

# Zur Kinetik von Photofolge- und Photoparallelsreaktionen

## I. Zwei Verfahren zur Bestimmung von Extinktionskoeffizienten nicht isolierbarer Folgeprodukte bei Photoreaktionen

B. Ursin and H. Kleindienst \*

Institut für Physikalische Chemie I der Universität Düsseldorf

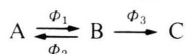
Z. Naturforsch. **41a**, 989–997 (1986); eingegangen am 25. November 1985

*Kinetics of Photoconsecutive- and Photoparallelreactions.*

*Two methods to calculate the absorptivity of insoluble products of photoconsecutive reactions*

The knowledge of the absorptivity of all components at the irradiation wavelength and the partial quantum yields is indispensable for the complete kinetic interpretation of a photoreaction.

For the mechanism

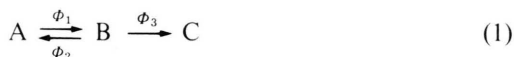


two iterative methods are recommended if the reaction products are isolable not at all or only in low yields.

The algorithms are particularly suitable for sensitive stilbenes and azastilbenes in oxidizing media.

### 1. Allgemeines

Bei der kinetischen Analyse der Photofolgereaktion der isomeren 1-(4'-Chinoly)-2-pyridylethene [1] wurden die Reaktionsprodukte nur in Spuren oder geringer Ausbeute erhalten. Dies war der Anstoß, für den Mechanismus



eine Methode zu entwickeln, die allein auf der Grundlage der meßtechnisch direkt zugänglichen Daten die Berechnung der Extinktionskoeffizienten, der partiellen Quantenausbeuten und der Konzentrationen gestattet.

Sind Zwischen- und/oder Endprodukte einer Photoreaktion [2] nicht isolierbar, so können die Quantenausbeuten und der Stoffumsatz nur dann berechnet werden, wenn die entsprechenden Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_B'$  und  $\varepsilon_C'$  bei der Einstrahlungswellenlänge  $\lambda'$  geschätzt oder mit Hilfe anderer Verfahren bestimmt werden können.

\* Institut für Physikalische Chemie I der Universität Düsseldorf, Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf 1.  
Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Kleindienst, Institut für Physikalische Chemie I der Universität Düsseldorf, Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf 1.

Für Gleichgewichtsreaktionen ( $\phi_3 = 0$ ) wurden Varianten von Fischer [3], Ross und Blanc [4], Wyman [5] und Ilge [6], für irreversible zweistufige Folgereaktionen ( $\phi_2 = 0$ ) von Mauser, Starrock und Niemann [7] angegeben.

Hier werden für den Mechanismus (1) zwei Verfahren unter Verwendung

a) sogenannter Konzentrations(K)- und Extinktions(E)-Diagramme bzw.

b) eines nichtlinearen Gleichungssystems

angegeben, um die Extinktionskoeffizienten der Komponenten B und C sowie die partiellen Quantenausbeuten  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  und  $\phi_3$  zu berechnen.

### 2. Voraussetzungen

Vorausgesetzt werden konstante Quantenbestrahlungsstärke  $I_0$  und konstante Quantenausbeuten  $\phi_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) während des Reaktionsverlaufs. Die Reaktion werde bei mindestens zwei Wellenlängen  $\lambda_k$  ( $k = 1, 2, \dots$ ) spektralphotometrisch beobachtet, die Einstrahlungswellenlänge sei  $\lambda_1$ .

Die Extinktionen der reinen Komponenten A, B und C seien mit  $A_\lambda$ ,  $B_\lambda$  und  $C_\lambda$ , die Konzentrationen mit  $a(t)$ ,  $b(t)$ ,  $c(t)$  und die Extinktionskoeffizienten mit  $\varepsilon_{\lambda L}$  ( $\lambda = 1, 2, \dots$ ;  $L = A, B, C$ ) benannt.  $\varepsilon_{\lambda A}$  sei bekannt; wegen (1) gilt  $\varepsilon_{1A} > 0$  und  $\varepsilon_{1B} > 0$ .

0340-4811 / 86 / 0800-0989 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



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 digitalized 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.

Es gelte das Gesetz von Lambert-Beer mit der konstanten Schichtdicke  $d = 1$  cm und der momentanen Extinktion

$$E_{\lambda}(t) = \varepsilon_{\lambda A} a(t) + \varepsilon_{\lambda B} b(t) + \varepsilon_{\lambda C} c(t) \\ = A_{\lambda} \frac{a(t)}{a(0)} + B_{\lambda} \frac{b(t)}{a(0)} + C_{\lambda} \frac{c(t)}{a(0)}. \quad (2)$$

Für die konstante Gesamtkonzentration gilt

$$a_0 = a(0) = a(t) + b(t) + c(t). \quad (3)$$

### 3. Zeitgesetze

Das Zeitgesetz der Reaktion (1) wird durch das Differentialgleichungs (Dgl.)-System

$$\dot{K} = 1000 I_0 F(E_1(t)) V K \quad (4)$$

beschrieben, mit

$$V = \begin{pmatrix} -\Phi_1 \varepsilon_{1A} & \Phi_2 \varepsilon_{1B} \\ \Phi_1 \varepsilon_{1A} & -(\Phi_2 + \Phi_3) \varepsilon_{1B} \end{pmatrix} \quad (5)$$

und

$$K = \begin{pmatrix} a(t) \\ b(t) \end{pmatrix}. \quad (6)$$

Für den photokinetischen Faktor  $F(E_1(t))$  gilt

$$F(E_1(t)) = (1 - 10^{-E_1(t)})/E_1(t) \quad \text{mit} \quad E_1(t) \neq 0 \quad (7)$$

Die Unbekannte  $\Phi_1$  wird *näherungsweise* bei *geringem* Reaktionsumsatz ( $t \rightarrow 0$ ) durch

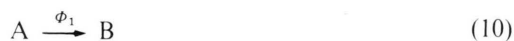
$$\Phi_1 = -\frac{w_{\lambda 1}}{\varepsilon_{1A}} \quad (8)$$

bestimmt, wobei  $\varepsilon_{1A}$  als bekannt vorausgesetzt war und  $w_{\lambda 1}$  durch formale Integration der Dgl.

$$\dot{E}_{\lambda}(t) = 1000 I_0 F(E_1(t)) (w_{\lambda 0} + w_{\lambda 1} E_{\lambda}(t)) \quad (9)$$

erhalten wird.

Die Gln. (8) und (9) bedürfen einer Rechtfertigung (siehe Anhang), da sie exakt nur für die *irreversible* Photoreaktion



bewiesen sind [8].

