

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK
GARCHING BEI MÜNCHEN

Diskussion eines Molekülmechanismus für
die mit Brom sensibilisierte trans →
cis - Photoisomerisierung von flüssigem
1,2-Dichloräthylen

Discussion of a Molecular Mechanism for
the trans → cis Photoisomerization of
Liquid 1,2 Dichloroethylene Sensitized
with Bromine

Wolfgang W. Schneider

IPP IV/27

September 1971

*Die nachstehende Arbeit wurde im Rahmen des Vertrages zwischen dem
Max-Planck-Institut für Plasmaphysik und der Europäischen Atomgemeinschaft über die
Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Plasmaphysik durchgeführt.*

Wolfgang W. Schneider

Discussion of a Molecular Mechanism
for the trans \rightarrow cis Photoisomeriza-
tion of Liquid 1,2 Dichloroethylene
Sensitized with Bromine

September 1971

(in German)

ABSTRACT

Cis-trans photoisomerization of 1,2 dichloroethylene is strongly accelerated by sensitization with bromine; the quantum yields are 10^4 to 10^6 , depending on the experimental conditions. With iodine monobromide as sensitizer the quantum yield is two orders of magnitude smaller than with bromine.

The quantum yields of isomerization with bromine as sensitizer depend on the irradiation wavelength, light intensity, dichloroethylene and bromine concentrations, and temperature.

The results of trans \rightarrow cis isomerization with bromine can be interpreted by assuming a short-range reversible triplet energy transfer between a Br_2 molecule and dichloroethylene molecules. The assumption of a radical mechanism, on the other hand, affords conclusions in disagreement with the experimental results.

Besides inducing isomerization, irradiation produces another reaction which reduces the Br_2 concentration of the solution as a result of chemical bonding of the dissolved bromine. The quantum yield in this case is 10^2 to 10^3 . This reaction also contributes to the high quantum yield of isomerization.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Sensibilisierung der cis-trans-Photoisomerisierung durch Halogene	2
2. Diskussion möglicher Reaktionsmechanismen	6
3. Verhalten der Quantenausbeuten der Umwandlung und der Bromanlagerung bei 6250 Å, 6050 Å und 5200 Å	18
4. Folgerung aus dem Modell der Triplet-Energieübertragung für das Verhalten von $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ bei Verdünnung	27
5. Abhängigkeit der Quantenausbeuten $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ und Q_A von der Br_2 -Konzentration	32
6. Untersuchung der Möglichkeit des Kettenabbruchs durch Zusammenstoß angeregter Br_2 -Moleküle	52
7. Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeuten $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ und Q_A	58
8. Umwandlung durch IBr	66
Literaturverzeichnis	71

1. Sensibilisierung der cis-trans-Photoisome-
risierung durch Halogene

1.1. Einfluß der Halogene auf das Extinktionsspektrum von 1,2-C₂H₂Cl₂

Geringe Mengen der Halogene Cl₂, Br₂, I₂ wurden in flüssigem 1,2-Dichloräthylen gelöst.

Das Ergebnis der Extinktionsmessungen ist in Bild 1 dargestellt. Die Kurven zeigen den Verlauf des Produktes des molaren Extinktionskoeffizienten ϵ mit der Konzentration c in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlteten Lichtes. ϵ ist definiert durch

$$J = J_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot c \cdot L}$$

Hierbei ist

- J₀ die auf die Substanz auftreffende Lichtintensität
- J die durch die Substanz hindurchgegangene Intensität
- c Halogenkonzentration der Lösung ($\frac{\text{gMol}}{\text{Liter}}$)
- L die Schichtdicke der Substanz (= 1 cm)

Durch den Halogenzusatz erhält man gegenüber dem reinen cis- oder trans-Dichloräthylen zwischen etwa 2600 Å und 3800 Å eine starke Veränderung der Extinktion. Die ausgezogenen Kurventeile von Bild 1 zeigen, daß die langwellige Grenze des neuen Absorptionsbereichs mit zunehmendem Atomgewicht der Halogene von Cl₂ bis I₂ nach längeren Wellen verschoben ist.

Der nach längeren Wellen daran anschließende in Bild 1 punktiert gezeichnete Bereich entspricht in seinem Verlauf den Spektren der reinen Halogene ohne cis- oder trans-C₂H₂Cl₂. Im Fall des Broms wurde der punktierte Bereich des Extinktionsspektrums mit dem des gasförmigen Broms verglichen. Es ergibt sich quantitative Übereinstimmung, wenn die Konzentration der Brommoleküle im Gas und gelösten Zustand (in C₂H₂Cl₂) gleich groß ist.

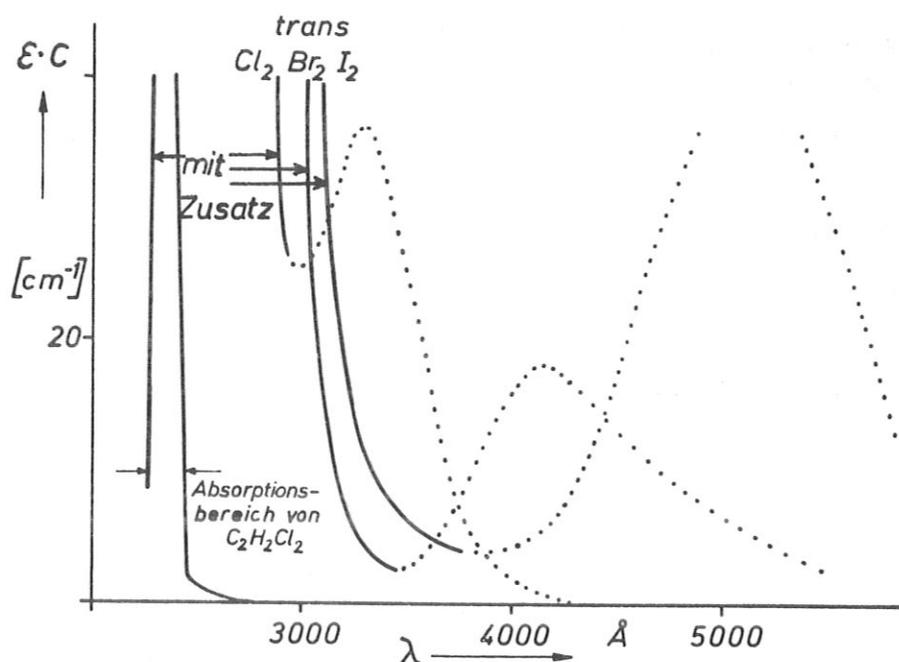
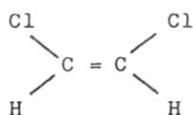
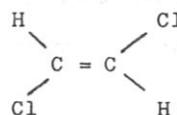


Bild 1: $\text{trans-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ (flüssig) mit einem Zusatz von etwa 0,7 Mol % Cl_2 , 0,7 Mol % Br_2 und 0,6 Mol % I_2 . Im punktierten längerwelligen Verlauf entsprechen die Spektren der Gemische mit den Halogenzusätzen den Extinktionsspektren der Halogendämpfe ohne $\text{trans-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$.
Links: cis- oder $\text{trans-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ ohne Halogenzusatz. Der bei 2200 \AA gemessene Teil des Extinktionsspektrums wurde durch die Halogene nicht verändert.

