten werden die Formeln auf die Fälle ausgedehnt, daß ein Umlagerungsgleichgewicht der Lichtreaktion vorgelagert ist oder das Endprodukt eine Rückverwandlung erleidet. Anwendungen der Formeln des I. und II. Abschnittes finden sich in der ungefähr gleichzeitig an dieser Stelle erscheinenden Abhandlung „Über die photochemische Umwandlung des *o*-Nitrobenzaldehyds II“.

I. Photochemische Umlagerung in nicht sensibilisierendem Lösungsmittel.



In dem obenstehenden Reaktionsschema sind $k = 1/N h \nu$, k' , K Geschwindigkeitskonstanten, x , y , z die Reaktionsveränderlichen. Die folgende Zusammenstellung enthält die Konzentrationen, ferner die Bezeichnungen für die theoretischen (auf die Basis e bezogenen) Absorptionskonstanten:

Molekelart	M_1	M_1'	M_2	Lösungsmittel
Konzentration	$A - x + y$	$x - y - z$	z	—
Absorptionskonstante . .	α_1	—	α_2	α_L

Von einer etwaigen Absorption der aktivierten Molekeln wurde wegen ihrer kleinen Konzentration abgesehen.

Berechnung des Umsatzes.

Die Differentialgleichungen sind:

$$\begin{aligned} dx/dt &= kJ \alpha_1 (A - x + y), & dy/dt &= k' (x - y - z), & dz/dt &= \\ & & &= K (x - y - z). \end{aligned}$$

J ist die als paralleles Strahlenbündel an einer bestimmten Stelle auf den Quadratcentimeter in der Sekunde einfallende

³ Ebendort, Bodensteinband 1931, S. 780.

Lichtenergie. Die Konstanten k' und K sind von der Wellenlänge des Lichtes unabhängig, falls die verschiedenen Wellenlängen einen und denselben aktivierten Zustand M_1' erzeugen. Aus den zwei letzten Gleichungen folgt $y/z = k'/K$. Diese Beziehung bleibt gültig, wenn k' und K unendlich sind. Die Unendlichkeit von k' und K bedingt, daß die Konzentration von M_1' Null ist, also $x = y + z$. Daraus folgt $x = z(k'/K + 1)$ oder

$$z = \beta x, y = (1 - \beta)x, \beta = \frac{K}{K + k'} \quad (1)$$

β ist der in das Endprodukt umgewandelte Bruchteil des durch das Licht aktivierten Ausgangsstoffes. Somit ist $dx/dt = kJx_1(A - \beta x)$. Zur Berechnung des von Ort und Zeit abhängigen J hat man

$$-dJ = J[x_1(A - \beta x) + x_2\beta x + x_L]ds = J(M + Nx)ds, \text{ wo} \\ M = x_1A + x_L, N = \beta(x_2 - x_1).$$

Bei guter Durchmischung sind die Konzentrationen nur von der Zeit, aber nicht vom Ort abhängig. Bei gegebenen Konzentrationen hat man an der Stelle s

$$J = J_0 e^{-(M + Nx)s} \quad (2)$$

(J_0 Lichtintensität an der Eintrittsstelle). Daher

$$dx/dt = kJ_0 x_1 (A - \beta x) e^{-(M + Nx)s}.$$

Im folgenden wird angenommen, daß der ganze Reaktionsraum belichtet wird. Da dx/dt ein Umsatz in der Raumeinheit ist und der Ausdruck von s abhängt, gilt er nur für ein unendlich kleines Volumelement qds . Multipliziert man damit und integriert nach s mit den Grenzen 0 und S , so erhält man die Konzentrationsänderung im ganzen Versuchsraum

$$\frac{dx}{dt} S = \frac{kx_1 J_0 (A - \beta x)}{M + Nx} [1 - e^{-(M + Nx)S}].$$

Wegen der Veränderlichkeit der Konzentrationen mit der Zeit gilt dieser Ausdruck nur für die unendlich kleine Zeit dt . Das Schlußergebnis erhält man, indem man mit dt multipliziert und die folgende Gleichung integriert:

$$dt = \frac{(M + Nx) dz}{\beta O (A - z) [1 - e^{-(M + Nx)S}]}, \quad O = \frac{kx_1 J_0}{S}, \quad Nx = (x_2 - x_1)z. \quad (3)$$

Ist der Reaktionsraum V größer als der lichtdurchflossene Raum qS (q Querschnitt), so ist $O = kx_1 J_0 q/V$.