Zur Bestimmung der oben genannten Größen wird zunächst durch formale Integration des Dgl.-

Systems

$$\dot{E}_{\lambda}(t) = 1000 I_0 F(E_1(t)) Z (E_{\lambda}(t) - C_{\lambda}) \quad (11)$$

bzw.

$$\dot{E}_{\lambda}(t) = 1000 I_0 F(E_1(t)) (Z_0 + Z E_{\lambda}(t)) \quad (12)$$

die Matrix  $Z$  als Funktion der Unbekannten dargestellt [9].

Dabei sind

$$E_{\lambda}(t) = \begin{pmatrix} E_1(t) \\ E_2(t) \end{pmatrix}, \quad C_{\lambda} = \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{1C} a_0 \\ \varepsilon_{2C} a_0 \end{pmatrix}, \quad (13)$$

$$Z = L V L^{-1} = \begin{pmatrix} z_{11} & z_{12} \\ z_{21} & z_{22} \end{pmatrix} \quad (14)$$

und

$$L = \begin{pmatrix} \varepsilon_{1A} - \varepsilon_{1C} & \varepsilon_{1B} - \varepsilon_{1C} \\ \varepsilon_{2A} - \varepsilon_{2C} & \varepsilon_{2B} - \varepsilon_{2C} \end{pmatrix} \quad (15)$$

mit *nichtsingulären* Matrizen  $Z$  und  $L$ .

Für den Vektor  $Z_0$  gilt mit (12) und  $\dot{E}_{\lambda}(t) = 0$

$$Z_0 = -Z C_{\lambda} = \begin{pmatrix} z_{10} \\ z_{20} \end{pmatrix}. \quad (16)$$

Als Ergebnis der formalen Integration erhält man zunächst Werte für die Konstanten  $z_{ij}$ .

Wegen der Ähnlichkeitstransformation (14) gilt für die Spur  $S$  und die Determinante  $D$  der Matrizen  $Z$  und  $V$

$$S = z_{11} + z_{22} = -\Phi_1 \varepsilon_{1A} - (\Phi_2 + \Phi_3) \varepsilon_{1B} \quad (17)$$

und

$$D = z_{11} z_{22} - z_{12} z_{21} = \Phi_1 \varepsilon_{1A} \Phi_3 \varepsilon_{1B}. \quad (18)$$

Wäre  $\varepsilon_{1B}$  *bekannt*, dann erfolgte die Bestimmung der Unbekannten  $\Phi_2$  und  $\Phi_3$  durch

$$\Phi_3 = \frac{D}{\Phi_1 \varepsilon_{1A} \varepsilon_{1B}} \quad (19)$$

und

$$\Phi_2 = -\Phi_3 - \frac{S + \Phi_1 \varepsilon_{1A}}{\varepsilon_{1B}}. \quad (20)$$

Da die Komponenten B und C nicht isolierbar vorausgesetzt wurden, erfolgt die Bestimmung der verbleibenden Konstanten  $\varepsilon_{\lambda C}$ ,  $\varepsilon_{\lambda B}$ ,  $\Phi_2$  und  $\Phi_3$  folgendermaßen:

$\varepsilon_{\lambda C}$  wird erhalten als Lösung des linearen Gleichungssystems (16) mit

$$C_{\lambda} = -Z^{-1} Z_0 = \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{1C} a_0 \\ \varepsilon_{2C} a_0 \end{pmatrix}. \quad (21)$$

Für die noch zu bestimmenden vier Größen  $\varepsilon_{1B}$ ,  $\varepsilon_{2B}$ ,  $\Phi_2$  und  $\Phi_3$  stehen aber zunächst nur die zwei nichtlinearen Gleichungen (17) und (18) zur Verfügung.

Die noch benötigten Beziehungen können auf zweierlei Weisen gewonnen werden: Einmal unter Heranziehung der Dgl.-Systeme (4) und (12), zum anderen mit Hilfe des Dgl.-Systems (12) und der Matrizengleichung (14).

#### 4. Lösungsverfahren

Im folgenden sollen nun diese beiden Methoden diskutiert werden.

##### 4.1. Auswertung von K- und E-Diagrammen

Aus (4) folgt

$$\frac{dc(a)}{da} = -x \frac{a_0 - a - c(a)}{a - y(a_0 - a - c(a))} \quad (22)$$

mit

$$a = a(t), \quad x = \frac{\Phi_3 \varepsilon_{1B}}{\Phi_1 \varepsilon_{1A}} = \frac{D}{(\Phi_1 \varepsilon_{1A})^2}$$

und

$$y = \frac{\Phi_2 \varepsilon_{1B}}{\Phi_1 \varepsilon_{1A}} = - \left( 1 + x + \frac{S}{\Phi_1 \varepsilon_{1A}} \right).$$

Aus (12) folgt

$$\frac{dE_2(E_1)}{dE_1} = \frac{z_{20} + z_{21} E_1 + z_{22} E_2(E_1)}{z_{10} + z_{11} E_1 + z_{12} E_2(E_1)}. \quad (23)$$

Zur Bestimmung von  $\varepsilon_{1B}$  und  $\varepsilon_{2B}$  sind die Koordinaten des Punktes  $B = (B_1, B_2)$  im E-Diagramm (Abb. 1) und des Punktes  $B' = (0, 0)$  im K-Diagramm (Abb. 2) erforderlich.

Der Punkt  $B = (B_1, B_2)$  liegt auf der Tangente an die Kurve  $E_2(E_1)$  im Punkt  $A = (A_1, A_2)$ , der Punkt  $B' = (0, 0)$  auf der Tangente an die Kurve  $c(a)$  im Punkt  $A' = (1, 0)$ .

**Bemerkung:** Man beachte, daß die Punkte B bzw.  $B'$  nur dann auch auf der Tangente an die Kurven  $E_2(E_1)$  im Punkt  $C = (C_1, C_2)$  bzw.  $c(a)$  im Punkt  $C' = (0, 1)$  liegen, wenn  $\Phi_2 = 0$  (bzw.  $y = 0$ ) und  $x \leq 1$  ist [10].

Die Steigungen  $m_{AB}$  bzw.  $m_{A'B'}$  erhält man aus (12) bzw. (4) durch

$$m_{AB} = \left. \frac{\dot{E}_2}{\dot{E}_1} \right|_A = \left. \frac{dE_2(E_1)}{dE_1} \right|_A = \frac{z_{20} + z_{21} A_1 + z_{22} A_2}{z_{10} + z_{11} A_1 + z_{12} A_2} \quad (24)$$

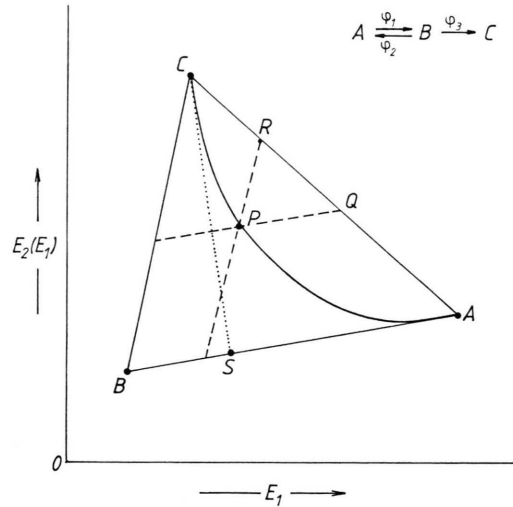


Abb. 1. Extinktionsdiagramm für den Mechanismus (1).

