

Das Zeitgesetz der photochemischen Folgereaktion 1. Ordnung unter Berücksichtigung der inneren Lichtfilterwirkung*

Gertraud Mark und Franz Mark

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, Mülheim (Ruhr)

(Z. Naturforsch. **29 a**, 610–613 [1974]; eingegangen am 12. Dezember 1973)

The Rate Expression for Photochemical Consecutive Reactions of the First Order with Consideration of the Internal Filter Effect

The rate expression for the photochemical consecutive reaction of first order $A \xrightarrow{h\nu} B \xrightarrow{h\nu} C$, where A, B, and C absorb, is integrated in closed form. The concentrations can be given only as implicit functions of time. The approach can be generalized to derive closed, but implicit expressions for the concentration of A for photochemical consecutive reactions with an arbitrary number of first order steps.

1. Einleitung

Nur für wenige photochemische Reaktionstypen ist der allgemeine analytische Zusammenhang zwischen Belichtungszeit und Stoffumsatz, also die formale Photokinetik¹, bestimmt worden. Kling, Nikolaiski und Schläfer² behandelten die photochemische Reaktion 1. Ordnung $A \xrightarrow{h\nu} B$ für den Fall, daß sowohl Substanz A als auch B Licht absorbieren, das heißt, daß die Eigenabsorption des Reaktionsproduktes im Verlauf der Bestrahlung zu einer inneren Lichtfilterwirkung führt. Weiters ist der Zeitverlauf einer Photo-Umwandlung $A \xrightarrow{h\nu} B \xrightarrow{h\nu} C$, einer Photocyclisierung⁴ und von einfachen Photo-Additionen und -Isomerisierungen⁵ untersucht worden. Näherungslösungen wurden angegeben für eine Photoreaktion⁶ sowie für zwei parallele Photoreaktionen⁷, wenn jeweils gleichzeitig ein thermischer Prozeß vorliegt. Belluš und Mitarbeiter⁸ lösten die photokinetischen Gleichungen für kompetitive Photoreaktionen des Typs $A \xrightarrow{h\nu} B_1$, $A \xrightarrow{h\nu} B_2$, ..., $A \xrightarrow{h\nu} B_n$. In allen erwähnten Fällen ist die innere Lichtfilterwirkung der Reaktionsprodukte berücksichtigt worden.

Für die photochemische Folgereaktion 1. Ordnung $A \xrightarrow{h\nu} B \xrightarrow{h\nu} C$ sind von Mauser und Mitarbeitern⁹ die Differentialgleichungen für den Zusammenhang der Konzentrationen A, B und C aufgestellt, aber nicht gelöst worden. Im folgenden wird das Zeitgesetz der photochemischen Folgereaktion in geschlossener Form abgeleitet und die Verallgemeinerung des Lösungsweges für eine beliebige Anzahl photochemischer Folgereaktionen 1. Ordnung aufgezogen.

2. Konzentrationsverlauf von A

Bei der Aufstellung des Zeitgesetzes der photochemischen Folgereaktion wird das kinetische Bruttoschema



zugrundegelegt. Voraussetzung für die Gültigkeit von (1) ist, daß für alle intermediär auftretenden, kinetisch nicht faßbaren Zwischenstufen die Stationaritätsbedingung erfüllt ist und daß diese Zwischenprodukte nicht merklich absorbieren^{1, 2}. Für die Reaktions- und Versuchsparameter wird weitgehend die Bezeichnungsweise von Kling, Nikolaiski und Schläfer² übernommen.

t	Belichtungszeit,
a_0, b_0, c_0, d_0	Ausgangskonzentration von A, B, C, D zur Zeit $t = 0$ in $[\text{mol l}^{-1}]$,
a, b, c, d	laufende Konzentration von A, B, C, D zur Zeit t in $[\text{mol l}^{-1}]$,
κ_i	molarer natürlicher Extinktionskoeffizient der i -ten Komponente in $[\text{mol}^{-1} \text{l cm}^{-1}]$,
l	Schichtdicke des Reaktionsraumes in $[\text{cm}]$,
Q_0	Quantenstromdichte der zur Zeit t einfallenden monochromatischen Strahlung in $[\text{einstein l}^{-1} \text{t}^{-1}]$,
Q_i	zur Zeit t von der i -ten Komponente absorbierte Quantenstromdichte in $[\text{einstein l}^{-1} \text{t}^{-1}]$,

* Herrn Prof. Dr. G. O. Schenck zum 60. Geburtstag gewidmet.

