

Strahlungslose Energieübertragung von angeregten N-Heteroareniumkationen zu Rhodamin B*

J. Bendig und D. Kreysig

Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, Bereich Organische Photochemie, Berlin, DDR.

Z. Naturforsch. **33a**, 78–82 [1978]; eingegangen am 9. November 1977.

Non-Radiative Energy Transfer from Excited N-Heteroarenium Cations to Rhodamin B.

The systems acridizinium- and N-methylacridinium ion, respectively, as energy donors and rhodamin B (tetrafluoroborate) as energy acceptor show in solutions of low viscosity (solvent: methanol) energy transfer by resonance, in which a multi-step mechanism is participating. The experimental results of the detected singlet-singlet transfer are in good agreement with the predictable values of Förster's theory, if the spectroscopic parameters of the donor and the acceptor are corrected by assumption of their dependence upon concentration.

1. Einleitung

Die Lösung der Fluoreszenz durch Substanzen, die bei niedrigen Wellenzahlen absorbieren, wird auf eine auch über größere Abstände stattfindende Übertragung der Anregungsenergie zurückgeführt. Eine quantitative Theorie dieser Fluoreszenz-löschung wurde von Förster angegeben [1–4]. Unter der Voraussetzung einer statistischen Verteilung der angeregten (${}^1\text{A}^*$) und der Löscher-moleküle (R) und einer Energieübertragung von ${}^1\text{A}^*$ nach R in einer Einschritt-Reaktion



gilt für die Abnahme der Fluoreszenzquantenaus-beute [2]

$$\varphi_{\text{f}}/\varphi_{\text{f},0} = 1 - \sqrt{\pi} \gamma \exp(\gamma^2) (1 - \text{erf } \gamma) \quad (2)$$

mit

$$\gamma = \frac{\sqrt{\pi} \varphi_{\text{f},0}}{2} \frac{[\text{R}]}{[\text{R}_0]} ; \quad \text{erf } \gamma = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \exp(-t^2) dt. \quad (3)$$

$\varphi_{\text{f},0}$ ist die Fluoreszenzquantenausbeute bei Ab-wesenheit des Löschers, $[\text{R}]$ die aktuelle und $[\text{R}_0]$ die kritische Konzentration an Löscher, die durch spektroskopische Parameter des Systems festgelegt ist (4) [5]:

$$[\text{R}_0] = 5,18 \cdot 10^{-10} n^2 (\bar{\nu}^{\text{AR}})^2 \cdot (\varphi_{\text{f},0} \int_0^{\infty} I_{\text{f}}^{\text{A}}(\bar{\nu}) \varepsilon^{\text{R}}(\bar{\nu}) d\bar{\nu})^{-1/2}, \quad (4)$$

* X. Mitteilung über Desaktivierungsverhalten von Arenen und Heteroarenen.

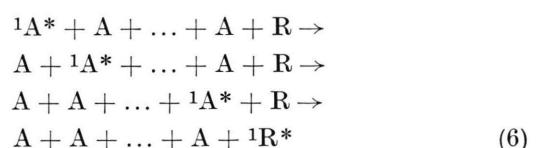
Reprint requests to Prof. Dr. D. Kreysig, Sektion Chemie, Organische Photochemie, Humboldt-Universität Berlin, Hessische Straße 1/2, DDR-1040 Berlin.

n	Brechungsindex des Lösungsmittels,
$\bar{\nu}^{\text{AR}}$	Mittelwert der Wellenzahl im Überlappungs-bereich von $I_{\text{f}}^{\text{A}}(\bar{\nu})$ und $\varepsilon^{\text{R}}(\bar{\nu})$ in cm^{-1} ,
$\varepsilon^{\text{R}}(\bar{\nu})$	Absorptionsspektrum des Energieakzeptors in $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$,
$I_{\text{f}}^{\text{A}}(\bar{\nu})$	Fluoreszenzspektrum des Energiedonators in em mit $\int_0^{\infty} I_{\text{f}}^{\text{A}}(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = 1$,
$[\text{R}_0]$	in mol l^{-1} .