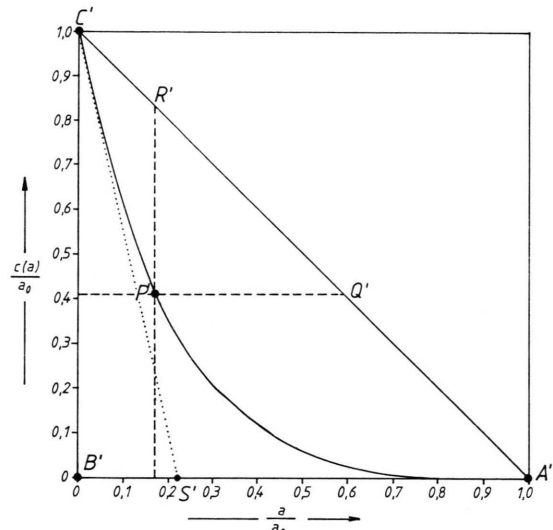


Abb. 2. Konzentrationsdiagramm für den Mechanismus (1); dargestellt ist in den Abb. 1 und 2 eine Kurve der Schar  $E_2(E_1)$  bzw.  $c(a)$  mit  $x > 0$  und  $y > 0$ .

und

$$m_{A'B'} = \left. \frac{\dot{c}}{\dot{a}} \right|_{c(a_0)=0} = \left. \frac{dc(a)}{da} \right|_{c(a_0)=0} = 0. \quad (25)$$

Explizit sind die Koordinaten von  $B = (B_1, B_2)$  gegeben mit

$$B_\lambda = \varepsilon_{\lambda B} a_0 = \frac{P_\lambda(t) - A_\lambda \frac{a(t)}{a_0} - C_\lambda \frac{c(a(t))}{a_0}}{1 - \frac{a(t)}{a_0} - \frac{c(a(t))}{a_0}}. \quad (26)$$

Dabei sind  $P_{\lambda}(t)$  zwei Extinktionswerte, die bei den Wellenlängen  $\lambda = 1$  und  $\lambda = 2$  gleichzeitig experimentell bestimmt wurden;  $A_{\lambda}$  ist bekannt und  $C_{\lambda}$  ist mit Hilfe von (21) zugänglich.

Die reduzierte Konzentration  $c(a(t))/a_0$  kann berechnet werden zu

$$\frac{c(a(t))}{a_0} = \frac{(|A_1 - Q_1|^2 + |A_2 - Q_2|^2)^{1/2}}{(|A_1 - C_1|^2 + |A_2 - C_2|^2)^{1/2}}, \quad (27)$$

wobei die Koordinaten des Punktes  $Q = (Q_1, Q_2)$  (Abb. 1) gegeben sind zu

$$Q_1 = \frac{P_2 - A_2 + m_{AC} A_1 - m_{AB} P_1}{m_{AC} - m_{AB}}, \quad (28)$$

$$Q_2 = \frac{m_{AB} m_{AC} (A_1 - P_1) + m_{AC} P_2 - m_{AB} A_2}{m_{AC} - m_{AB}}. \quad (29)$$

Dabei sind die Steigungen  $m_{AB}$  und  $m_{AC}$  (Abb. 1) festgelegt durch die Beziehungen

$$m_{AB} = \frac{A_2 - B_2}{A_1 - B_1} = \frac{P_2 - Q_2}{P_1 - Q_1} = m_{PQ} \quad (30)$$

und

$$m_{AC} = \frac{A_2 - C_2}{A_1 - C_1} = \frac{A_2 - Q_2}{A_1 - Q_1} = m_{AQ}. \quad (31)$$

Die reduzierte Konzentration  $a(t)/a_0$  wird aus der Lösung der Dgl. (22) gewonnen.

Mit der Substitution  $c(a) = a_0 + au(a)$  mit  $a = a(t)$  findet man das Ergebnis

$$H(a) = H_1(a) - H_2(a) = 0. \quad (32)$$

Dabei ist

$$H_1(a) = a/a_0,$$

$$H_2(a) = 2y^{1/2} \left| \frac{x - 2y}{\beta - 2y} \right|^{\gamma} \frac{|\beta + 2y u(a)|^{\gamma-1/2}}{|\alpha + 2y u(a)|^{\gamma+1/2}},$$

$$\alpha = (1 + y - x) + \delta^{1/2},$$

$$\beta = (1 + y - x) - \delta^{1/2},$$

$$\gamma = -\frac{1}{2} (1 + y + x) \delta^{-1/2},$$

$$\delta = 4xy + (1 + y - x)^2,$$

$$u(a) = \frac{c(a) - a_0}{a}.$$

**Bemerkung:** Für die entsprechende Dunkelreaktion wurde von Mauser [11] eine äquivalente Lösung der Dgl. (22) angegeben.

Wegen der impliziten Form von (32) kann die Bestimmung von  $a/a_0$  nicht direkt erfolgen, ist aber identisch mit einer Nullstellenbestimmung dieser Gleichung.

Als geeignete Methode hierfür hat sich das folgende Iterationsverfahren erwiesen: Es wird eine Folge  $a^{(i)}$  ( $i = 0, 1, 2, \dots$ ) konstruiert, so daß gilt

$$\lim_{i \rightarrow \infty} H^{(i)}(a^{(i)}) = \lim_{i \rightarrow \infty} (H_1^{(i)}(a^{(i)}) - H_2^{(i)}(a^{(i)})) = 0. \quad (33)$$

Ein effizienter *Algorithmus* besteht in der folgenden Vorschrift [12]:

1. Wähle eine maximale Anzahl von Iterationsschritten  $n$  und eine hinreichend kleine Fehler-schranke  $\xi > 0$ , sowie einen Startwert  $a^{(0)}$  für den gilt  $0 < a^{(0)}/a_0 \leq 1$ .