Sonderdruckanforderungen an Dr. Franz Mark, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr, Stiftstraße 34–36.



φ_i Quantenausbeute der i -ten Komponente, d. h. die Anzahl der von der i -ten Komponente umgesetzten Moleküle pro Anzahl der von dieser Komponente absorbierten Lichtquanten,
 γ_{BA} siehe Definition (7).

Die zeitliche Änderung der Konzentrationen für das Schema (1) ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} -da/dt &= \varphi_A Q_A, \\ -db/dt &= \varphi_B Q_B - \varphi_A Q_A, \\ -dc/dt &= -\varphi_B Q_B. \end{aligned} \quad (2)$$

Für die von der Substanz A z. B. absorbierte Quantenstromdichte läßt sich bei Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes ganz allgemein folgender Zusammenhang mit den Konzentrationen, den Extinktionskoeffizienten und der gesamten einfallenden Quantenstromdichte ableiten^{2, 10, 11}:

$$Q_A = \frac{Q_0 \kappa_A a}{\kappa_A a + \kappa_B b + \kappa_C c} \cdot \{1 - \exp[-(\kappa_A a + \kappa_B b + \kappa_C c)l]\}. \quad (3)$$

Der Ausdruck in der geschweiften Klammer berücksichtigt die durch das Reaktionsgefäß hindurchtretende Quantenstromdichte; bei Totalabsorption ist der Exponentialterm vernachlässigbar. Q_0 soll im weiteren zeitlich konstant angenommen werden. Mit der Beziehung (3) und der Abkürzung

$$\mathfrak{X} \equiv \kappa_A a + \kappa_B b + \kappa_C c$$

lauten die zu lösenden kinetischen Gln. (2)

$$\frac{-da}{dt} = \frac{Q_0 \varphi_A \kappa_A a}{\mathfrak{X}} \{1 - \exp[-\mathfrak{X}l]\}, \quad (4a)$$

$$\frac{-db}{dt} = \frac{Q_0 [\varphi_B \kappa_B b - \varphi_A \kappa_A a]}{\mathfrak{X}} \{1 - \exp[-\mathfrak{X}l]\}. \quad (4b)$$

Die 3. Gleichung in (2) ist nicht unabhängig von den ersten zwei, sondern über die Stöchiometrie nach

$$a + b + c = a_0 + b_0 + c_0 \quad (5)$$

mit diesen verknüpft. Das Differentialgleichungssystem (4) kann nun entkoppelt werden, wenn man die – parametrisch von der Zeit abhängigen – Beziehungen zwischen den Konzentrationen herstellt:

$$db/da = \gamma_{BA} (b/a) - 1. \quad (6)$$

Die Zahl γ_{BA} ist definiert durch

$$\gamma_{BA} \equiv \varphi_B \kappa_B / \varphi_A \kappa_A. \quad (7)$$

Bei der Lösung von (6) sind 2 Fälle zu unterscheiden, je nachdem ob γ_{BA} gleich oder ungleich 1 ist. Für $\gamma_{BA} \neq 1$ ergibt sich

$$b = \left\{ \frac{b_0}{a_0} + \frac{1}{1 - \gamma_{BA}} \right\} a_0^{1 - \gamma_{BA}} a^{\gamma_{BA}} - \frac{a}{1 - \gamma_{BA}}, \quad (8a)$$

für $\gamma_{BA} = 1$

$$b = \{b_0/a_0 + \ln a_0\} a - a \ln a. \quad (8b)$$

Die Beziehungen (8) zwischen a und b gelten allgemein, d. h. auch bei unvollständiger Absorption. Die Differentialgleichung (4a) wird jedoch nur für den Spezialfall der Totalabsorption gelöst.