Die Integration ist im allgemeinen näherungsweise (z. B. nach der SIMPSONSCHEN Regel) auszuführen⁴. Geschlossene Integration ist in folgenden Fällen möglich:

$$\alpha_1 = \alpha_2, \text{ also } N = 0, z = A \left[1 - e^{-\frac{\beta O t (1 - e^{-MS})}{M}} \right]. \quad (4)$$

Starke Absorption ($[M + N x]$ S groß, gleichgültig, ob die starke Absorption vom Ausgangsstoff oder vom Lösungsmittel herrührt):

$$\beta O t = (\alpha_1 - \alpha_2) z + (\alpha_2 A + \alpha_L) \ln \frac{A}{A - z}. \quad (5)$$

Diese Gleichung kann nach z näherungsweise (z. B. nach NEWTON) aufgelöst werden. Für $N = 0$ benützt man Gleichung 4 und setzt $e^{-MS} = 0$.

Bei schwacher Gesamtabsorption kann man die Exponentielle in eine Reihe entwickeln. Bricht man mit der ersten Potenz des Exponenten ab, so wird

$$z = A [1 - e^{-\beta k \alpha_1 J_0 t}]. \quad (6)$$

Diese Formel kann aber schon bei schwacher Absorption (z. B. 4%) Fehler von 2 bis 3% geben. Daher empfiehlt es sich, die etwas verwickeltere Formel zu benützen, die man erhält, wenn man in der Reihenentwicklung auch die zweite Potenz des Exponenten benützt. Man erhält

$$z = \frac{A(2 - MS)(e^{OSiP} - 1)}{(2 - MS)e^{OSiP} - A(\alpha_2 - \alpha_1)S}, P = \beta \left[1 - \frac{S}{2}(A\alpha_2 + \alpha_L) \right]. \quad (7)$$

Aus den Formeln geht hervor, daß die Absorption des Reaktionsproduktes und des Lösungsmittels den Reaktionsverlauf stark beeinflussen kann. Selbst eine schwache Absorption des Lösungsmittels kann bei kleinem A erheblichen Einfluß haben. Nach Gleichung 6 verschwinden diese Einflüsse bei schwacher Absorption; entsprechend der Ungenauigkeit dieser Gleichung gilt das aber nur in recht grober Annäherung.

Berechnung der Lichtabsorption.

1. *Gesamtabsorption.* Die an der Stelle s durch den Quadratcentimeter in der Sekunde fließende Lichtenergie J ist durch

⁴ Man erhält so eine Tafel, welche die t für äquidistante z gibt. Das zu einem bestimmten t gehörige z findet man dann durch Interpolation nach LAGRANGE.

Gleichung 2 gegeben. Daher ist die auf der Strecke ds absorbierte Lichtenergie

$$dE = -dJ = J(M + Nx) ds = J_0(M + Nx) e^{-(M+Nx)s} ds.$$

Die im ganzen Gefäß bei konstanten Konzentrationen für ein Quadratcentimeter und eine Sekunde absorbierte Lichtenergie findet man durch Integration nach s :

$$\Delta E = J_0 [1 - e^{-(M+Nx)S}].$$

Wegen der Veränderlichkeit der Konzentrationen mit der Zeit multipliziert man mit dt . Die Integration gibt die für ein Quadratcentimeter absorbierte Lichtenergie. Bei starker Absorption erhält man $E = J_0 t$, wie es sein muß. Um die Integration allgemein auszuführen, ersetzt man auf der rechten Seite dt durch $\frac{dt}{dz} dz$ und entnimmt dt/dz der Gleichung 3. Das gibt

$$E = \frac{S}{\beta k \kappa_1} \left[(\kappa_1 - \kappa_2) z + (\kappa_L + A \kappa_2) \ln \left(1 - \frac{z}{A} \right)^{-1} \right]. \quad (8)$$

Diese Gleichung gestattet, den Umsatz aus der absorbierten Lichtenergie zu berechnen.