Berechne mit Hilfe von (27)  $c^{(0)} = \text{const.}$

2. Bestimme eine zulässige Abstiegsrichtung  $k$  so, daß für hinreichend kleines  $\mu > 0$  gilt

$$H(a^{(0)} + \mu k) < H(a^{(0)}).$$

3. Mit Hilfe von (32) wird sukzessive für  $i = 0, 1, \dots, n$  berechnet

$$u^{(i)}(a^{(i)}) = (c^{(0)} - a_0)/a^{(i)} \text{ mit } a^{(i)} \neq 0 \text{ und}$$

$$H^{(i)}(a^{(i)}) = H_1^{(i)}(a^{(i)}) - H_2^{(i)}(a^{(i)}).$$

4. Ein Nachfolger  $a^{(i+1)}$  wird bestimmt durch

$$a^{(i+1)} = a^{(i)} - h \text{ mit}$$

$$h := \begin{cases} -k/2, & k := h \text{ für } \text{sgn}(H^{(i)}(a^{(i)})) \neq \text{sgn}(H^{(i-1)}(a^{(i-1)})), \\ -k/2, & k := h \text{ für } H^{(i)}(a^{(i)}) > 0 \text{ und } i = 0, \\ k & \text{für } H^{(i)}(a^{(i)}) < 0. \end{cases}$$

Das Verfahren wird abgebrochen, wenn eine der drei folgenden Bedingungen erfüllt ist:

5. a)  $i \geq n$ , b)  $|h| < \mu$ , c)  $|H^{(i)}(a^{(i)})| \leq \xi$ .

Die letzte Bedingung kann nur erfüllt werden, wenn das Iterationsverfahren konvergiert.

Konvergiert das Verfahren, so ist die Lösung eindeutig, denn für beliebiges aber festgewähltes  $x > 0$  mit  $y \geq 0$  und konstantes  $c^{(0)}/a_0$  ist im  $K$ -Diagramm genau ein Punkt festgelegt, der iterativ mit  $a^{(i)}/a_0$  gefunden werden kann.

Die Eindeutigkeit folgt aus der Monotonie der Kurve  $c(a)$ , da für die Gl. (22) gilt

$$\frac{dc(a)}{da} = -x \frac{(a_0 - a - c(a))}{a - y(a_0 - a - c(a))} \neq 0 \text{ für } a/a_0 < 1. \quad (34)$$

Die Unbekannten  $\varepsilon_{1B}$  und  $\varepsilon_{2B}$  können schließlich mit (26), die Quantenausbeuten  $\Phi_3$  und  $\Phi_2$  mit (19) bzw. (20) berechnet werden.

#### 4.2. Suchverfahren

Wählt man zur Bestimmung von  $\varepsilon_{1B}$ ,  $\varepsilon_{2B}$ ,  $\Phi_2$  und  $\Phi_3$  die Gln. (12) und (14), so kann (14) zunächst als Funktion der vier Unbekannten geschrieben werden:

$$X(\varepsilon_{1B}, \varepsilon_{2B}, \Phi_2, \Phi_3) = |Z - LVL^{-1}| \quad (35)$$

$$= \sum_{i,j=1}^2 |(Z - LVL^{-1})_{ij}|.$$

Mit Hilfe der nachfolgenden Substitutionen können drei Unbekannte eliminiert werden:

$$\varepsilon_{2B} = \varepsilon_{2A} + m_{AB}(\varepsilon_{1B} - \varepsilon_{1A}) > 0, \quad (36)$$

$$\Phi_3 = \frac{D}{\Phi_1 \varepsilon_{1A} \varepsilon_{1B}} > 0, \quad (37)$$

$$\Phi_2 = -\frac{D + \Phi_1 \varepsilon_{1A}(\Phi_1 \varepsilon_{1A} + S)}{\Phi_1 \varepsilon_{1A} \varepsilon_{1B}} \geq 0. \quad (38)$$

Somit läuft die Bestimmung von  $\varepsilon_{1B}$  auf eine Nullstellenbestimmung der Funktion

$$X(\varepsilon_{1B}) = |Z - LVL^{-1}| = 0 \quad (39)$$

hinaus.

Hierfür wurde wieder eine Iterationsprozedur herangezogen:

1. Es wird ein Startwert  $\varepsilon_{1B}^{(0)}$  gewählt, der z.B. als Schnittpunkt der Geraden mit den Steigungen  $m_{AB}$  und  $m_{CS}$  (Abb. 1) bestimmt werden kann.

Mit (21) und (23) folgt

$$m_{AB} = \frac{dE_2(E_1)}{dE_1} \Big|_A = \frac{z_{20} + z_{21}A_1 + z_{22}A_2}{z_{10} + z_{11}A_1 + z_{12}A_2}, \quad (40)$$

$$m_{CS} = \frac{dE_2(E_1)}{dE_1} \Big|_C = \frac{z_{21} + z_{22}m_{CS}}{z_{11} + z_{12}m_{CS}}. \quad (41)$$

Dabei wurde zur Herleitung von (41) die de l'Hospital'sche Regel verwendet.

Die Koordinaten des Punktes S = ( $S_1$ ,  $S_2$ ) findet man mit

$$m_{CS} = -\frac{1}{2z_{12}}(z_{11} - z_{22} + \operatorname{sgn}(z_{11} - z_{22}) \cdot ((z_{11} - z_{22})^2 + 4z_{12}z_{21})^{1/2}), \quad (42)$$

$$S_1 = \frac{C_2 - A_2 + m_{AB}A_1 - m_{CS}C_1}{m_{AB} - m_{CS}} = \varepsilon_{1S}a_0, \quad (43)$$

$$S_2 = \frac{m_{AB}m_{CS}(A_1 - C_1) + m_{AB}C_2 - m_{CS}A_2}{m_{AB} - m_{CS}} = \varepsilon_{2S}a_0. \quad (44)$$

*Bemerkung:* Ist  $\Phi_2 = 0$  ( $y = 0$ ) und  $x \leq 1$  [10], so gilt  $\varepsilon_{1B} = \varepsilon_{1S}$  und  $\varepsilon_{2B} = \varepsilon_{2S}$ ; anderenfalls setzt man für den Startwert  $\varepsilon_{1B}^{(0)} = \varepsilon_{1S}$ .

2. Eine zulässige Abstiegsrichtung  $k$  findet man für ein hinreichend kleines  $\mu > 0$  mit  $X(\varepsilon_{1B}^{(0)} + \mu k) < X(\varepsilon_{1B}^{(0)})$  durch

$$k = \operatorname{sgn}(S_1 - A_1) = \begin{cases} +1 & \text{für } \varepsilon_{1A} < \varepsilon_{1S} \leq \varepsilon_{1B}, \\ -1 & \text{für } \varepsilon_{1B} \leq \varepsilon_{1S} < \varepsilon_{1A}, \end{cases} \quad (45)$$

3. Mit Hilfe von (36), (37) und (38) werden sukzessive für  $i = 0, 1, 2, \dots$  die Größen  $\varepsilon_{2B}^{(i)}$ ,  $\Phi_2^{(i)}$ ,  $\Phi_3^{(i)}$  und

$$X^{(i)}(\varepsilon_{1B}^{(i)}) = |Z - L^{(i)}V^{(i)}(L^{-1})^{(i)}|$$

berechnet.