Mit den Gln. (8) sowie (5) und bei Vernachlässigung des Exponentialterms läßt sich (4a) geschlossen integrieren. Man erhält für $\gamma_{BA} \neq 1$

$$\varrho_1 [(a/a_0) - 1] + \varrho_2 [(a/a_0)^{\gamma_{BA}} - 1] + \varrho_3 \ln(a/a_0) = -\varphi_A \kappa_A Q_0 t \quad (9a)$$

und für $\gamma_{BA} = 1$

$$\sigma_1 [(a/a_0) - 1] + \sigma_2 (a/a_0) \ln(a/a_0) + \sigma_3 \ln(a/a_0) = -\varphi_A \kappa_A Q_0 t. \quad (9b)$$

Darin sind die Größen ϱ_1 , ϱ_2 und ϱ_3 bzw. σ_1 , σ_2 und σ_3 folgendermaßen zusammengesetzt:

$$\begin{aligned} \varrho_1 &= a_0 \left[(\kappa_A - \kappa_C) - (\kappa_B - \kappa_C) \frac{1}{1 - \gamma_{BA}} \right], \\ \varrho_2 &= a_0 \left[(\kappa_B - \kappa_C) \left(\frac{b_0}{a_0} + \frac{1}{1 - \gamma_{BA}} \right) \frac{1}{\gamma_{BA}} \right], \\ \varrho_3 &= a_0 (1 + b_0/a_0 + c_0/a_0) \kappa_C, \\ \sigma_1 &= a_0 [(\kappa_A + \kappa_B - 2\kappa_C) + (\kappa_B - \kappa_C) b_0/a_0], \\ \sigma_2 &= a_0 (\kappa_C - \kappa_B), \\ \sigma_3 &= a_0 (1 + b_0/a_0 + c_0/a_0) \kappa_C. \end{aligned} \quad (10)$$

In (9) ist die Konzentration von A nur als implizite Funktion der Zeit gegeben. Eine explizite Darstellung für beliebige Werte φ_i und κ_i ist nicht möglich. Für kleine Umsätze, d. h. kurze Belichtungszeiten, läßt sich aber eine nach Potenzen von t geordnete Reihe herleiten, die für γ_{BA} gleich oder ungleich 1 gilt:

$$a = a_0 + \tau_1 (Q_0 t) + \tau_2 (Q_0 t)^2 + \tau_3 (Q_0 t)^3. \quad (11)$$

Mit der Abkürzung $\mathfrak{X}_0 \equiv \kappa_A a_0 + \kappa_B b_0 + \kappa_C c_0$ lauten die Koeffizienten τ_1 und τ_2

$$\begin{aligned} \tau_1 &= -\varphi_A (\kappa_A a_0 / \mathfrak{X}_0) \\ \tau_2 &= \frac{1}{2} a_0 \varphi_A^2 \kappa_A^2 \{ \mathfrak{X}_0 - a_0 (\kappa_A - \kappa_B) - b_0 \gamma_{BA} (\kappa_B - \kappa_C) \} 1 / \mathfrak{X}_0^3. \end{aligned} \quad (12a)$$

Der Koeffizient τ_3 sei aus Gründen der Übersichtlichkeit nur für den Fall $b_0 = c_0 = 0$ angeführt

$$\tau_3 = -\frac{1}{6a_0^2} \frac{\varphi_A^3}{\kappa_A} \left\{ \frac{3\kappa_B^2}{\kappa_A} - 2\kappa_B + \gamma_{BA}(\kappa_B - \kappa_C) \right\}. \quad (12b)$$

Der Koeffizient τ_1 enthält neben φ_A noch die mit den zugehörigen Extinktionskoeffizienten gewogenen Anfangskonzentrationen von A, B und C. Diese so gewichteten Konzentrationen stellen die photochemisch wirksamen Konzentrationen dar. Das Verhältnis $(\kappa_A a_0)/\mathfrak{X}_0$ ist der Bruchteil der von A zu Beginn der Reaktion absorbierten Quantenstromdichte und kann als photochemischer Molenbruch der Substanz A bezeichnet werden*. Für kleine Zeiten nimmt somit die Konzentration von A proportional der Quantenausbeute φ_A und dem photochemischen Molenbruch von A ab.