Ebenso wie die kritische Konzentration ist der kritische Abstand r_{AR} eine Größe, die die Ge-schwindigkeit des Löschprozesses charakterisiert [2, 6]:

$$[\text{R}_0] = (7,66 \cdot 10^{-8})^3 / r_{\text{AR}}. \quad (5)$$

Da in der Regel auch eine Überlagerung von Ab-sorptionsspektrum $\varepsilon^{\text{A}}(\bar{\nu})$ und Fluoreszenzspektrum des Energiedonators existiert, muß eine strahlungs-lose Energieübertragung nach (6) berücksichtigt werden.



Für die Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute gilt in diesem Falle

$$\varphi_{\text{f}}/\varphi_{\text{f},0} = \frac{1 - \sqrt{\pi} \gamma \exp(\gamma^2) (1 - \text{erf } \gamma)}{1 - (y/y + 1) \sqrt{\pi} \gamma \exp(\gamma^2) (1 - \text{erf } \gamma)}. \quad (7)$$

Hierbei gilt

$$y = \frac{[\text{A}]}{[\text{R}]} \frac{[\text{R}_0]}{[\text{A}_0]} ; \quad \gamma = \frac{\sqrt{\pi} \varphi_{\text{f},0}}{2} \left(\frac{[\text{A}]}{[\text{A}_0]} + \frac{[\text{R}]}{[\text{R}_0]} \right). \quad (8)$$



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Entscheidend für die Berücksichtigung eines solchen Mehrstufenmechanismus ist der Quotient y , der für Systeme mit $[R_0] \ll [A_0]$ unter der Meßbedingung $[R] > [A]$ vernachlässigbar klein ist [7, 8]. Die in dieser Arbeit untersuchten Systeme N-Methylacridiniumion/Rhodamin B(BF₄) (I) [10] und Acridiniumion/Rhodamin B(BF₄) (II) in Methanol zeichnen sich durch eine Reihe Besonderheiten aus. Bei Variation der Konzentration ändert sich das Absorptionsspektrum des Rhodamin B(BF₄) [12], was sowohl bei der Bestimmung des prozentualen Anteils von A und R an der gesamten Absorption des Anregungslichtes bei der Berechnung von $[R_0]$, wie auch bei der Korrektur des Reabsorptionseinfusses auf φ_f bzw. $\varphi_{f,0}$ berücksichtigt werden muß. Weiterhin ist im Falle des Acridiniumions eine Selbstlöschung der Fluoreszenz bei Konzentrationserhöhung zu beobachten [11], was Korrekturen des experimentellen $\varphi_f/\varphi_{f,0}$ -Quotienten erfordert ($\varphi_{f,0} = f([A])$) und bei der Berechnung von $[A_0]$ und $[R_0]$ zu beachten ist. Darüber hinaus ist auf Grund der geringen Viskosität des Lösungsmittels Methanol eine Anregungsenergieübertragung infolge Materialdiffusion nicht ausgeschlossen. Ziel der vorliegenden Arbeit sind Aussagen darüber, inwieweit bei Berücksichtigung aller vorgenannten zusätzlichen Abhängigkeiten Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie erzielt wird und ob in diesem Falle eine Differenzierung zwischen Ein- und Mehrstufenmechanismus möglich ist. Ferner ist zu untersuchen, inwieweit die Resonanzenergieübertragung infolge der geringen Lösungsmittelviskosität von einer diffusionskontrollierten Energieübertragung überlagert ist.