Der Einfluß der genannten Substanzen auf die cis-trans- Photoisomerisierung, d.i. der durch Einstrahlung von Licht bewirkte Übergang von der stabilen cis- zur stabilen trans- Form und umgekehrt wird in der vorliegenden Arbeit näher untersucht.



cis-Form



trans-Form

1.2. Ergebnisse bei der Bestrahlung

Als Lichtquelle für die Bestrahlung wurde eine Xenon-Hochdrucklampe verwendet. Die verschiedenen Lösungen wurden sowohl mit monochromatischem als auch mit spektral nicht zerlegtem Licht bestrahlt.

Das cis-trans-Mischungsverhältnis und seine Änderung bei Bestrahlung, d.h. Umwandlungen, wurde mit einer Mikrowellenbrücke hoher Empfindlichkeit bestimmt. Die Einzelheiten dieser Meßmethode und ihre Durchführung sind im IPP-Laborbericht 3/91 beschrieben.

Ohne Halogenzusatz waren erst nach mehrtägiger Bestrahlung

Umwandlungen nachweisbar. Daneben wurden weitere erkennbare photochemische Reaktionen ausgelöst wie z.B.: Bildung von HCl, farblose Ausflockungen (vermutlich Polymerisate), Trübung der Flüssigkeit. Der Einfluß derartiger Reaktionsprodukte von z.T. unbekannter Zusammensetzung auf den Ablauf der cis-trans-Photoisomerisierung dürfte kaum vollständig zu erfassen sein.

Mit Zusatz von Cl₂ (bis 0,7 Mol %) war die hervorgerufene cis-trans-Isomerisierung mit den verwendeten Meßmethoden (Mikrowellenbrücke, Gaschromatographie) gerade noch feststellbar (ca. 2 %). Die vorher durch gelöstes Cl₂ gelbgrüne Lösung wurde bei der Bestrahlung in einer heftigen Reaktion entfärbt (chemische Bindung an Dichloräthylen, vermutlich Addition des Cl₂ an die Doppelbindung).

Mit Br₂ (zwischen 0,1 und 3 Mol %) führte die durch das Licht hervorgerufene Isomerisierung bei Zimmertemperatur zu einem Photogleichgewicht von ca. 85 Mol % cis-, 15 Mol % trans-C₂H₂Cl₂. Die durch das gelöste Br₂ bräunlich-rote Lösung wurde ebenfalls entfärbt.

Mit I₂ (≈ 1 Mol %) war bei gleichen Bedingungen wie bei den Versuchen mit Cl₂ und Br₂ keine Isomerisierung und keine Entfärbung feststellbar.

Mit IBr (bis 0,5 Mol %) lief die Umwandlung bei gleicher Bestrahlungsintensität um ein bis zwei Größenordnungen langsamer ab als mit Br₂.

Die Sensibilisierung durch Br₂ wurde näher untersucht.

1.3. Die Quantenausbeuten bei der Sensibilisierung mit Brom

Die Quantenausbeute Q (tr → c) bei der mit Br₂ sensibilisierten Umwandlung trans → cis ist:

$$Q \text{ (tr} \rightarrow \text{c)} = \frac{\text{Zahl der Umlagerungen trans} \rightarrow \text{cis}}{\text{Zahl der absorbierten Quanten}}$$

Als Zahl der absorbierten Quanten wird bei der mit Br₂ sensibilisierten Isomerisierung die Zahl der von der Lösung aus 1,2-C₂H₂Cl₂ und Br₂ absorbierten Quanten verwendet.

Vor und nach der Bestrahlung bleibt die Zahl der verschiedenartigen Moleküle: cis- und trans-Dichloräthylen sowie Brom jeweils konstant, d.h. keine meßbare Dunkelreaktion. Bei Bestrahlung erhält man, wie die Messungen (Abschnitt 3. bis 8.) zeigen, außerordentlich große Ausbeuten. Die Zahl der pro absorbiertem Quant ausgelösten Umwandlungsreaktionen trans → cis ist von der Größenordnung 10⁴ (bei Zimmertemperatur). Gleichzeitig nimmt die Zahl der chemisch nicht gebundenen Br₂-Moleküle ab. Größenordnungsmäßig werden bei den gewählten Br₂-Konzentrationen etwa 100 mal mehr Isomerisierungen ausgelöst als Br₂-Moleküle gebunden.

2. Diskussion möglicher Reaktionsmechanismen

2.1. Elektronenzustände von Dichloräthylen



Bild 2 : Molekülorbitale der Elektronenzustände der C=C -Bindung in perspektivischer Wiedergabe (5, S. 250). Links N-Zustand, rechts T- und V-Zustand. Erläuterung im Text.

a) Grundzustand (Mulliken-Bezeichnung: N-Zustand (31,32):

Die im Grundzustand besetzten genäherten Molekülorbitale der C=C -Bindung zeigt Bild 2 (links). Man kann sie aus einer Linearkombination von 2 s- und 2 p-Orbitalen der C-Atome erhalten (LCAO-Näherung; 33, S. 66).

Die fünf σ -Orbitale liegen in der Ebene, in der die sechs Atomkerne liegen und sind bezüglich einer Spiegelung an ihr symmetrisch, während die π -Orbitale antisymmetrisch sind. (Die Bezeichnungsweise σ , π wird wegen einer Analogie zu den Orbitalen zweiatomiger Moleküle verwendet.) Während aber σ und π bei diesen Molekülen den Elektronenbahndrehimpuls 0 bzw. 1 um die Verbindungsachse der Kerne bezeichnen, ist bei einem mehratomigen nichtlinearen Molekül keine Achse ausgezeichnet; d.h. es gibt keine Achse, bezüglich der sich der Elektronenbahndrehimpuls einstellen kann. σ und π bezeichnen bei mehratomigen Molekülen die Ortseigenschaften der Molekülorbitale (33, S. 65).