4. Das Verfahren wird fortgesetzt mit

$$\varepsilon_{1B}^{(i+1)} = \varepsilon_{1B}^{(i)} + h/a_0 \quad \text{mit}$$

$$h := \begin{cases} -h/2 & \text{für } X^{(i)}(\varepsilon_{1B}^{(i)}) > X^{(i-1)}(\varepsilon_{1B}^{(i-1)}), \quad i \neq 0 \\ h & \text{für } X^{(i)}(\varepsilon_{1B}^{(i)}) < X^{(i-1)}(\varepsilon_{1B}^{(i-1)}), \quad i \neq 0. \end{cases}$$

Für  $i = 0$  ist die Schrittweite  $h$  mit  $h = k|h^{(0)}|$  und  $|h^{(0)}| > 0$  gegeben.

5. Die Iteration wird abgebrochen, wenn eine der Bedingungen

$$a) \quad i \geq n, \quad b) \quad |h| < \mu, \quad c) \quad X^{(i)}(\varepsilon_{1B}^{(i)}) \leq \xi$$

erfüllt ist.

Der Fall 5c) tritt nur bei Konvergenz des Suchverfahrens ein. Die Größe  $\xi$  ist dabei eine hinreichend kleine Fehlerschranke mit  $\xi > 0$ ,  $n$  eine vorgegebene maximale Anzahl von Iterationsschritten.

Anschaulich läßt sich die Methode als Suche des besten Punktes  $B_\lambda^{(i)} = \varepsilon_\lambda^{(i)}a_0$  im  $E$ -Diagramm deuten, für den gilt

$$\lim_{i \rightarrow \infty} B_\lambda^{(i)} = \lim_{i \rightarrow \infty} \varepsilon_\lambda^{(i)}a_0 = \varepsilon_{\lambda B}a_0. \quad (46)$$

Die Komponenten  $X_{ij}(\varepsilon_{1B})$  mit  $i, j = 1, 2$  der Matrix  $Z - LVL^{-1}$  sind gebrochene rationale Funktionen der Variablen  $\varepsilon_{1B}$ , zieht man zu ihrer Berechnung die Gln. (5), (14), (15) und (39) heran so

folgt

$$X_{ij}(\varepsilon_{1B}) = \left| \frac{P(\varepsilon_{1B})}{Q(\varepsilon_{1B})} \right| = \left| \frac{p_2 \varepsilon_{1B}^2 + p_1 \varepsilon_{1B} + p_0}{q_1 \varepsilon_{1B} + q_0} \right| = 0. \quad (47)$$

Weil mit (15) die Matrizen  $L$  und  $L^{-1}$  als *nicht-singulär* vorausgesetzt wurden, gilt für die Nennerfunktion

$$Q(\varepsilon_{1B}) = |L| \neq 0. \quad (48)$$

Dividiert man in (47) aus, so läßt sich die Funktion als Differenz einer Hyperbel und einer Geraden darstellen.

$$X_{ij}(\varepsilon_{1B}) = |(X_{ij}(\varepsilon_{1B}))_1 - (X_{ij}(\varepsilon_{1B}))_2| = 0 \quad (49)$$

mit

$$(X_{ij}(\varepsilon_{1B}))_1 = \frac{p_0 - (q_0/q_1)(p_1 - (q_0/q_1)p_2)}{q_1 \varepsilon_{1B} + q_0}$$

und

$$(X_{ij}(\varepsilon_{1B}))_2 = -\frac{p_2}{q_1} \varepsilon_{1B} - \frac{p_1 - (q_0/q_1)p_2}{q_1}.$$

Im Konvergenzfall findet man hier genau ein  $\varepsilon_{1B}$  als Schnittpunkt der Funktionen  $(X_{ij}(\varepsilon_{1B}))_1$  und  $(X_{ij}(\varepsilon_{1B}))_2$ .

Die Größen  $\varepsilon_{2B}$ ,  $\Phi_3$  und  $\Phi_2$  sind dann eindeutig durch (36), (37) und (38) bestimmt.

## 5. Stoffumsatz

Die Konzentrationen  $a(t)$ ,  $b(t)$  und  $c(t)$  werden bei dem Verfahren 4.1 zunächst nur für die experimentellen Werte  $t$  und  $P_\lambda(t)$  erhalten.

Beim Suchverfahren 4.2 und für beliebige Zeiten  $t$  können die momentanen Konzentrationen durch

numerische Integration des Dgl.-Systems (4) berechnet werden. Dieser Ansatz gilt mit  $a(0) = a_0$ ,  $b(0) = c(0) = 0$  allgemein und gestattet bei Berücksichtigung von (2) und (3) einen Vergleich der beobachteten  $P_\lambda(t)$  mit den berechneten  $E_\lambda(t)$ .

## 6. Modellrechnung

Zur Erprobung der iterativen Verfahren wurde die Photoisomerisierung und Dehydrocyclisierung von Stilben als Modellreaktion herangezogen.

Dabei sind die Spektren der Komponenten A (trans-Stilben), B (cis-Stilben) und C (Phenanthren) bekannt, verwendet wurden die Daten von Mauser et al. [13].

Einstrahlungswellenlänge:  $\lambda_1 = 313$  nm  
 Beobachtungswellenlängen:  $\lambda_2 = 246$  nm,  $\lambda_3 = 288$  nm  
 Quantenbestrahlungsstärke:  $I_0 = 3,67 \cdot 10^{-10}$  mol cm $^{-2}$  s $^{-1}$   
 Anfangskonzentration:  $a_0 = 2,98 \cdot 10^{-5}$  mol l $^{-1}$   
 Quantenausbeuten:  $\Phi_1 = 0,46$ ,  $\Phi_2 = 0,32$ ,  $\Phi_3 = 0,21$

Die Extinktionskoeffizienten sind:

$\lambda$	1	2	3
$\varepsilon_{\lambda A}$	15 040	3 530	28 200
$\varepsilon_{\lambda B}$	1 320	7 000	7 460
$\varepsilon_{\lambda C}$	350	82 900	16 500

Für die Modellrechnung wurden mit Hilfe des Dgl.-Systems (4) [12, 14] unter Berücksichtigung von (2) und (3) die Konzentrationen  $a(t)$ ,  $b(t)$  und  $c(t)$  sowie die Extinktionen  $E_\lambda(t)$  berechnet. Die Konstanten  $Z_{ij} = 1000 I_0 z_{ij}$ ,  $S$ ,  $D$ ,  $x$  und  $y$  wurden

Tab. 1. Konstanten  $Z_{ij} = 1000 I_0 z_{ij}$  ( $I_0 = 3,67 \cdot 10^{-10}$  mol cm $^{-2}$  s $^{-1}$ ).