2. Experimentelles

Rhodamin B(BF₄) wurde durch Zugabe von Natriumtetrafluoroborat zu einer wäßrigen Lösung von Rhodamin B(Cl) (Merck) erhalten [12]. N-Methylacridiniumtetrafluoroborat und Acridiniumperchlorat wurden nach bekannten Verfahren synthetisiert [11], Methanol nach einem Standardverfahren gereinigt [13]. Die Fluoreszenzmessungen erfolgten an einem Spektralfluorimeter MPF-2A Hitachi-Perkin-Elmer bei Frontalanregung (30°) unter aeroben Bedingungen bei 298 K. Die Fluoreszenzausbeuten wurden durch Vergleich mit 9,10-Diphenylanthracen als Standard [14] bestimmt. Als Strahlungsquelle stand eine XBO-200 VEB Narva Berlin zur Verfügung, die Anregung erfolgte

bei 27027 cm⁻¹. Für die Löschversuche wurden pro System 3 Lösungsserien (je 7 ... 10 Konzentrationen) benutzt. Das Konzentrationsverhältnis $[A] : [R]$ betrug für (I): 10, 5, 1; für (II): 5, 1, 0,2. Die experimentell ermittelten Fluoreszenzausbeuten wurden in Berücksichtigung der auftretenden Sekundäreffekte wie folgt korrigiert:

- Die Konzentrationsabhängigkeit des molaren Extinktionskoeffizienten des Rhodamin B(BF₄) [12] bei der Anregungswelenzahl ist bei der Bestimmung des Anteils der Absorption des Energiedonators an der Gesamtabsorption in Rechnung gestellt worden.
- Die Reabsorption des Fluoreszenzlichtes durch A und R und die daraus resultierende Reemission wurden unter Beachtung der variablen Absorptionsschichttiefe (Frontalanregung) bei verschiedenen Konzentrationen korrigiert [15].
- Die Fluoreszenzausbeute $\varphi_{f,0}^c$ im Falle des Systems II [16] wurde nach (10) berechnet.

$$\varphi_{f,0}^c/\varphi_{f,0}^e = 1 + k_q^{AA} \tau_f^{WA} [A], \quad (10)$$

$$k_q^{AA} = 15 \cdot 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} [11],$$

$$\tau_f^{WA} = 4,4 \cdot 10^{-9} \text{ s} [17],$$

$$\varphi_{f,0}^c = 0,52 [17] \text{ (Fluoreszenzausbeute bei } [A] < 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}).$$

Zur Berechnung der Fluoreszenzausbeuten für den angenommenen Fall einer diffusionskontrollierten Lösung wurden die modifizierten Stern-Volmer-Gleichungen (11) und (12) benutzt:

System I:

$$\varphi_f/\varphi_{f,0} = (1 + k_q^{AR} \tau_f^{WA} [R])^{-1}, \quad (11)$$

$$k_q^{AR} = k_{\text{diff}} = 18 \cdot 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} [18],$$

$$\tau_f^{WA} = 31,5 \cdot 10^{-9} \text{ s} [11],$$

$$\varphi_{f,0} = 0,95 [11].$$

System II:

$$\varphi_f^c/\varphi_{f,0}^c = (1 + k_q^{AA} \tau_f^{WA} [A]) \quad (12)$$

$$\cdot (1 + k_q^{AA} \tau_f^{WA} [A] + k_q^{AR} \tau_f^{WA} [R])^{-1}.$$

3. Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 1 sind die Absorptionsspektren und Fluoreszenzspektren des N-Methylacridiniumions, des Acridiniumions und des Rhodamin B(BF₄) dargestellt.

Die für einen Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Funktionen (2) bzw. (7) notwen-

digen Werte sind für Beispiele in Tab. 1 zusammengestellt. Auf Grund der konzentrationsabhängigen Fluoreszenzquantenausbeute des Acridiniumions und des Absorptionsspektrums von Rhodamin B(BF_4) ergeben sich für die einzelnen Konzentra-