Das zwischen den C-Atomen liegende σ -Orbital ist von zwei Elektronen (je eines von jedem C) mit antiparallelen Spins besetzt, ebenso das π -Orbital (5, S. 249 f.).

b) Niedrigster angeregter Elektronenzustand (Mulliken-Bezeichnung: T-Zustand (31,32): Im ersten angeregten Zustand des Moleküls, dem T-Zustand, ist das π -Orbital nur noch von einem Elektron besetzt; das andere Elektron befindet sich im angeregten T-Zustand in dem im Grundzustand nicht besetzten π^* -Orbital, das Bild 2 (rechts) zeigt. Die Spins der Elektronen in π und π^* sind parallel (5, S. 249 f.).

2.2. Kurven der Elektronenenergie für den N- und T-Zustand bei Verdrehung des Moleküls um die C=C-Achse

Verdreht man bei Äthylenderivaten, also z.B. 1,2 - $C_2H_2Cl_2$ die beiden $C \begin{smallmatrix} Cl \\ H \end{smallmatrix}$ -Gruppen gegeneinander, so erhält man nach Mulliken (31, 32) für die N- und T-Elektronenzustände cos-förmige Potentialkurven. Der stabilen cis- und trans-Form entsprechen die Minima der N-Kurve. Theoretisch folgt, daß im Minimum des T-Zustandes das Molekül gegenüber der ebenen Form um 90° verdreht ist (31, 32;33, S. 72).

In dem um 90° verdrehten Molekül hat man vierfache Entartung (33, S. 73): Jede der $C \begin{smallmatrix} Cl \\ H \end{smallmatrix}$ -Gruppen hat ein ungepaartes Elektron in ihrem eigenen π -Orbital; diese Orbitale stehen im rechtwinkligen Zustand aufeinander senkrecht. Wegen der räumlichen Symmetrieeigenschaften der π -Orbitale erhält man dadurch zweifache Entartung (33). Berücksichtigt man noch, daß jede $C \begin{smallmatrix} Cl \\ H \end{smallmatrix}$ -Gruppe zwei Spinzustände besitzen kann, so ergibt sich vierfache Entartung.

Wegen der Zweielektronen-Austauschwechselwirkung zwischen den π -Elektronen wird die Entartung aufgehoben: man erhält einen höherliegenden Singlett- und einen tieferliegenden Triplettzustand, die dem N- bzw. T-Zustand der ebenen Anordnung entsprechen.

chen. Beim Äthylen erhält man für die Aufspaltung 1200 cm^{-1} (33, S. 73).

Für die in Bild 3 gezeigten Potentialkurven des N- und T-Zustandes wird der cos-förmige Verlauf der Kurven der Elektronenenergie sowie die geschilderte Entartung zugrunde gelegt. Die Singlett-Triplett-Bande, die zwischen etwa 27000 und 32000 cm^{-1} liegt (5, S.504), entspricht Übergängen, die durch den senkrechten Pfeil bezeichnet werden (Franck-Condon-Übergänge).

Für die Höhe des mit p bezeichneten Minimums der T-Kurve über dem Grundzustand wird ein Wert von etwa 15000 bis 16000 cm^{-1} angenommen; diese Energiedifferenz konnte dem 0-0-Übergang zwischen dem N- und T-Zustand bei verwandten Verbindungen, z.B. den Stilbenen, zugeordnet werden (20).

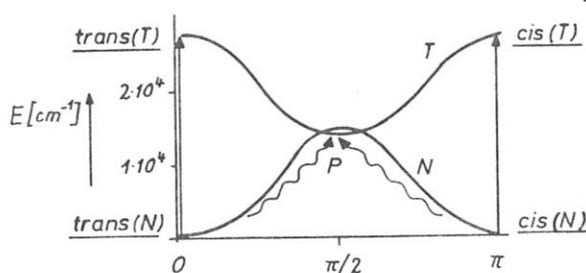


Bild 3: Kurven der Elektroenergie von 1,2 - $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ in Abhängigkeit vom Verdrehungswinkel um die C=C-Achse

Bei der cis-trans-Isomerisierung wird die um 90° verdrehte Anordnung durchlaufen. Am Schnittpunkt von N- und T-Kurve kann das Molekül in den T-Zustand übergehen, wodurch sich eine niedrigere Aktivierungsenergie ergibt (33, S. 73).

2.3 Primärprozeß bei Bestrahlung der Lösungen von Br_2 und $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$

2.3.1. Primärprozeß im langwelligen Bereich mit $\lambda > 3800 \text{ \AA}$

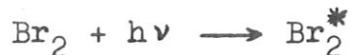
Der Bereich für die Umwandlungsreaktionen erstreckt sich vom UV-Bereich (in 39 wurden Messungen bis etwa 2600 \AA durchgeführt) bis in das Sichtbare und endet nach 39 bei einer Wellenlänge von etwa 6800 \AA . Eine Anregung der Dichloräthylenmoleküle ohne Bromzusatz mit sichtbarem Licht ist aus energetischen Gründen nicht

möglich, da der niedrigste optisch angeregte Zustand des ebenen Moleküls (z.B. cis (T) von Bild 3) bei etwa $2,8 \cdot 10^4$ Wellenzahlen liegt, was einer Wellenlänge von 3600 \AA entspricht.

Es muß daher angenommen werden, daß das eingestrahelte langwellige Licht zuerst von den Brom-Molekülen absorbiert wird. Für diese Annahme spricht auch, daß das Extinktionsspektrum des sensibilisierten Dichloräthylens im Bereich $\lambda > 3800 \text{ \AA}$ quantitativ dem des reinen Broms entspricht (Bild 1).

2.3.2. Bereich $\lambda < 3800 \text{ \AA}$: In diesen Wellenlängenbereich fällt die in 1.4. beschriebene Veränderung des Extinktionsspektrums. Da in diesem Bereich weder das reine $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ noch das reine Br_2 Licht absorbieren, ist eine Aussage über die Art des Primärprozesses schwierig.

Die Deutung der Messungen wird deshalb auf den Bereich mit $\lambda > 3800 \text{ \AA}$ beschränkt, in dem der Primärprozeß in



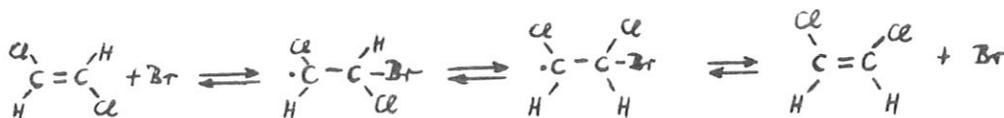
besteht.

2.4. Der Radikalmechanismus zur Erklärung der Umwandlung

2.4.1. Möglichkeit für den Reaktionsverlauf nach dem Radikalmechanismus

Durch die Absorption von Licht im Wellenlängenbereich unter 6800 Å, in dem die Messungen gemacht wurden, kann Dissoziation der Brommoleküle in Atome erfolgen (24).