2. *Absorption durch den reagierenden Stoff.* Es ist $-dJ_1 = J \kappa_1 (A - \beta x) ds$ und J durch Gleichung 2 gegeben. In gleicher Weise wie früher erhält man

$$\Delta E_1 = \frac{J_0 \kappa_1 (A - \beta x)}{M + Nx} [1 - e^{-(M+Nx)S}]^5$$

$$E_1 = Sz/k\beta. \quad (9)$$

$E_1 k$ ist die Zahl der Mole, die von der aufgenommenen Energie angeregt werden können. Sz ist die Molenzahl des gebildeten Endprodukts. $Sz/E_1 k = \beta$ ist also das Güteverhältnis, bezogen auf die vom reagierenden Stoff absorbierte Lichtenergie. Bei den hier gemachten Annahmen ist also das Güteverhältnis bei gegebener Wellenlänge und Temperatur völlig unabhängig von den Versuchsbedingungen und, wenn verschiedene Wellenlängen denselben Anregungszustand erzeugen, auch unabhängig von der Wellenlänge. Dem Umstand, daß die kinetischen Ener-

⁵ Man gelangt zu dieser Formel auch auf Grund der im wesentlichen schon bei WARBURG, Sitzb. Ak. Wiss. Berlin 1918, S. 1229, auftretenden, von LANGEDIJK, Rec. trav. chim. 44, 1925, S. 177, abgeleiteten Formel für die Verteilung des Lichtes auf mehrere absorbierende Stoffe. Nach dieser Formel ist $-dJ_1 = -dJ \frac{\kappa_1 (A - \beta x)}{M + Nx}$. $-dJ$ ist durch die bei der Gesamtabsorption gegebene Formel auszudrücken, dann ist nach s zu integrieren.

gien der einzelnen Molekeln verschieden sind, tragen schon die Geschwindigkeitskonstanten Rechnung.

Daß das Güteverhältnis von den Versuchsbedingungen unabhängig herauskommt, ist eine Folge der Annahme, daß die Dunkelreaktionen unendlich rasch verlaufen, und ist in diesem Fall eine auch ohne Rechnung einzusehende Selbstverständlichkeit. In einer früheren Abhandlung⁶ habe ich die auf eine Molekel des Endprodukts entfallende Quantenaufnahme (den reziproken Wert des Güteverhältnisses) für den Fall endlicher Geschwindigkeitskonstanten berechnet. Die Formeln zeigen, daß der Quantenverbrauch mit der Zeit abnimmt und bei $t = \infty$ den Wert $1/\beta$ erreicht. Besonders einfach ergibt sich das aus den auf starke Absorption bezüglichen Gleichungen 29 und 30 (a. a. O., S. 305).

3. *Absorption durch den gebildeten Stoff.* Ausgehend von $-dJ_2 = J\alpha_2 z ds$ erhält man

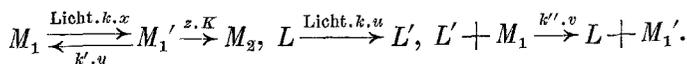
$$E_2 = \frac{\alpha_2 S}{\beta k \alpha_1} \left[-z + A \ln \left(1 - \frac{z}{A} \right) - 1 \right]. \quad (10)$$

4. *Absorption durch das Lösungsmittel.* Aus $-dJ_L = J\alpha_L ds$ folgt

$$E_L = \frac{\alpha_L S}{\beta k \alpha_1} \ln \left(1 - \frac{z}{A} \right) - 1. \quad (11)$$

II. Photochemische Umlagerung in sensibilisierendem Lösungsmittel.

Der Beobachtung von WEIGERT und PRUCKNER, daß in dem von ihnen untersuchten Fall das vom Lösungsmittel absorbierte Licht ebenso wirkt, als wenn es vom umwandlungsfähigen Stoff absorbiert worden wäre, trägt folgendes Reaktionsschema Rechnung:



Die Geschwindigkeitskonstante k ist für beide Lichtreaktionen die gleiche. Die hier nicht aufgenommene Reaktion $L' \rightarrow L$ tritt sicher auch ein. Denn in belichtetem reinem Azeton verwandelt sich die Lichtenergie in Wärme. Um aber die von WEIGERT und PRUCKNER gefundenen Verhältnisse darzustellen, muß

⁶ Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 299, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 47.

man die Geschwindigkeit dieser letzteren Reaktion als sehr klein gegenüber der Sensibilisierungsreaktion annehmen. Diese Annahme erscheint vom Standpunkt der Atomistik schwierig. Aber die gleichen Schwierigkeiten treten bei anderen unzweifelhaften Tatsachen auf, z. B. bei der katalytischen Wirkung geringer Spuren auf Reaktionen in verdünnten Lösungen und bei der Einflußlosigkeit indifferenten Gase auf die Geschwindigkeit von Gasreaktionen⁷. Somit muß diese Annahme als zulässig betrachtet werden.