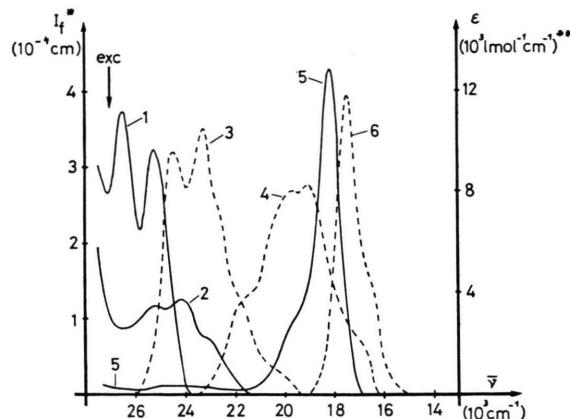


Abb. 1. Absorptions- (—) und Fluoreszenzspektren (---) der untersuchten Energiedonatoren und des Rhodamin B(BF_4) in Methanol. Kurven 1 und 3 – Acridiniumion; Kurven 2 und 4 – N-Methylacridiniumion; Kurven 5 und 6 – Rhodamin B(BF_4) ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$); * $I_f(\text{Rhodamin B}) \cdot 0,5$, ** (Rhodamin B) in $10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$,

Tabelle 1.

System	[A] : [R]	[R] mol l ⁻¹	$\bar{\nu}^{\text{AR}}$ 10 ³ cm ⁻¹	$\int I_f^A(\bar{\nu}) \epsilon^R(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$ 1 mol ⁻¹ cm ⁻¹	$\varphi_{f,0}^c$	[A ₀] ^{a,b} mol l ⁻¹	[R ₀] ^a mol l ⁻¹
I	10	$1 \cdot 10^{-3}$	18,25	35800			$1,66 \cdot 10^{-3}$
		$1 \cdot 10^{-4}$	18,30	34100			$1,71 \cdot 10^{-3}$
		$1 \cdot 10^{-3}$	18,40	31200			$1,80 \cdot 10^{-3}$
	5	$2 \cdot 10^{-3}$	18,25	35800			$1,66 \cdot 10^{-3}$
		$2 \cdot 10^{-4}$	18,30	34500	0,95	$3,02 \cdot 10^{-2}$	$1,70 \cdot 10^{-3}$
		$2 \cdot 10^{-5}$	18,35	31800			$1,78 \cdot 10^{-3}$
	1	$1 \cdot 10^{-2}$	18,20	36000			$1,64 \cdot 10^{-3}$
		$1 \cdot 10^{-3}$	18,25	35800			$1,66 \cdot 10^{-3}$
		$1 \cdot 10^{-4}$	18,30	34100			$1,71 \cdot 10^{-3}$
II	5	$4 \cdot 10^{-3}$		2670	0,22	$3,70 \cdot 10^{-2}$	$2,08 \cdot 10^{-2}$
		$4 \cdot 10^{-4}$		2650	0,46	$2,61 \cdot 10^{-2}$	$1,43 \cdot 10^{-2}$
		$4 \cdot 10^{-5}$		2585	0,51	$2,48 \cdot 10^{-2}$	$1,39 \cdot 10^{-2}$
	1	$1 \cdot 10^{-2}$		2680	0,31	$3,19 \cdot 10^{-2}$	$1,76 \cdot 10^{-2}$
		$1 \cdot 10^{-3}$	23,50	2660	0,49	$2,53 \cdot 10^{-2}$	$1,40 \cdot 10^{-2}$
		$1 \cdot 10^{-4}$		2625	0,52	$2,46 \cdot 10^{-2}$	$1,39 \cdot 10^{-2}$
	0,2	$2 \cdot 10^{-2}$		2680	0,41	$2,77 \cdot 10^{-2}$	$1,53 \cdot 10^{-2}$
		$2 \cdot 10^{-3}$		2665	0,50	$2,51 \cdot 10^{-2}$	$1,39 \cdot 10^{-2}$
		$2 \cdot 10^{-4}$		2635	0,52	$2,46 \cdot 10^{-2}$	$1,37 \cdot 10^{-2}$

^a $n = 1,3306$.