Sind die Anfangskonzentrationen von B und C null, so machen sich Reaktionsgrößen von B in (11) erst im quadratischen Term bemerkbar; Reaktionsgrößen von C beeinflussen dann das Glied $\sim t^3$. Ist jedoch b_0 und $c_0 \neq 0$ gewählt, so gehen die Größen von B und C bereits in τ_1 ein.

3. Konzentrationsverlauf von B

Die Konzentration des Zwischenproduktes B ist über die Beziehung (8) mit der Konzentration von A verknüpft. Da jedoch der Konzentrationsverlauf von A nach (9) nicht explizit als Funktion der Zeit gegeben ist, gelang es nicht, eine geschlossene Darstellung von b zu finden. Es kann jedoch gezeigt werden, daß die Konzentration von B für endliche Zeiten höchstens einen Extremwert erreicht, der ein Maximum ist.

Einen geeigneten Ausdruck für die zeitliche Ableitung von b findet man mittels der Beziehung (8) nach $db/dt = db/da \cdot da/dt$. Da für endliche Zeiten $(da/dt) \neq 0$ ist, genügt es, die Nullstellen von (db/da) aufzusuchen; aus (8a) ergibt sich für diejenige Konzentration von A, für welche die Konzentration von B einen Extremwert erreicht

$$a_{(b=b_{\text{extr}})} = a_0 \zeta^{1/(\gamma_{BA}-1)}; \quad \gamma_{BA} \neq 1 \quad (13a)$$

bzw. aus (8b)

$$a_{(b=b_{\text{extr}})} = a_0 \exp[(b_0/a_0) - 1]; \quad \gamma_{BA} = 1 \quad (13b)$$

mit der Abkürzung

$$\zeta \equiv \frac{1}{\gamma_{BA}} \frac{1}{[(b_0/a_0)(1 - \gamma_{BA}) + 1]}. \quad (14)$$

* Herrn Dr. P. Potzinger danken wir für diesen Hinweis.

Infolge der zusätzlichen Forderung $a_{(b=b_{\text{extr}})} \leq a_0$ für (13) kann sich bei vorgegebenem γ_{BA} nur für bestimmte Wertebereiche der Anfangskonzentrationen a_0 und b_0 ein Extremwert von b ausbilden. Aus $\zeta^{1/(\gamma_{BA}-1)} \leq 1$ läßt sich die Bedingung $a_0/b_0 \geq \gamma_{BA}$ für das Auftreten eines Extremwertes von b herleiten; ist diese Bedingung erfüllt, so erlangt die Konzentration von B den Extremwert

$$b_{\text{extr}} = \frac{a_0}{1 - \gamma_{BA}} \left\{ \left[\frac{b_0}{a_0} (1 - \gamma_{BA}) + 1 \right] \cdot \zeta^{\gamma_{BA}/(\gamma_{BA}-1)} - \zeta^{1/(\gamma_{BA}-1)} \right\}; \quad \gamma_{BA} \neq 1. \quad (15a)$$

bzw.

$$b_{\text{extr}} = a_0 \exp[b_0/a_0 - 1]; \quad \gamma_{BA} = 1 \quad (15b)$$

Aus der zweiten zeitlichen Ableitung von b an der Stelle $t = t_{\text{extr}}$

$$\left(\frac{d^2b}{dt^2} \right)_{t=t_{\text{extr}}} = - \left(\frac{da}{dt} \right)^2 \cdot \left[\frac{b_0}{a_0} (1 - \gamma_{BA}) + 1 \right] \gamma_{BA} a a_0^{1-\gamma_{BA}} a_{\text{extr}}^{\gamma_{BA}-2} \quad (16)$$