$\lambda_1$ /nm:	313				313				246			
$\lambda_2$ /nm:	246				288				288			
$Z_{ij}/10^{-4}$	Lit.	theor.	Spline	Such-V.	Lit.	theor.	Spline	Such-V.	Lit.	theor.	Spline	Such-V.
$Z_{10}$	—	1,8156	1,8156	1,8163	2,50	2,3796	2,3798	2,3798	1,65	1,8210	1,8210	—
$Z_{11}$	—	−27,0473	−27,0471	−27,0473	−21,22	−20,2007	−20,2015	−20,2007	−1,12	−1,0857	−1,0857	—
$Z_{12}$	—	−0,7059	−0,7059	−0,7062	−3,79	−4,4111	−4,4114	−4,4115	1,29	1,0933	1,0933	—
$Z_{20}$	—	1,9608	1,9608	1,9607	—	4,1238	4,1237	4,1241	6,44	6,5680	6,5678	—
$Z_{21}$	—	1,6970	1,6970	1,6970	—	−29,6690	−29,6689	−29,6689	3,31	3,0589	3,0588	—
$Z_{22}$	—	−0,9107	−0,9107	−0,9107	—	−7,7574	−7,7573	−7,7580	−26,36	−26,8724	−26,8715	—
$S/10^3$	—	−7,618	−7,618	−7,618	−7,618	−7,618	−7,618	−7,618	−7,618	−7,618	−7,618	—
$D/10^6$	—	1,918	1,918	1,918	1,918	1,918	1,918	1,918	1,918	1,918	1,918	—
$x/10^{-2}$	—	4,0067	4,0067	4,0066	4,0067	4,0067	4,0064	4,0070	4,0067	4,0067	4,0066	—
$y/10^{-2}$	—	6,1055	6,1047	6,1051	6,1055	6,1055	6,1085	6,1076	6,1055	6,1055	6,1020	—



durch formale Integration des Dgl.-Systems (12) bestimmt.

In Tab. 1 sind die theoretischen Werte, die berechneten Werte und soweit für die drei möglichen Wellenlängenkombinationen verfügbar, die Literaturdaten [13] verzeichnet. Der Berechnung liegen 101 Datenpunkte  $E_\lambda(t)$  zugrunde. Die *experimentellen* Literaturwerte weichen von den theoretischen Konstanten  $Z_{ij}$  ( $i, j = 0, 1, 2$ ) stärker ab, weil die Quantenausbeuten auf zwei tragende Stellen gerundet wurden.

Die Quantenausbeute  $\Phi_1$  wurde für  $\lambda = 1$  mit Hilfe von (8) und (9) berechnet, und zwar wurde für  $t \rightarrow 0$  gefunden  $\Phi_1 = 0,46$ , für mehr als 10%igen Reaktionsumsatz  $\Phi_1 = 0,486$ .

Die Steigung  $m_{AB}$  wurde mit Hilfe von Gl. (24) berechnet, die Abweichung zwischen den theoretischen und berechneten Werten ist gering und beruht auf Rundungsfehlern bei der Berechnung der Konstanten  $z_{ij}$  (bzw.  $Z_{ij}$ ) durch die formale Integration des Dgl.-Systems (12).

Mit der Steigung  $m_{AB}$  werden im  $E$ -Diagramm die Konzentrationen  $c(a)/a_0$  (Verfahren 4.1, Gln. (27) bis (31)) bzw. die Suchrichtung für den Punkt  $B_\lambda = (B_1, B_2)$  (Verfahren 4.2, Gl. (36)) festgelegt.

Das Ergebnis der iterativen Methoden ist entscheidend von der Güte der Größen  $\Phi_1, m_{AB}, z_{ij}, S$

und  $D$  abhängig, in deren Berechnung als Hauptfehler die aktinometrische Ermittlung von  $I_0$  eingeht.

In das Verfahren 4.1 gehen nur noch die Konstanten  $x$  und  $y$  ein. Der Algorithmus ist numerisch stabil (Tab. 3), jedoch nimmt die Anzahl der notwendigen Iterationszyklen und der Iterationsfehler  $\Theta = |H_1^{(i)}(a^{(i)}) - H_2^{(i)}(a^{(i)})|$  (Gl. (33)) für  $a^{(i)} \rightarrow 0$  zu. Der als unbekannt vorausgesetzte Extinktionskoeffizient  $\varepsilon_{1B}$  wird mit einer Spannweite von 1310 bis 1320 hinreichend genau gefunden, um die partiellen Quantenausbeuten  $\Phi_3$  und  $\Phi_2$  mit Hilfe der Gln. (19) und (20) zu berechnen.

Die Konvergenzgeschwindigkeit des Verfahrens 4.2 hängt wesentlich von der optimalen Wahl des Startwertes  $\varepsilon_{1B}^{(0)}$  und der Schrittweite  $h$  ab; das Suchverfahren arbeitet dabei nach der Strategie der groben Anfangsunterteilung des nach (45) zulässigen Bereichs für die Unbekannte  $\varepsilon_{1B}$  und der sukzessiv feineren Unterteilung in Lösungsnähe.

Der Vorteil gegenüber dem Verfahren 4.1 liegt darin, daß es nicht auf die beschränkte Anzahl der experimentellen Werte  $P_\lambda(t)$  zurückgreift. Die Matrixoperationen sind jedoch möglichst mit doppelter Stellenzahl auszuführen.

Die Anzahl der notwendigen Iterationsschritte bei einer Fehlerschranke  $\xi \leq 10^{-8}$  ist bei beiden Verfahren ähnlich, wenn man bei der Methode 4.1 mittlere Reaktionsumsätze von etwa 50% wählt. Die Punkte  $P = (P_1, P_2)$  bzw.  $P' = (P'_1, P'_2)$  liegen dann in der Nähe des Scheitels der Kurven  $E_2(E_1)$  bzw.  $c(a)$  (Abbildungen 1 und 2).

Für die numerische Analyse des Suchverfahrens wurden verschiedene Startwerte  $\varepsilon_{1B}^{(0)}$  mit der Anfangsschrittweite  $h = k |\pm 0.1|$  hinsichtlich Konver-

Tab. 2. Anfangssteigungen der Funktion  $E_2(E_1)$ .

$\lambda_1/\text{nm}$	$\lambda_2/\text{nm}$	$m_{AB}$ (theor.)	$m_{AB}$ (ber.)
313	246	-0,252915	-0,252919
313	288	+1,511660	+1,511588
246	288	-5,976950	-5,976714

Tab. 3. Auswertung der Gln. (32) und (33) mit  $\xi = 1,0 \text{ E}-08$ ,  $h = -0,01$  und  $a^{(0)} = 1,00000$  (Verfahren 4.1).