^b $\bar{\nu}^{\text{AA}}(\text{I}) = 22200 \text{ cm}^{-1}$; $\bar{\nu}^{\text{AA}}(\text{II}) = 24900 \text{ cm}^{-1}$; $\int_0^\infty I_f^A(\bar{\nu}) \epsilon^R(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$ von (I) = $97,5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$,

$\int_0^\infty I_f^A(\bar{\nu}) \epsilon^R(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$ von (II) = $1037 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

tionen der jeweiligen Serie unterschiedliche Werte für $[R_0]$, $[A_0]$ [19], $\bar{\nu}^{\text{AR}}$, $\int_0^\infty I_f^A(\bar{\nu}) \epsilon^R(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$ und y .

Auf die komplette Angabe der einzelnen Werte wird verzichtet. Die Abb. 2, 3.1, 3.2 und 3.3 zeigen die experimentell bestimmten Fluoreszenzquantenausbeuten (bezogen auf $\varphi_{f,0}^c$) als Funktion von γ im Vergleich zu den berechneten Funktionen (2) und (7).

Im Falle des Systems II unterscheiden sich auf Grund der Konzentrationsabhängigkeit von $\varphi_{f,0}^c$ sowohl die Funktion (2) wie auch (7), so daß für die einzelnen Konzentrationsverhältnisse $[A] : [R]$ eine separate Diskussion erforderlich ist (Abb. 3.1, 3.2, 3.3). Aus den Abbildungen ist zu ersehen, daß eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und berechneten Werten existiert, insbesondere mit den nach Gl. (7) bestimmten.

Im Falle des N-Methylacridiniumions ist der Nachweis eines Mehrstufenmechanismus als gesichert anzusehen.

System II ist charakterisiert durch kleine Werte für $\varphi_{f,0}^c$ bzw. $\int_0^\infty I_f^A(\bar{\nu}) \epsilon^R(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$ und infolgedessen

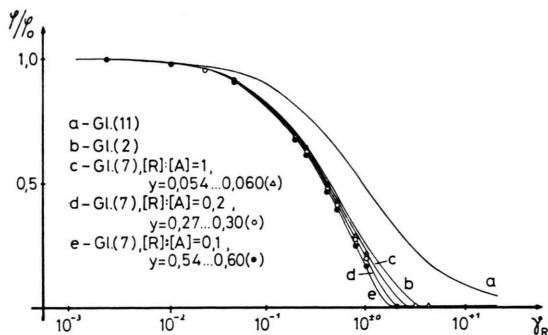


Abb. 2. Relative Fluoreszenzquantenausbeute des N-Methylacridiniumions in Abhängigkeit von der Rhodamin B(BF_4^-)-Konzentration bei verschiedenen Verhältnissen $[\text{R}]:[\text{A}]$.

auch für γ . Daraus resultieren innerhalb des Löslichkeitsbereiches von Acridiniumperchlorat so geringe Effekte, daß ein Mehrstufenmechanismus nur mit Einschränkungen postuliert werden kann.

Wie aus den Abbildungen ersichtlich, sind die experimentellen Werte für $\varphi_t/\varphi_{t,0}$ in allen Fällen geringfügig kleiner als die nach (7) berechneten. Allgemein gilt (7) ebenso wie (2) eigentlich nur für feste Lösungen [2], d.h. innerhalb der Lebensdauer darf keine merkliche Translationsbewegung der Teilchen und damit verbundener Diffusionsenergi transfer stattfinden. Die Werte in Tab. 2 zeigen jedoch, daß diese Bedingung ($\sqrt{\bar{r}^2} \ll r_{\text{AR}}$) im Falle der hier untersuchten Systeme nicht realisiert ist. Deshalb ist zu erwarten, daß die beobachtete Fluoreszenzlösung sowohl durch Resonanzenergi transfer wie auch durch Materialdiffusion verursacht wird. Tatsächlich zeigen die in den Abbildungen markierten Funktionen (11) bzw. (12): Die experimentell beobachtete Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute ist nicht durch einen diffusionskontrollierten Energietransfer erklärbar. Die Differenz zwischen Experiment und nach (7)