Die so erhaltenen Formeln müssen, entsprechend dem allgemeinen Verhalten sensibilisierter Reaktionen⁸, bei sehr großem Umsatz ungültig werden. Denn wenn die Konzentration von M_1 sehr klein geworden ist, ist die Annahme $k'' = \infty$ auch als Näherungsannahme unzulässig, da bei $[M_1] = 0$ das aktivierte Lösungsmittel wieder vollständig in den inaktiven Zustand übergeht. Die Konzentrationen sind:

$$A - x \overset{M_1}{+} y - v \quad x - y - z \overset{M_1'}{+} v \quad z \overset{M_2}{+} u - v \overset{L'}{+} v$$

Verlaufen die hier berücksichtigten Dunkelreaktionen unendlich rasch, so ist $x = y + z - v$, $u = v$. Wie früher bleibt $y/z = k'/K$. Daher ist $x + v = z(1 + k'/K)$. Setzt man wieder $\beta = K/(K + k')$, ferner $x + v = w$, so wird

$$z = \beta w; \quad y = (1 - \beta)w.$$

Berechnung des Umsatzes.

Die Geschwindigkeitsgleichungen der beiden langsamen Reaktionen sind:

$$dw/dt = kJ \alpha_1 (A - x + y - v) = kJ \alpha_1 (A - \beta w), \quad du/dt = kJ \alpha_L.$$

Durch Addition erhält man

$$dw/dt = kJ [\alpha_1 (A - \beta w) + \alpha_L] = kJ (M - \alpha_1 \beta w).$$

Für J gilt wieder Gleichung 2, nur ist x durch w zu ersetzen. M und N behalten ihre frühere Bedeutung. In derselben Weise wie bei I. erhält man

$$\frac{kJ_0}{S} dt = \frac{(M + Nw) dw}{(M - \alpha_1 \beta w) [1 - e^{-(M + Nw)S}]} \quad (13)$$

⁷ Siehe auch BODENSTEIN, Z. physikal. Chem. 120, 1926, S. 136.

⁸ R. WECSCHIEDER, Z. physikal. Chem. 103, 1923, S. 286.

Ist der Reaktionsraum V größer als der belichtete Raum $q S$, so ist statt $k J_0 d t / S$ $k J_0 q d t / V$ zu setzen.

Für den Sonderfall $\kappa_1 = \kappa_2$ erhält man

$$z = \frac{M}{\kappa_1} \left[1 - e^{-\frac{\kappa_1 \beta k J_0 (1 - e^{-MS}) t}{MS}} \right]. \quad (14)$$

Bei starker Gesamtabsorption erhält man

$$\frac{\kappa_1 \beta k J_0 t}{S} = (\kappa_1 - \kappa_2) z + \frac{\kappa_2 M}{\kappa_1} \ln \left(1 - \frac{\kappa_1}{M} z \right)^{-1}. \quad (15)$$

Für den Sonderfall $\kappa_1 = \kappa_2$ ist bei starker Absorption die Gleichung 14 unter Weglassung von e^{-MS} zu verwenden.

Bei schwacher Absorption gibt die grösste Näherung

$$z = \frac{M}{\kappa_1} [1 - e^{-k J_0 \kappa_1 \beta t}]. \quad (16)$$

Bei Hinzufügung des quadratischen Gliedes der Reihenentwicklung des Exponenten erhält man

$$w = \frac{M(2 - MS)(e^{k J_0 t Q} - 1)}{\kappa_1 \beta (2 - MS) e^{k J_0 t Q} - NSM}, \quad Q = \frac{1}{2} \left[\kappa_1 \beta (2 - MS) - MNS \right]. \quad (17)$$

Berechnung der Lichtabsorption.