Die anschließend mögliche Anlagerung der Bromradikale an die Doppelbindung von $C_2H_2Cl_2$ ist reversibel (43, S. 261); dadurch kann der folgende Mechanismus die cis-trans-Umwandlung bewirken (43, S. 261):



2.4.2. Die einzelnen Reaktionsschritte nach dem Radikalmechanismus

Der zugrunde gelegte Mechanismus berücksichtigt, daß neben der Umwandlung auch die chemische Bindung des gelösten Broms mit einer Quantenausbeute > 1 erfolgt:

- | | | |
|------|---|--------------------------------|
| /1/ | $Br_2 + h\nu \rightarrow 2 Br$ | Erzeugung von Bromatomen |
| /2/ | $Br + C_2H_2Cl_2 \rightarrow C_2H_2Cl_2Br$ | Anlagerung eines Bromatoms |
| /-2/ | $C_2H_2Cl_2Br \rightarrow C_2H_2Cl_2^{cis} + Br$ | Umwandlung |
| /3/ | $Br + Br (+M) \rightarrow Br_2 (+M)$ | Abbruchreaktion: Rekombination |
| /4/ | $C_2H_2Cl_2Br + Br_2 \rightarrow C_2H_2Cl_2Br_2 + Br$ | Bromaddition |
| /5/ | $Br \rightarrow \frac{1}{2} Br_2$ | Abbruchreaktion: Wandreaktion |
| /5'/ | $Br + M' \rightarrow M'Br$ | Abbruch durch Verunreinigung |

Bei dem Schritt /4/ wird das Br-Atom wieder frei; jedes der durch die Lichteinwirkung gebildeten Br-Atome kann also durch mögliche Wiederholung des Vorgangs /4/ die chemische Bindung von vielen Br_2 -Molekülen bewirken.

(/1/ bis /5/ entsprechen den Reaktionsschritten, die 1942 von

Schmitz, Schumacher und Jäger (38) sowie 1953 von Kistiakowski und Sternberg (24) zur Deutung der Photobromierung von gasförmigem Äthylen angenommen wurden. Eine photochemische Wirksamkeit von Br-Atomen wurde noch früher bei der HBr-Bildung (z.B. Bodenstein (1924), Christiansen (1919), Polanyi (1920) und Herzfeld (1919)) und bei der Photoisomerisierung angenommen (z.B. F. Wachholtz¹⁾ und R. Schmidt (37)).

2.4.3. Berechnung der Quantenausbeuten $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ und Q_A nach dem Radikalmechanismus

Es wird vorausgesetzt, daß sich bei Bestrahlung des Gemisches $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2/\text{Br}_2$ sehr schnell eine stationäre Br- und eine stationäre $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Br}$ -Konzentration einstellt. Für die $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Br}$ -Konzentration gilt nach Gleichung /1/ bis /5/

$$\text{/6/ } (\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Br}): \quad 0 = k_2 \cdot (\text{Br}) \cdot (\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2) - k_{-2} \cdot (\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Br}) - k_4 \cdot (\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Br}) \cdot (\text{Br}_2)$$

Für die Bestimmung der Br-Konzentration ist die Abbruchreaktion maßgebend.

a) Abbruch durch Rekombination: Bei großen Lichtintensitäten oder großen Br_2 -Konzentrationen ist die Br-Atomkonzentration hoch. Deshalb wird als Abbruchreaktion die Reaktion /3/



als Abbruchreaktion angenommen, so daß sich für die Br-Konzentration ergibt:

$$\text{/7/ } (\text{Br}) : \quad 0 = 2 I_a Q_D - k_2 \cdot (\text{Br}_2) \cdot (\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2) + k_{-2} \cdot (\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Br}) + k_4 \cdot (\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Br}) \cdot (\text{Br}_2) - k_3 \cdot (\text{M}) \cdot (\text{Br})^2$$

Aus /6/ folgt:
$$(\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Br}) = \frac{k_2 \cdot (\text{Br}) \cdot (\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2)}{k_{-2} + k_4 (\text{Br}_2)} ;$$

Aus /7/ folgt nach Einsetzen von /6/:

$$(\text{Br}) = \left(\frac{2 I_a Q_D}{(\text{M}) k_3} \right)^{1/2} ;$$

¹⁾F. Wachholtz, Die Umwandlung von Malein- in Fumarsäure durch Bromatome, Z. phys. Chemie, Bd. 135, S. 147 (1928)

damit ist die Umwandlungsgeschwindigkeit:

$$/8/ \quad c_U = k_{ct} k_{-2} (C_2H_2Cl_2Br) = \frac{k_{ct} \cdot k_{-2} \cdot k_2 \cdot (C_2H_2Cl_2)}{k_{-2} + k_4 (Br_2)} \cdot \left(\frac{2 I_a Q_D}{(M) k_3} \right)^{1/2}$$

k_{ct} berücksichtigt, daß bei der Rückreaktion (-2) sowohl cis- als auch trans- $C_2H_2Cl_2$ entstehen kann. c ist die Zahl der Umwandlungsreaktionen pro Zeiteinheit, I_a die Zahl der absorbierten Quanten pro Zeit- und Flächeneinheit.

Damit ist $\frac{c}{I_a}$ der Quantenausbeute $Q(tr \rightarrow c; \lambda)$ proportional:

$$/9/ \quad Q(tr \rightarrow c; \lambda) = \bar{k} \cdot \frac{(C_2H_2Cl_2)}{k_{-2} + k_4 (Br_2)} \cdot \left(\frac{2 Q_D}{(M) k_3 I_a} \right)^{1/2}$$

Die Geschwindigkeit c_A der Bromaddition ist

$$c_A = k_4 (C_2H_2Cl_2Br) \cdot (Br_2)$$

Damit folgt für die Quantenausbeute Q_A der Bromaddition

$$/10/ \quad Q_A = k \cdot Q(tr \rightarrow c) \cdot (Br_2),$$

$$\text{wobei } k = \frac{k_4}{k_{ct} k_{-2}}.$$

b) Abbruch durch Wandreaktion: Bei sehr kleinen Br_2 -Konzentrationen oder kleinen Lichtintensitäten ist die Br-Atomkonzentration klein. Die Vernichtung der Br-Atome kann in diesem Fall durch die Reaktion /5/



oder /5'/



erfolgen.