folgt, daß für den Wertebereich $a_0/b_0 \geq \gamma_{BA}$ die Konzentration von B einen Maximalwert erreicht. Für $a_0/b_0 = \gamma_{BA}$ liegt dieses Maximum zur Anfangszeit $t=0$ vor und ist gleich der Anfangskonzentration b_0 . Für Werte $a_0/b_0 < \gamma_{BA}$ fällt b streng monoton ab; dies ergibt sich daraus, daß die Konzentration von B für alle $t > 0$ keinen Extremwert besitzt, daß für alle $t \geq 0$ (db/dt) stetig ist und daß $(db/dt)_{t=0} < 0$ ist. Bei der photochemischen Folgereaktion bestimmt demnach die Größe γ_{BA} in ähnlicher Weise wie bei der thermischen Folgereaktion $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_1/k_2 den Konzentrationsverlauf von B¹².

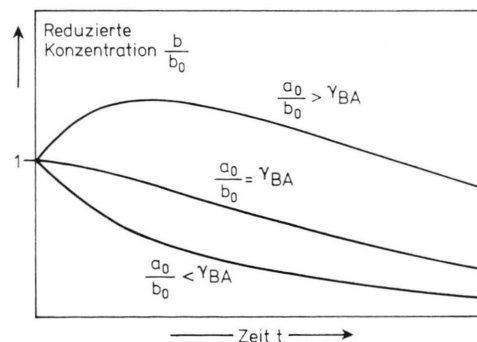


Abb. 1. Konzentrationsverlauf von B in Abhängigkeit vom Verhältnis der Anfangskonzentrationen a_0/b_0 zu $\gamma_{BA} \equiv \frac{\varphi_B \kappa_B}{\varphi_A \kappa_A}$.

In der Abb. 1 wird die reduzierte Konzentration von B in Abhängigkeit von der Belichtungszeit dargestellt, und zwar für die Fälle γ_{BA} kleiner, größer und gleich dem Verhältnis der Anfangskonzentrationen a_0/b_0 .

Aus dem Wert b_{\max} kann nach (15) die Verhältniszahl γ_{BA} errechnet werden. Weiters läßt sich die der Maximalkonzentration von B zugehörige Zeit t_{\max} durch Einsetzen von (13) und (15) in (9) allein durch die Größen φ_i und κ_i ausdrücken. Diese Beziehungen für b_{\max} und t_{\max} gelten auch dann noch, wenn keine Totalabsorption stattfindet.

4. Photochemische Folgereaktion mit einer beliebigen Anzahl von Reaktionsschritten 1. Ordnung

Die Möglichkeit, einen geschlossenen analytischen Zusammenhang zwischen Stoffumsatz und Belichtungszeit herzuleiten, soll an dem Beispiel der Reaktionskette $A \xrightarrow{h\nu} B \xrightarrow{h\nu} C \xrightarrow{h\nu} D$ aufgezeigt werden.

Mit der Abkürzung $\mathfrak{X} \equiv \kappa_A a + \kappa_B b + \kappa_C c + \kappa_D d$ und mit $a + b + c + d = a_0 + b_0 + c_0 + d_0$ lautet das gekoppelte System der kinetischen Differentialgleichungen

$$-\frac{da}{dt} = \frac{Q_0 \varphi_A \kappa_A a}{\mathfrak{X}} \{1 - \exp[-\mathfrak{X}l]\}, \quad (17a)$$

$$-\frac{db}{dt} = \frac{Q_0(\varphi_B \kappa_B b - \varphi_A \kappa_A a)}{\mathfrak{X}} \{1 - \exp[-\mathfrak{X}l]\}, \quad (17b)$$

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{Q_0(\varphi_C \kappa_C c - \varphi_B \kappa_B b)}{\mathfrak{X}} \{1 - \exp[-\mathfrak{X}l]\}. \quad (17c)$$

Aus (17a) und (17b) erhält man über (6) wiederum die Beziehung (8), in der b durch a ausgedrückt ist. Dadurch wird es möglich, aus (17a) und