In gleicher Weise wie bei I. ergibt sich die gesamte Lichtabsorption

$$E = \frac{S}{\kappa_1 k \beta} \left[(\kappa_1 - \kappa_2) z + \frac{\kappa_2 M}{\kappa_1} \ln \left(1 - \frac{\kappa_1 z}{M} \right)^{-1} \right], \quad (18)$$

die Absorption durch den reagierenden Stoff M_1

$$E_1 = \frac{S}{k \beta} \left[z - \frac{\kappa_L}{\kappa_1} \ln \left(1 - \frac{\kappa_1 z}{M} \right)^{-1} \right], \quad (19)$$

die Absorption durch das gebildete Produkt M_2

$$E_2 = \frac{S \kappa_2}{k \kappa_1 \beta} \left[-z + \frac{M}{\kappa_1} \ln \left(1 - \frac{\kappa_1 z}{M} \right)^{-1} \right], \quad (20)$$

die Absorption durch das Lösungsmittel

$$E_L = \frac{S \kappa_L}{k \kappa_1 \beta} \ln \left(1 - \frac{\kappa_1 z}{M} \right)^{-1}. \quad (21)$$

Photochemisch wirksam ist hier $E_1 + E_L$. Nun ist

$$E_1 + E_L = Sz/k\beta. \quad (22)$$

Das Güteverhältnis, bezogen auf die wirksame Energie, ist daher auch hier β , unabhängig von der Wellenlänge, falls die ver-

schiedenen Lichtarten sowohl unmittelbar als auf dem Umweg über das aktivierte Lösungsmittel immer denselben angeregten Zustand M_1' erzeugen. Auch hier würde die Konstanz des Güteverhältnisses entfallen, wenn die Dunkelreaktionen zum Teil mit endlicher Geschwindigkeit verlaufen würden.

III. Reaktion mit vorgelagerter Umlagerung.

Wenn ein Ausgangsstoff M vorliegt, der sich in den lichtempfindlichen Stoff M_1 umlagern und aus ihm zurückbilden kann, und wenn diese beiden Reaktionen sehr rasch zu einem Gleichgewicht führen, so ist $G[M_1] = [M]$, wo G die Gleichgewichtskonstante. Ist A die gesamte Anfangskonzentration der beiden Molekelarten M und M_1 , so ist die Anfangskonzentration $[M_1] = A/(1 + G)$. Es bleiben also die vorstehenden Gleichungen gültig, wenn man A durch $A/(1 + G)$ ersetzt.

Das gleiche Reaktionsschema hat JANSSEN⁹ behandelt, jedoch unter anderen Voraussetzungen. Er nimmt an, daß die Reaktionen zwischen M und M_1 mit endlicher Geschwindigkeit verlaufen, daß die Lichtabsorption sehr stark und der Umsatz so gering ist, daß die Konzentration von M als konstant betrachtet werden kann. Er erklärt durch diese Annahmen insbesondere die Erscheinung, daß bei der von ihm untersuchten Umlagerung des Nitroterephthalaldehyds die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit (in meiner Bezeichnung z/t) mit steigender Zeit abnimmt. Es mag darauf hingewiesen werden, daß diese Erscheinung auch mit den hier gebrauchten Annahmen verträglich ist. Wenn Ausgangsstoff und Endprodukt gleich stark absorbieren und das Lösungsmittel nicht sensibilisiert, gilt Gleichung 4. Bildet man aus ihr z/t , so sieht man, daß dieser Ausdruck mit steigendem t abnimmt. Dasselbe gilt bei Gleichung 5 infolge des zweiten Gliedes. Das gleiche gilt für die Gleichungen 14 und 15. Die Gleichungen 4 und 14 geben auch für $J_0 = \infty$ $d(z/t)/dJ_0 = 0$, entsprechend den Beobachtungen von JANSSEN. Es ist daher denkbar, daß sich entgegen der Ansicht WEIGERTS¹⁰ seine Beobachtungen und die JANSSENS einheitlich deuten lassen. Eine Berechnung der Versuche JANSSENS auf Grund der hier aufgestellten Formeln konnte nicht versucht werden, da die Lichtabsorption des Reaktionsproduktes nicht bekannt ist. Eine Berechnung WEIGERTSCHER Versuche findet sich in meiner ungefähr gleichzeitig an dieser Stelle erscheinenden Mitteilung „Über die photochemische Umwandlung des *o*-Nitrobenzaldehyds II“.