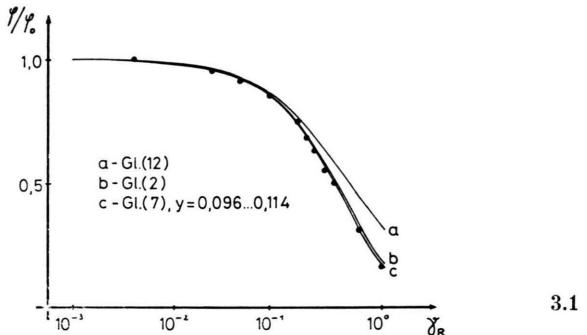
Tabelle 2. Kritische Abstände r_{AR} und mittlere Verschiebung aktiver Moleküle durch Translationsbewegung ($\sqrt{\bar{r}^2}$) in nm*.

System	r_{AR} **	$\sqrt{\bar{r}^2}$ ***
I	6,3 ... 6,5	8,3
II	2,9 ... 3,1	2,4 ... 3,0

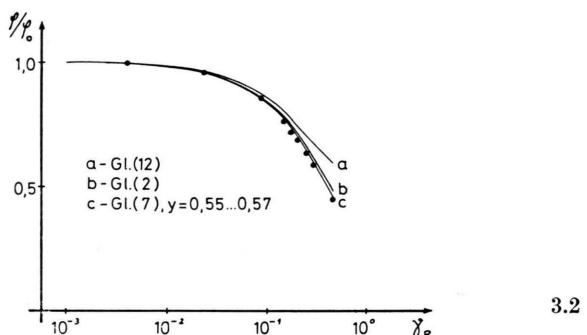
* Infolge der Abhängigkeit der Werte $[R_0]$ und τ_t^{WA} von der Konzentration variieren die mitgeteilten Größen.

** berechnet nach (5).

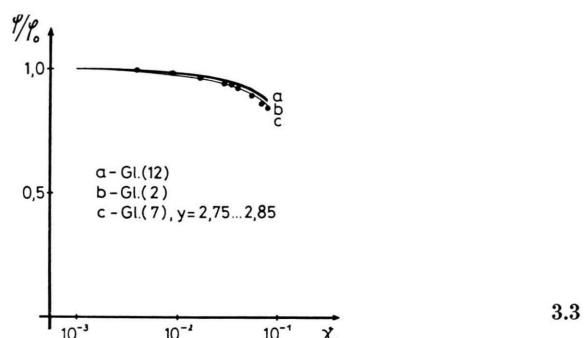
*** berechnet nach Bojarski u. a. [9].



3.1



3.2



3.3

Abb. 3. Relative Fluoreszenzquantenausbeute des Acridiniumions in Abhängigkeit von der Rhodamin B(BF_4^-)-Konzentration bei verschiedenen Verhältnissen $[\text{R}]:[\text{A}]$: 3.1 — $[\text{R}]:[\text{A}] = 5$; 3.2 — $[\text{R}]:[\text{A}] = 1$; 3.3 — $[\text{R}]:[\text{A}] = 0,2$.

berechneten Werten ist foglich interpretierbar als Beteiligung beider Energietransfer-Mechanismen an der Desaktivierung, wobei der Anteil des Resonanzenergi transfer eindeutig überwiegt.

Der geringe Anteil des diffusionskontrollierten Energietransfers (trotz der relativ hohen Beweglichkeit, besonders des N-Methylacridiniumions, Tab. 2) kann damit erklärt werden, daß auf Grund der Abstoßung zwischen Energiedonor- und -akzeptorkation $k_{\text{d}} \ll k_{\text{diff}}$ gilt, was bereits an anderen Systemen beobachtet wurde [3, 11].