$t/\text{s}$	$P_1(t)$	$B_1$	$\varepsilon_{1B}$ (ber.)	$c(a)/a_0$	$a/a_0$ (theor.)	$a/a_0$ (ber.)	Schritte	Fehler $\Theta$
0	0,448	—	—	0,00000	1,00000	1,00000	1	0
50	0,378	0,039	1314	0,00067	0,82892	0,82892	27	0
100	0,317	0,039	1310	0,00265	0,68053	0,68052	26	0
150	0,265	0,039	1316	0,00590	0,55441	0,55441	27	0
...	...	...	...	...	...	...	...	...
1050	0,057	0,039	1320	0,15100	0,05411	0,054008	51	9,6 E-10
1100	0,056	0,039	1319	0,15969	0,052643	0,052640	54	0
1200	0,055	0,039	1319	0,17684	0,050510	0,050506	271	4,5 E-09
1300	0,053	0,039	1320	0,19369	0,048885	0,048882	510	7,1 E-09
1400	0,053	0,039	1319	0,21022	0,047553	0,047550	987	8,1 E-09
1500	0,051	0,039	1310	0,22644	0,046393	0,046899	990	9,7 E-09

Tab. 4. Verfahren 4.2 mit Variation des Startwertes  $\varepsilon_{1B}^{(0)}$  bei konstanter Anfangsschrittweite  $h = k \cdot 0,1$ : 313 nm/246 nm (links), 313 nm/288 nm (rechts);  $\Theta := X^{(n)}(\varepsilon_{1B}^{(n)})$ ;  $\xi \leq 10^{-8}$ ;  $\mu \leq 10^{-6}$ .

$\varepsilon_{1B}^{(0)}$	$\varepsilon_{1B}^{(n)}$	$n$	$\Theta/10^{-8}$	$\varepsilon_{1B}^{(n)}$	$n$	$\Theta/10^{-8}$
15 040 ( $= \varepsilon_{1A}$ )	1320	24	3,294	1319	25	4,979
2 139 ( $= \varepsilon_{1S}$ )	1320	20	3,196	1319	23	4,750
0	1320	26	3,238	1319	27	5,253

Tab. 5. Verfahren 4.2 mit fehlerhafter Quantenbestrahlungsstärke; von oben nach unten:  $\Delta I_0/I_0 = -0,005$ ,  $-0,001$ ,  $+0,001$ ,  $+0,005$ ; Fehler und Fehlerschranken wie bei Tabelle 4.

$I_0/10^{-10}$	$\varepsilon_{1B}^{(n)}$	$n$	$\Theta/10^{-8}$	$\Phi_2$	$\Phi_3$
3,652	1251	23	14,771	0,366	0,224
3,666	1306	21	16,002	0,329	0,213
3,674	1334	22	15,743	0,313	0,207
3,688	1388	22	10,207	0,279	0,198

Tab. 6. Verfahren 4.2. Auswertung mit fehlerhaften Quantenausbeuten  $\Phi_1$ .

$\Phi_1$	$\varepsilon_{1B}^{(n)}$	$n$	$\Theta/10^{-8}$	$\Phi_2$	$\Phi_3$
0,51	2139	19	28 782,7	0,000	0,117
0,47	1611	18	7,022	0,173	0,168
0,45	1309	23	50 837,9	0,433	0,216
0,41	2105	22	385 531,0	0,542	0,148

Tab. 7. Verfahren 4.2; sukzessive Verkleinerung der tragenden Stellen  $N(Z_{ij})$  der Konstanten  $Z_{ij} = 1000 I_0 z_{ij}$  für die Wellenlängenkombination 313 nm/288 nm.

$N(Z_{ij})$	$\varepsilon_{1B}^{(n)}$	$n$	$\Theta/10^{-8}$	$\Phi_2^{(n)}$	$\Phi_3^{(n)}$
5	1319	23	4,750	0,320	0,210
4	1319	25	142,626	0,321	0,207
3	1321	14	118,383	0,320	0,203
2	1619	22	4757,6	0,174	0,265

genzgeschwindigkeit und Iterationsfehler miteinander verglichen (Tabelle 4).

Außerdem wurde die Wirkung von fehlerhaften Eingangsdaten  $I_0$ ,  $\Phi_1$  und  $Z_{ij} = 1000 I_0 z_{ij}$  erprobt (Tabellen 5, 6, 7).

Für die Wellenlängenkombinationen 313 nm/246 nm und 313 nm/288 nm wurden die Startwerte  $\varepsilon_{1B}^{(0)}$  aus dem Intervall  $0 < \varepsilon_{1B}^{(0)} \leq \varepsilon_{1A}$  gewählt.

Wählt man die Schrittweite so, daß gilt  $h = k \cdot \varepsilon_{1S}/2$ , so werden mit  $\varepsilon_{1B}^{(0)} = \varepsilon_{1S}$  nur  $n = 17$  bzw.  $n = 22$  Iterationsschritte benötigt.

Die partiellen Quantenausbeuten betragen  $\Phi_2 = 0,32$  und  $\Phi_3 = 0,21$  (gerundet auf zwei Kommastellen).

Wird das Verfahren mit fehlerhaften Eingangsdaten der Konstanten  $I_0$ ,  $\Phi_1$  oder  $Z_{ij}$  gestartet, so werden weitaus größere Iterationsfehler gefunden.

Extreme Abweichungen (Tab. 5, 6) können regelmäßig auf experimentelle oder Auswertungs-Fehler zurückgeführt werden; sind diese auszuschließen, so kann die beobachtete Photoreaktion nicht mit Mechanismus (1) beschrieben werden.

Variiert man schließlich die Anzahl der tragenden Stellen der Konstanten  $Z_{ij}$  (bzw.  $z_{ij}$ ), so erhält man die Resultate, die in Tab. 7 verzeichnet sind.

Die beschriebenen Verfahren zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_{\lambda B}$  und der partiellen Quantenausbeuten  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$  und  $\Phi_3$  setzen in der Praxis zunächst leistungsfähige Algorithmen zur Glättung von Meßergebnissen voraus. Die Daten der Modellreaktion wurden mit kubischen Splinefunktionen ausgeglichen, die formale Integration der Dgl. (9) und des Dgl.-Systems (12) wurde ebenfalls mit Splinefunktionen durchgeführt [14, 15].

Das Verfahren 4.1 (Auswertung von  $K$ - und  $E$ -Diagrammen) erwies sich als langwierig, liefert jedoch direkt auch Informationen über den Stoffumsatz. Das Verfahren 4.2 (Suchverfahren) leistet dies nicht (vgl. Abschnitt 5); sind aber nur die Extinktionskoeffizienten der Komponenten B und C sowie die partiellen Quantenausbeuten zu bestimmen, so ist dieser Methode der Vorzug zu geben.