Geht man z.B. von der Wandreaktion aus, so erhält man die Br-Konzentration, wenn man in /2/ den Ausdruck $-k_3 \cdot (M) \cdot (Br)^2$ für die Rekombination durch $-k_5 \cdot Br$ für die Wandreaktion ersetzt. Durch Einsetzen von /6/ erhält man analog wie in a)

$$(Br) = \frac{2 I_a Q_D}{k_5}$$

Damit folgt in diesem Fall für die Umwandlungsgeschwindigkeit

$$\begin{aligned} /11/ \quad c &= k_{ct} \cdot k_{-2} (C_2H_2Cl_2Br) = k_{ct} \cdot k_{-2} \cdot \frac{k_2 \cdot (Br) \cdot (C_2H_2Cl_2)}{k_{-2} + k_4 \cdot (Br_2)} \\ &= \frac{k_{ct} \cdot k_{-2} \cdot k_2 \cdot (C_2H_2Cl_2)}{k_{-2} + k_4 \cdot (Br_2)} \cdot \frac{2 Q_D I_a}{k_5} \end{aligned}$$

Für die Quantenausbeute $Q(tr \rightarrow c)$ ergibt sich damit analog wie in a)

$$/12/ \quad Q(tr \rightarrow c) = \bar{k} \frac{(C_2H_2Cl_2)}{k_{-2} + k_4 \cdot (Br_2)} \cdot \frac{2 Q_D}{k_5}$$

Analog zu /10/ ist in diesem Fall die Quantenausbeute Q_A gegeben durch

$$/13/ \quad Q_A = k \cdot Q(tr \rightarrow c) \cdot (Br_2)$$

wobei für $Q(tr \rightarrow c)$ die Gleichung /12/ gilt.

2.5. Der Molekülmechanismus zur Deutung der Ergebnisse

2.5.1. Möglichkeit für die Existenz angeregter Br₂-Moleküle in Lösung durch den Käfigeffekt

Im Unterschied zu Reaktionen von Halogenen im Gaszustand besteht bei Reaktionen in einem Lösungsmittel eine hohe Wahrscheinlichkeit, daß zwei ursprünglich aus einem Molekül entstandene Radikalpartner rekombinieren (5, S. 625). Die Quantenausbeute Q_D für die Photodissoziation der Halogene in Lösung ist damit < 1 . Bild 4 zeigt dies für die I-Atombildung in Hexan in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts. Mit abnehmender Wellenlänge steigt Q_D .

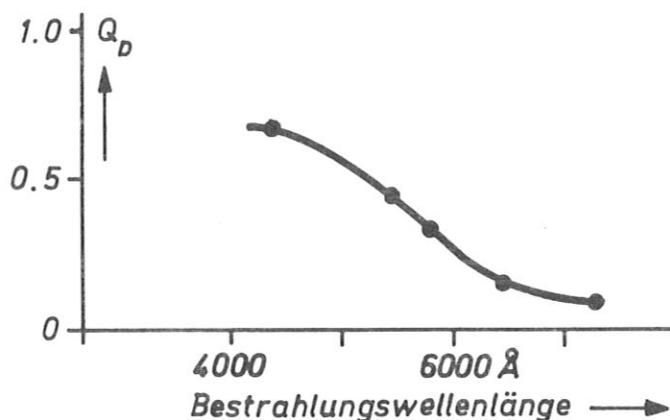


Bild 4 : Die Quantenausbeute Q_D der I-Atombildung in Hexan nimmt mit abnehmender Wellenlänge zu (5, S. 229)

Die Quantenausbeute Q_D für die Photodissoziation der Halogene in Lösung ist neben der Bestrahlungswellenlänge von der Lösungsmittelviskosität abhängig (5, S. 228).

Zur Deutung der Ergebnisse wird angenommen, daß die durch Licht gebildeten Halogenatome in einem sie umgebenden Käfig von Lösungsmittelmolekülen sitzen, der ihre kinetische Energie erniedrigt und die Wahrscheinlichkeit der Rekombination vergrößert.

Die Wahrscheinlichkeit für das Verlassen des "Lösungsmittelkäfigs" durch die Halogenatome ist klein, wenn die Masse des Lösungsmittelmoleküls gleich der des Halogenatoms ist (5, S. 626). Die Masse des Br-Atoms verhält sich zu der des $C_2H_2Cl_2$ -Moleküls wie 79,9 : 96,9. Im Fall einer Lösung von Br_2 in $C_2H_2Cl_2$ ist also die Bedingung der Massengleichheit gut erfüllt, d.h. man kann einen hohen Anteil angeregter Br_2 -Moleküle in der Lösung erwarten.

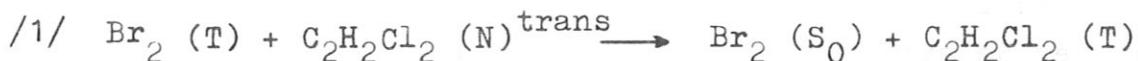
2.5.2. Deutung der isomeren Umwandlung durch die Triplet-Energieübertragung

Photosensibilisierte Reaktionen beruhen nach Hammond (20) in den meisten Fällen auf einer Übertragung elektronischer Anregungsenergie von einem Sensibilisator- zu einem Akzeptormolekül. Der sog. Triplet-Mechanismus herrscht bei sensibilisierter Isomerisierung vor, wenn sich die Absorptionsspektren der beiden Moleküle wie bei Br_2 und $C_2H_2Cl_2$ nicht überlappen.

Daß gebundene Zustände des angeregten Brommoleküls existieren können, zeigt Bild 5.

Der Triplet-Mechanismus würde darin bestehen, daß das angeregte Brommolekül Br_2 (T) durch strahlungslose Energieübertragung das Akzeptormolekül $C_2H_2Cl_2$ (N) aus dem Singlett-Grundzustand (N) in den Triplet-Zustand (T) anregt, indem es selbst in den Singlett-Grundzustand (S_0) übergeht.

a) Umwandlung trans \rightarrow cis: Hat man eine Lösung von Br_2 in trans- $C_2H_2Cl_2$, so findet damit der Prozeß



statt. Vom Triplet-Zustand aus erfolgt die Isomerisierung. Das $C_2H_2Cl_2$ Molekül geht über einen der beiden Schnittpunkte der N- und T-Kurven in den cis- oder trans-Singlett-Grundzustand über. Geht es in den cis-Zustand über, so hat damit eine trans \rightarrow cis-Umwandlung stattgefunden.