4. Abschließende Bemerkungen

Wie die Ergebnisse zeigen, ist auch in Lösungen geringer Viskoistät der Singulett-Singulett-Energie- transfer näherungsweise durch Resonanzenergie- transfer beschreibbar. Ebenso wie in festen Lösun- gen ist dabei ein Mehrstufenmechanismus ent- sprechend den spektroskopischen Parametern und der Konzentrationen an der Desaktivierung betei- ligt. Eine Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie wird jedoch nur erzielt, wenn alle Abhängigkeiten der zu berücksichtigenden spek-

tro- skopischen Parameter von der Konzentration bekannt sind und entsprechend korrigiert werden. Das trifft sowohl auf die absorptionsspektros- kopischen Eigenschaften des Energieakzeptors wie auch auf die fluoreszenzspektroskopischen des Energiedonators zu (Acridiziniumion).

Das System Acridiziniumion/Rhodamin B(BF_4) weist noch eine weitere Besonderheit auf. So beträgt die Summe der relativen Fluoreszenzquantenaus- beuten des Acridiziniumions und des Rhodamin B(BF_4) nicht eins. Auf dieses Problem wird in einer weiteren Arbeit eingegangen [20].

- [1] Th. Förster, *Naturwiss.* **33**, 166 (1946).
- [2] Th. Förster, *Ann Physik* **2**, 55 (1948).
- [3] Th. Förster, *Z. Elektrochem.* **53**, 93 (1949).
- [4] Th. Förster, *Z. Naturforsch.* **4a**, 321 (1949).
- [5] C. Bojarski, *J. Luminescence* **5**, 372 (1972).
- [6] I. B. Berlmann, *Energy Transfer Parameters of Aro- matic Compounds*, Academic Press, New York 1973.
- [7] C. Bojarski u. J. Domsta, *Z. Naturforsch.* **25a**, 1760 (1970).
- [8] C. Bojarski u. J. Domsta, *Acta Phys. Hung.* **30**, 145 (1971).
- [9] C. Bojarski, F. Burak, E. Grabowska u. L. Kaczynska, *Z. Naturforsch.* **28a**, 1697 (1973).
- [10] Da Chloridionen die Fluoreszenz des N-Methylacri- dinium und des Acridiziniums löschen [11], wurde dieses Anion durch das Tetrafluoroboration ersetzt (vgl. Experimentelles). Weder die absorptionsspek- to- skopischen Eigenschaften noch die interessierenden thermodynamischen Parameter werden hierdurch be- einflußt [12].
- [11] J. Bendig, B. Geppert u. D. Kreysig, *Adv. Mol. Relax. Processes*, im Druck.
- [12] J. Bendig, D. Kreysig u. L. Meinicke, *Z. physik. Chemie Leipzig*, im Druck.
- [13] J. A. Riddick u. W. A. Bunger, *Techniques of Chemistry* (ed. A. Weissberger), Vol. 2: *Organic Solvents*, 3. Aufl. Wiley-Interscience, New York 1970.
- [14] J. N. Demas u. G. A. Crosby, *J. Phys. Chem.* **75**, 991 (1971).
- [15] J. Bendig u. D. Kreysig, *Z. physik. Chemie (Leipzig)*, im Druck.
- [16] Da die Fluoreszenzquantenausbeute des Acridizinium- ions konzentrationsabhängig ist [11], muß der für die jeweilige Konzentration $[A]$ gültige Wert $\varphi_{i,0}^e$ berücksichtigt werden.
- [17] J. Bendig, S. Helm u. D. Kreysig, *J. prakt. Chem.* **319**, 807 (1977).
- [18] R. L. Murov, *Handbook of Photochemistry*, Marcel Dekker, London 1973.
- [19] Im Falle des Systems II ist $[A_0]$ auch bei Konzentra- tionsvariation konstant.
- [20] J. Bendig u. D. Kreysig, *J. prakt. Chem.*, in Vorberei- tung.