## 7. Zusammenfassung

Für den Mechanismus (1) wurden unter der Voraussetzung, daß die Folgeprodukte B und C nicht isoliert werden können, zwei iterative Verfahren entwickelt, die die Berechnung der unbekannten Extinktionskoeffizienten gestatten. Die Bestimmung von  $\varepsilon_{\lambda C}$  beruht auf der Methode der sogenannten formalen Integration der kinetischen Gleichungen nach Mauser [2].

Das Verfahren 4.1 ist eine Weiterentwicklung der affinen Abbildungsvorschrift (2) (Gesetz von Lambert-Beer), die für  $\Phi_2 = 0$  von Mauser, Starrock und



Niemann [7] verwendet wurde. Das Verfahren 4.2 vermeidet die Lösung der Dgl. (22) und ist nicht nur für die Reaktion (1) konvergent, sondern unter bestimmten Voraussetzungen auch für beliebige Mechanismen, die durch eine Matrizengleichung der Form  $Z = LV L^{-1}$  beschrieben werden können [16]. Die Unbekannten  $\Phi_i$  ( $i = 2, 3$ ) sind eindeutig durch das iterativ bestimmte  $\varepsilon_{1B}^{(n)}$  festgelegt, die Quantenausbeute  $\Phi_1$  durch (8) und den bekannten Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_{1A}$ .

Tab. 8. Vergleich der nach Gl. (8) und Gl. (A.6) berechneten Quantenausbeuten  $\Phi_1$ .

$\Phi_1$	Wellenlängenkombination 313 nm/246 nm			Wellenlängenkombination 313 nm/288 nm		
	$\varepsilon_{1B}$	$\varepsilon_{2B}$	$\Phi_1$	$\varepsilon_{1B}$	$\varepsilon_{3B}$	$\Phi_1$
0,51	2046	6816	0,4856	2138	8699	0,4892
0,47	1612	6926	0,4700	1611	7901	0,4699
0,46	1320	6999	0,4600	1319	7460	0,4600
0,45	1307	7003	0,4595	1308	7443	0,4596
0,41	2103	6801	0,4878	2104	8646	0,4879

## Anhang

Für geringe Reaktionsumsätze ( $t \rightarrow 0$ ) werden die Photofolgeraktion (1) und die irreversible Photo-reaktion (10) durch die gleichen Grenzbeziehungen

$$\dot{a}(0) = -1000 I_0 F(E_1(0)) \Phi_1 \varepsilon_{1A} a_0 = -\dot{b}(0) \quad (\text{A.1})$$

sowie

$$\dot{c}(0) = 0 \quad (\text{A.2})$$

beschrieben.

Für beide Reaktionen gilt für beliebige Reaktionsumsätze

$$\dot{E}_\lambda(t) = (\varepsilon_{\lambda A} - \varepsilon_{\lambda B}) \dot{a}(t) + (\varepsilon_{\lambda C} - \varepsilon_{\lambda B}) \dot{c}(t) \quad (\text{A.3})$$

und für  $t = 0$

$$\dot{E}_\lambda(0) = (\varepsilon_{\lambda A} - \varepsilon_{\lambda B}) \dot{a}(0) \quad (\text{A.4})$$

sowie

$$\Phi_1 = - \frac{\dot{E}_\lambda(0)}{1000 I_0 F(E_1(0)) \varepsilon_{1A} a_0 (\varepsilon_{\lambda A} - \varepsilon_{\lambda B})}. \quad (\text{A.5})$$

Die Näherung (8) kann überprüft werden durch

$$\Phi_1 = - \frac{z_{\lambda 0} + z_{\lambda 1} A_1 + z_{\lambda 2} A_2}{\varepsilon_{1A} a_0 (\varepsilon_{\lambda A} - \varepsilon_{\lambda B})}, \quad (\text{A.6})$$

indem man bei den Beobachtungswellenlängen  $\lambda = 1, 2, \dots$  mit den nach Verfahren 4.1 oder 4.2 bestimmten  $\varepsilon_{\lambda B}$  in Beziehung (A.6) hereingeht.

Die numerische Integration von (4), sowie der Vergleich von berechneten und beobachteten  $E_\lambda(t)$  zeigt auf, daß Übereinstimmung für beliebige Reaktionszeiten nur mit  $\Phi_1 = 0,46$  (Gl. (8)) ergibt  $\Phi_1 = 0,459331$  mit  $t \rightarrow 0$  und  $\lambda_1 = 313$  nm) erzielt werden kann.

- [1] B. Ursin and H.-H. Perkampus, in Vorbereitung.
- [2] H. Mauser, Formale Kinetik, Bertelsmann Universitätsverlag Düsseldorf 1974.
- [3] E. Fischer, J. Phys. Chem. **71**, 3704 (1967).
- [4] J. Blanc and D. L. Ross, J. Phys. Chem. **72**, 2817 (1968).
- [5] G. M. Wyman, Mol. Photochem. **6**, 81 (1974).
- [6] H. D. Ilge, Z. Phys. Chem. Leipzig **260**, 673 (1979); H. D. Ilge and R. Paetzold, Z. Phys. Chem. Leipzig **264**, 849 (1983).
- [7] H. Mauser, V. Starrock, and H.-J. Niemann, Z. Naturforsch. **27b**, 1354 (1972).
- [8] loc. cit. [2], Seite 350, Gleichung (IV,87).
- [9] loc. cit. [2], Seite 359, Gleichung (IV,95).
- [10] V. Starrock, Dissertation Universität Tübingen 1974, loc. cit. [7].
- [11] loc. cit. [2], Seite 83, Gleichung (I,97).
- [12] B. Ursin, Dissertation Universität Düsseldorf 1984.
- [13] H. Mauser, H.-J. Niemann, and R. Kretschmer, Z. Naturforsch. **27b**, 1349 (1972).

- [14] G. Engeln-Müllges and F. Reutter, Formelsammlung zur numerischen Mathematik mit Standard-Fortran-Programmen, Bibliographisches Institut, Mannheim-Wien-Zürich 1984; H. Späth, Algorithmen für elementare Ausgleichsmodelle, München-Wien 1973; H. Späth, Algorithmen für multivariable Ausgleichsmodelle, München-Wien 1973; H. Späth, Spline-Algorithmen zur Konstruktion glatter Kurven und Flächen, München-Wien 1973; G. W. Müller and V. Scheller, Plotprogramme in Basic vorwiegend mit Splinesfunktionen, R. Oldenbourg-Verlag, München 1983.
- [15] A. Ralston and H. S. Wilf, Mathematische Methoden mit Digitalrechnern II, R. Oldenbourg-Verlag, München 1969; R. W. Brown, Basic Software Library, Vol. II, Key Biscayne, Fl., 3rd Printing (1977).
- [16] B. Ursin and H. Kleindienst, Z. Naturforsch. **41a**, 998 (1986).