IV. Photochemische Umlagerung mit Rückumwandlung.

1. Die Rückumwandlung sei eine langsame Dunkelreaktion, das Lösungsmittel sensibilisiere nicht. Zu den in I. angenommenen

⁹ Z. physikal. Chem. B 18, 1932, S. 258.

¹⁰ Ebendort B 18, 1932, S. 368.

Reaktionen kommt $M_2 \xrightarrow{k_2, q} M_1$ hinzu. Die jeweilige Konzentration von M_1 ist $A - x + y + q$, die von M_2 $z - q$. Die Gleichungen 1 bleiben unverändert. Die Geschwindigkeitsgleichungen sind

$$dx/dt = kJ\alpha_1(A - \beta x + q), \quad dq/dt = k_2(\beta x - q).$$

Setzt man die Konzentration des Produkts M_2 $\beta x - q = r$, so folgt

$$dr/dt = \beta kJ\alpha_1 A - (\beta kJ\alpha_1 + k_2)r, \quad \text{wo } J = J_0 e^{-(M+Lr)s} \quad \text{und} \\ L = \alpha_2 - \alpha_1.$$

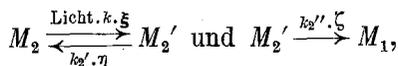
Die wie früher zu führende Durchrechnung gibt

$$\frac{t}{S} = \int_0^r \frac{(M + Lr) dr}{\beta kJ_0 \alpha_1 (A - r) [1 - e^{-(M+Lr)S}] - k_2 r S (M + Lr)}. \quad (23)$$

Die geschlossene Integration ist wieder bei $\alpha_1 = \alpha_2$, bei sehr starker und bei schwacher Absorption möglich. Der Raumsparnis halber setze ich diese Formeln nicht her. Für die von M_1 absorbierte Energie ergeben sich Ausdrücke, die nicht geschlossen integrierbar sind. Das Güteverhältnis ist von β verschieden und hängt von der Zeit ab.

2. Bezüglich der Rückumwandlung gilt dieselbe Annahme wie im vorigen Fall. Das Lösungsmittel sensibilisiert wie bei II. Die Konzentration des gebildeten M_2 ist $r = \beta(x + v) - q$. Es kommt dieselbe Formel heraus wie im vorigen Fall; nur ist im Nenner der rechten Seite $\alpha_1(A - r)$ durch $M - \alpha_1 r$ zu ersetzen.

3. Die Rückumwandlung ist eine Lichtreaktion; das Lösungsmittel sensibilisiert nicht. Dann ist zu den Reaktionsgleichungen von I. hinzuzufügen



wobei k_2' und k_2'' als sehr groß angenommen werden.

Die jeweiligen Konzentrationen sind

$$\begin{array}{cccc} M_1 & M_2' & M_2 & M_2' \\ A - x + y + \zeta & x - y - z & z - \xi + \eta & \xi - \eta - \zeta. \end{array}$$

Die Gl. 1 bleibt bestehen. Ferner ist $\xi = \eta + \zeta$, $\eta/\zeta = k_2'/k_2''$, $\xi = \zeta(1 + k_2'/k_2'')$ und mit $\beta_2 = k_2''/(k_2' + k_2'')$, $\zeta = \beta_2 \xi$, $\eta = (1 - \beta_2)\xi$. Daher sind die Geschwindigkeitsgleichungen $dx/dt = kJ\alpha_1(A - \beta x + \beta_2 \xi)$, $d\xi/dt = kJ\alpha_2(\beta x - \beta_2 \xi)$.

Setzt man die Konzentration von M_2 , $\beta x - \beta_2 \xi = \omega$, so erhält man $d\omega/dt = kJ [\beta \alpha_1 A - (\beta \alpha_1 + \beta_2 \alpha_2) \omega]$, wo $J = J_0 e^{-(M+L\omega)s}$, $L = \alpha_2 - \alpha_1$. Daraus folgt

$$\frac{kJ_0}{S} t = \int_0^{\omega} \frac{(M+L\omega) d\omega}{[\beta \alpha_1 A - (\beta \alpha_1 + \beta_2 \alpha_2) \omega] [1 - e^{-(M+L\omega)s}]}. \quad (24)$$

Geschlossene Integration ist wieder bei $\alpha_1 = \alpha_2$ sowie bei sehr starker oder schwacher Absorption möglich. Die von M_1 absorbierte Energie läßt sich in geschlossener Form darstellen; das Güteverhältnis ist aber keine einfache Funktion von β und β_2 und hängt von der Zeit ab.