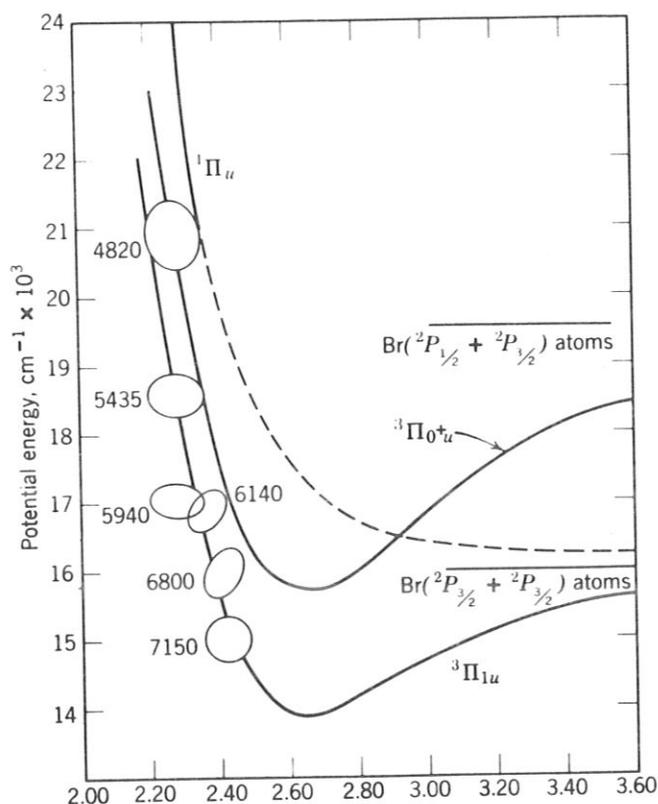
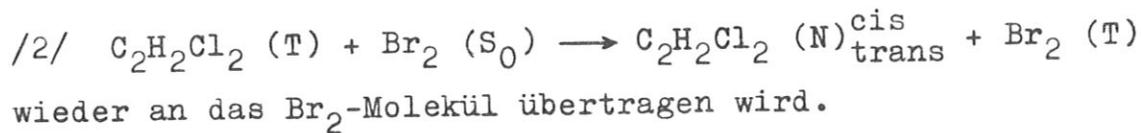


Bild 5: Kurven der Elektronenenergie der niedrigsten angeregten Zustände des Br_2 -Moleküls. Der Grundzustand ${}^1\Sigma_g^+$ ist nicht eingezeichnet (24)

b) Kettenreaktion: Die beobachtete Kettenreaktion legt die Annahme nahe, daß die bei der Isomerisierung freiwerdende Energie in dem umgekehrten Vorgang



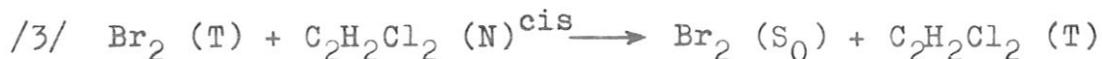
Wird das Brommolekül dabei auf die gleiche Energie angeregt wie durch die Lichtabsorption, so kann sich der Vorgang wiederholen und eine Kette von Isomerisierungen auslösen.

Daß dies möglich ist, zeigt der Vergleich der niedrigsten

elektronischen Anregungsenergie des Broms und des Dichlor-
äthylens (Bild 5, 3). Sie beträgt größenordnungsmäßig je-
weils 15000 cm^{-1} für das angeregte Br_2 im Minimum des Trip-
lett-Zustands ($(^3\Pi_{4u}$ oder $^3\Pi_{0+u})$) und das angeregte $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ im
Minimum des T-Zustands.

Die beschriebene Reaktion erfüllt außerdem die Wignersche Spin-
erhaltungsregel (5, S. 88, 342), da der Gesamtspin des ganzen
Systems erhalten bleibt.

c) Umwandlung cis \rightarrow trans: Wird die Triplettenergie des ange-
regten Br_2 -Moleküls an cis- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ übertragen, so kann ein zu
/1/ analoger Prozeß



stattfinden. Das $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ (T)-Molekül kann wie in a) beschrieben
in den trans- oder cis-Singlett-Grundzustand übergehen. Geht es
vom T-Zustand aus in den trans-Zustand über, so entspricht der
Vorgang einer cis \rightarrow trans-Umwandlung.

3. Verhalten der Quantenausbeuten der Umwandlung
und der Bromanlagerung bei 6250 Å, 6050 Å und
5200 Å

In dem Wellenlängenbereich, in dem die untersuchten Lösungen von Br_2 in $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ Licht absorbieren, können durch Lichtabsorption Br-Atome aus Br_2 -Molekülen gebildet werden (Bild 5): Nach Absorption eines Quants der Energie (in cm^{-1})

- $\approx 16000 \text{ cm}^{-1}$ erreicht ein im Grundzustand befindliches Br_2 -Molekül das Kontinuum des ${}^3\Pi_{1u}$ -Zustands: Dissoziation des Br_2^* -Moleküls ist möglich
- $\approx 16400 \text{ cm}^{-1}$ wird der Schnittpunkt der ${}^3\Pi_{\sigma_u}$ - mit der ${}^1\Pi_u$ -Kurve erreicht: Prädissoziation des Br_2^* -Moleküls ist möglich
- $\approx 19200 \text{ cm}^{-1}$ wird das Kontinuum des ${}^3\Pi_{\sigma_u}$ -Zustands erreicht: Dissoziation ist möglich

Die zugehörigen Lichtwellenlängen sind 6250 Å, 6050 Å und 5200 Å. Bei diesen Lichtwellenlängen nimmt in Richtung kürzerer Wellenlängen die Zahl der entstehenden Br-Atome zu, die Zahl der angeregten Br_2 -Moleküle dagegen ab. Aus dem Radikalmechanismus folgen damit andere Aussagen als aus dem Molekülmechanismus. Deshalb wird das Verhalten von $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ und Q_A bei diesen Wellenlängen betrachtet.

3.1. Experimentelle Ergebnisse

- a) Die Quantenausbeute $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ nimmt bei 6250 Å, 6050 Å und 5200 Å in Richtung kürzerer Wellenlängen ab (Bild 6a, b).
- b) Die Quantenausbeuten der Bromanlagerung Q_A nehmen im Gegensatz zu $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ bei 6250 Å und 6050 Å zu (Bild 6a), bei 5200 Å fallen sie dagegen analog zu $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ ab (Bild 6b).