(17c) nach derselben Vorgangsweise, die zu (6) führt, eine differentielle Beziehung allein zwischen a und c zu gewinnen

$$\frac{dc}{da} = \gamma_{CA} \frac{c}{a} - \gamma_{BA} \left\{ \frac{b_0}{a_0} + \frac{1}{1 - \gamma_{BA}} \right\} a_0^{1-\gamma_{BA}} a^{\gamma_{BA}-1} + \frac{\gamma_{BA}}{1 - \gamma_{BA}}; \quad \gamma_{BA} \neq 1; \quad (18a)$$

$$\frac{dc}{da} = \gamma_{CA} \frac{c}{a} - \gamma_{BA} \left\{ \frac{b_0}{a_0} + \ln a_0 \right\} + \gamma_{BA} \ln a; \quad \gamma_{BA} = 1. \quad (18b)$$

Darin ist, analog zu (7), die Verhältniszahl $\gamma_{CA} \equiv (\varphi_C \kappa_C)/(\varphi_A \kappa_A)$ eingeführt. Das allgemeine Integral von (18) ist nach bekannten Sätzen¹³

$$c = a^{\gamma_{CA}} \left\{ Z + \int a^{-\gamma_{CA}} \left[-\gamma_{BA} \left\{ \frac{b_0}{a_0} + \frac{1}{1 - \gamma_{BA}} \right\} a_0^{1-\gamma_{BA}} \cdot a^{\gamma_{BA}-1} + \frac{\gamma_{BA}}{1 - \gamma_{BA}} \right] da \right\}; \quad \gamma_{BA} \neq 1; \quad (19a)$$

$$c = a^{\gamma_{CA}} \left\{ Z + \int a^{-\gamma_{CA}} [-\gamma_{BA} \{ b_0/a_0 + \ln a_0 \} + \gamma_{BA} \ln a] da \right\}; \quad \gamma_{BA} = 1, \quad (19b)$$

wobei Z eine durch die Anfangsbedingungen festzulegende Integrationskonstante ist. Sind die Konzentrationen b bzw. c nach (8) bzw. (19) durch a ausgedrückt, kann schließlich (17a) integriert werden.

Das an dem Beispiel aufgezeigte Lösungsverfahren kann auch bei Vorliegen weiterer Reaktionsschritte fortgesetzt werden, da stets die Konzentration eines beliebigen Folgeproduktes durch Differentialgleichungen vom Typ (18) mit a verbunden ist, und diese Differentialgleichungen geschlossen integrierbar sind.

Herrn Dr. O. Jaenicke danken wir für die Anregung zu dieser Arbeit.

¹ H. Mauser, Z. Naturforsch. **22b**, 367 [1967].

² O. Kling, E. Nikolaïski u. H. L. Schläfer, Ber. dtsch. Bunsenges. physik. Chem. **67**, 883 [1963].

³ G. Zimmermann, Lue-Yung Chow u. Un-Jin Paik, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3528 [1958].

⁴ G. M. Badger, R. J. Drewer u. G. E. Lewis, Austr. J. Chem. **19**, 643 [1966].

⁵ H. Mauser, Z. Naturforsch. **22b**, 371 [1967].

⁶ H. F. Wasgestian u. H. L. Schläfer, Ber. dtsch. Bunsenges. f. physik. Chem. **71**, 489 [1967].

⁷ P. Ricciari u. E. Zinato, Z. phys. Chem. N. F. **79**, 28 [1972].

⁸ D. Belluš, P. Hrdlovič u. P. Slama, Coll. Czech. Chem. Comm. **33**, 2646 [1968].

⁹ H. Mauser, G. Gauglitz u. F. Stier, Liebigs Ann. Chem. **739**, 84 [1970].

¹⁰ J. Plotnikow, Allgemeine Photochemie, W. de Gruyter, 1936, S. 341.

¹¹ A. Beckett u. G. Porter, Trans. Faraday Soc. **59**, 2038 [1963].

¹² S. W. Benson, The Foundations of Chemical Kinetics, McGraw-Hill, New York 1960, S. 35.

¹³ H. G. Zachmann, Mathematik für Chemiker, Verlag Chemie, Weinheim 1972, S. 437.