4. Die Rückverwandlung ist eine Lichtreaktion wie bei 3; das Lösungsmittel sensibilisiert die Umwandlung von M_1 (aber nicht die von M_2) wie bei II. Setzt man die Gesamtkonzentration von M_2 $\beta(x+u) - \beta_2 \xi = \rho$, so hat man

$$d\rho/dt = kJ [\beta M - \rho(\beta \alpha_1 + \beta_2 \alpha_2)] \text{ und } J = J_0 e^{-(M+L\rho)s}.$$

Das Ergebnis der Integration unterscheidet sich von dem vorigen dadurch, daß ω durch ρ und im ersten Glied des Nenners der rechten Seite $\beta \alpha_1 A$ durch βM zu ersetzen ist.

V. Bemerkungen über das photochemische Zahlenrechnen.

Setzt man Energien in *cal* und Wellenlängen in $m\mu$ an, so ist die Geschwindigkeitskonstante der dem EINSTEIN'SCHEN Gesetz folgenden Lichtreaktionen

$$k = \frac{1}{N h \nu} = \frac{\lambda}{28.415 \times 10^6}.$$

Diese Größe bezieht sich auf ein Mol; durch ihre Einführung ist das Mol als Masseneinheit festgelegt. Führt man als Lichtintensität die auf 1 cm^2 in der Sekunde auftreffende Lichtenergie ein, so sind dadurch die Flächen- und Zeiteinheit bestimmt. Wird außerdem die Schichtdicke in *cm* gemessen, so ist dadurch der cm^3 als Raumeinheit und daher Mol/cm^3 als Konzentrationseinheit festgelegt. Da die Absorptionskonstanten durch $J = J_0 e^{-\alpha c s}$ eingeführt sind, müssen sie auf die Basis *e*, auf *cm* als Längen- und auf Mol/cm^3 als Konzentrationseinheit bezogen werden. Ist eine Konzentration *C* als Gramme in $a \text{ cm}^3$ angegeben, so ist die in die Formeln einzusetzende Konzentration $c = C/ma$, wo *m* das Molgewicht. Ist eine Extinktionskonstante *k* entsprechend der Formel $J = J_0 10^{-ks}$ gegeben, so ist in die Formeln einzusetzen $\alpha = k/\log e$. Die der Formel $J = J_0 10^{-kCs}$ entsprechenden Extinktionskonstanten gelöster Stoffe sind zu ersetzen durch $\alpha = ma k/\log e$. Die Division durch $\log e$ erübrigt sich, wenn die Absorptionskonstante als Faktor im Exponenten steht, da $e^\alpha = 10^k$. Auch sonst fällt der Divisor $\log e$ meistens, aber doch nicht immer heraus. Die Fak-

toren ma heben sich nur teilweise heraus. Will man die C und k direkt verwenden und kennzeichnet man die so definierten Konzentrationen durch einen darüber gesetzten Strich, so geht z. B. Gleichung 7 über in

$$\bar{z} = \frac{\bar{A} K (10^E - 1)}{K \cdot 10^E - \bar{A} S (k_2 - k_1)}, \quad K = 2 \log e - S (k_1 \bar{A} + k_L),$$

$$E = \frac{1}{2 \log e} k m a k_1 J_0 t \beta [2 \log e - S (\bar{A} k_2 + k_L)].$$

Z u s a m m e n f a s s u n g.

Es werden für eine photochemische Umlagerung mit teilweiser Inaktivierung der angeregten Molekeln *unter Berücksichtigung der Absorption aller vorhandenen Stoffe* bei guter Durchmischung und sehr großer Geschwindigkeit der beteiligten Dunkelreaktionen Formeln für den Umsatz und die absorbierten Lichtenergien abgeleitet (auch für Fälle von sensibilisierender Wirkung des Lösungsmittels, vorgelagerten Gleichgewichten und Rückverwandlung des Produktes). Die Absorption durch das Lösungsmittel und durch das Endprodukt können den Reaktionsablauf stark beeinflussen. Das Güteverhältnis hängt in den einfacheren Fällen bei gegebener Temperatur von den Versuchsbedingungen nicht ab und kann auch von der Wellenlänge unabhängig sein.