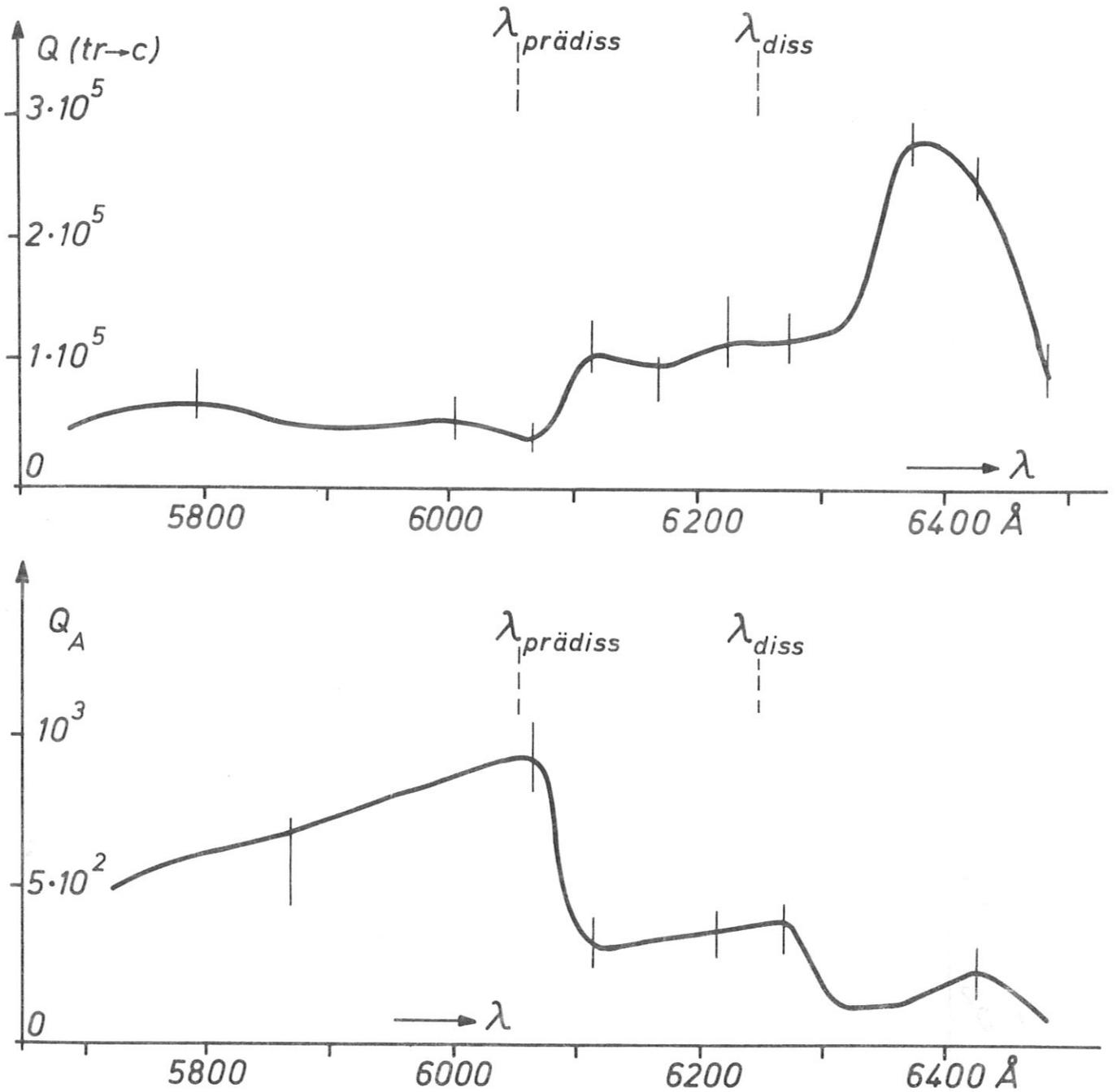


Bild 6a: $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ und Q_A bei längeren Wellen in Abhängigkeit von der Bestrahlungswellenlänge. Die Konzentrationen sind $9,92 \text{ Mol/l C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ und $0,097 \text{ Mol/l Br}_2$. Temperatur: 20° C
 $\Delta\lambda : 40 \text{ \AA}$

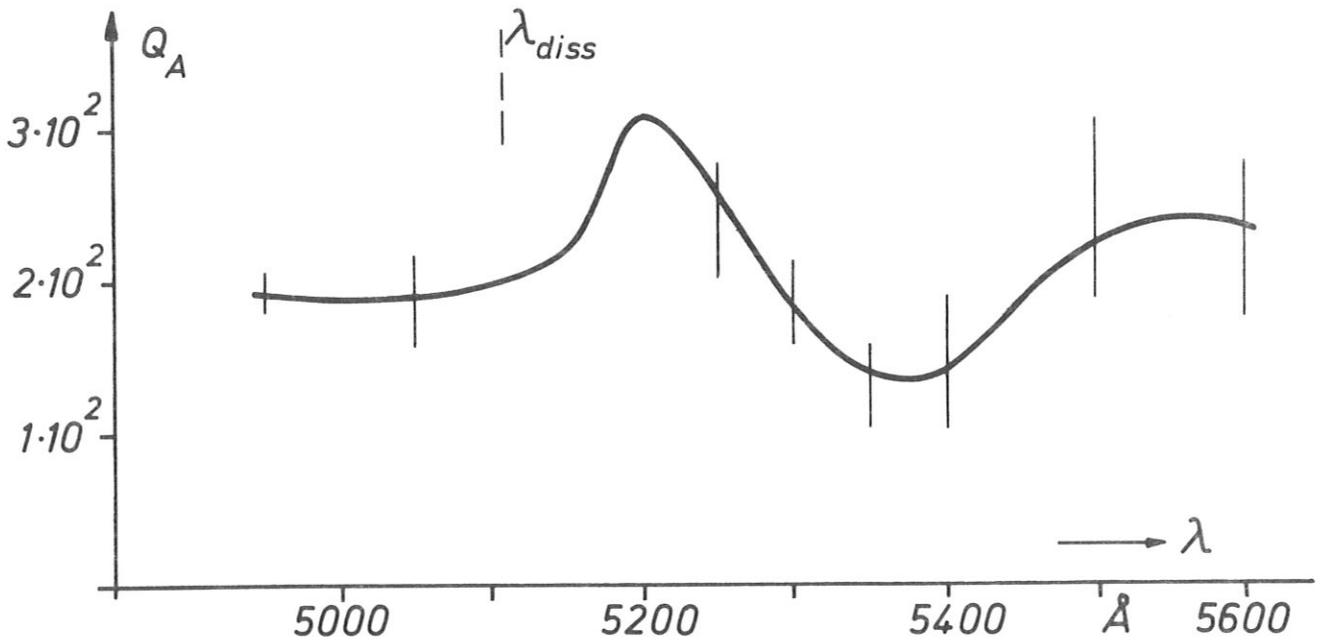
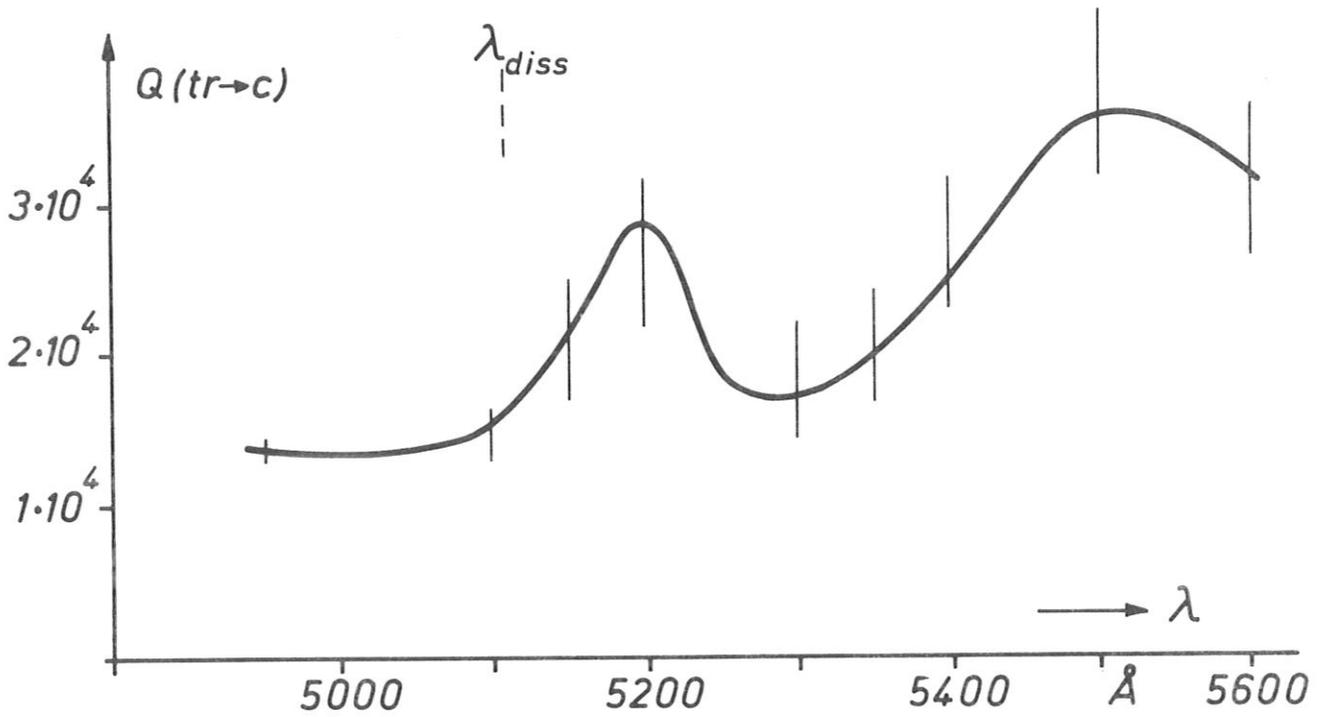


Bild 6b: $Q(tr \rightarrow c)$ und Q_A bei kürzeren Wellen in Abhängigkeit von der Bestrahlungswellenlänge. Die Konzentrationen sind 13,24 Mol/l $C_2H_2Cl_2$ und 0,049 Mol/l Br_2 . Temperatur: $22^\circ C$
 $\Delta\lambda : 40 \text{\AA}$

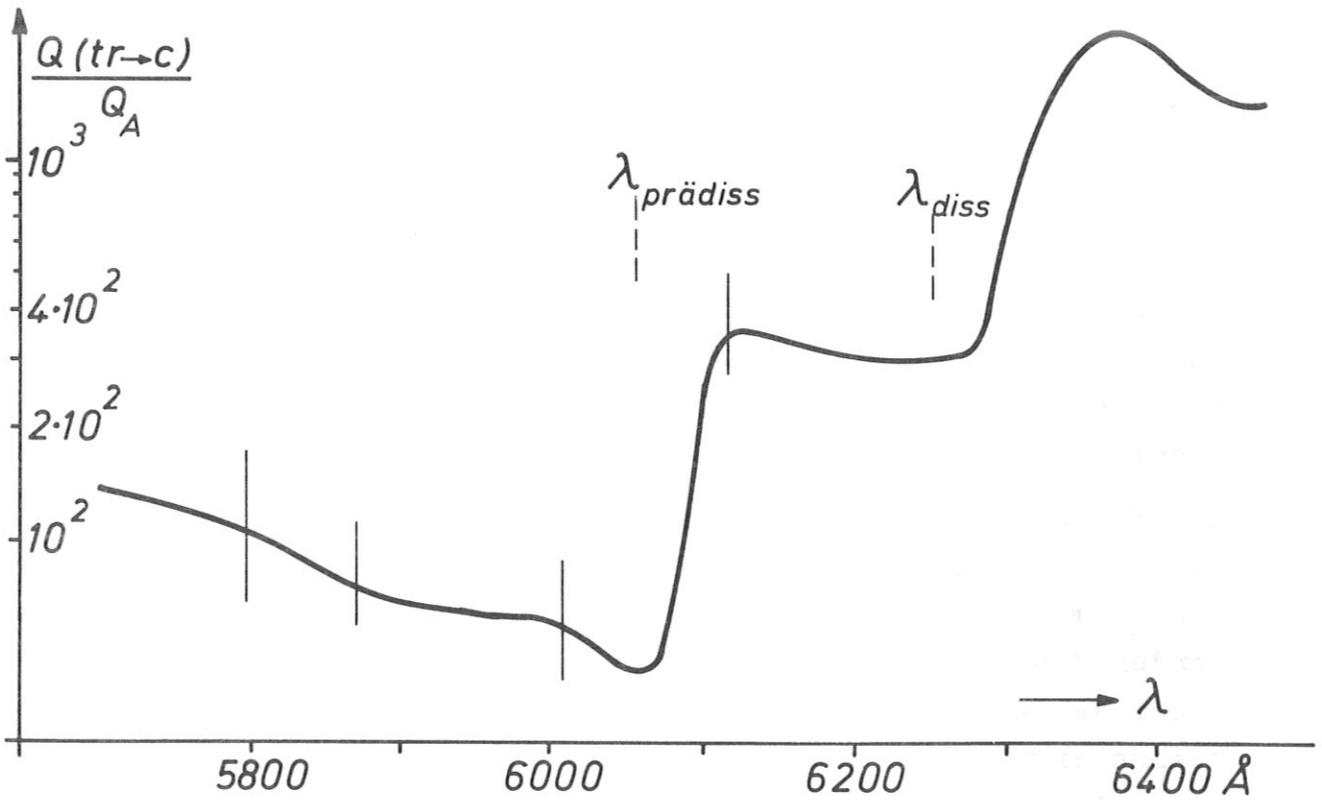
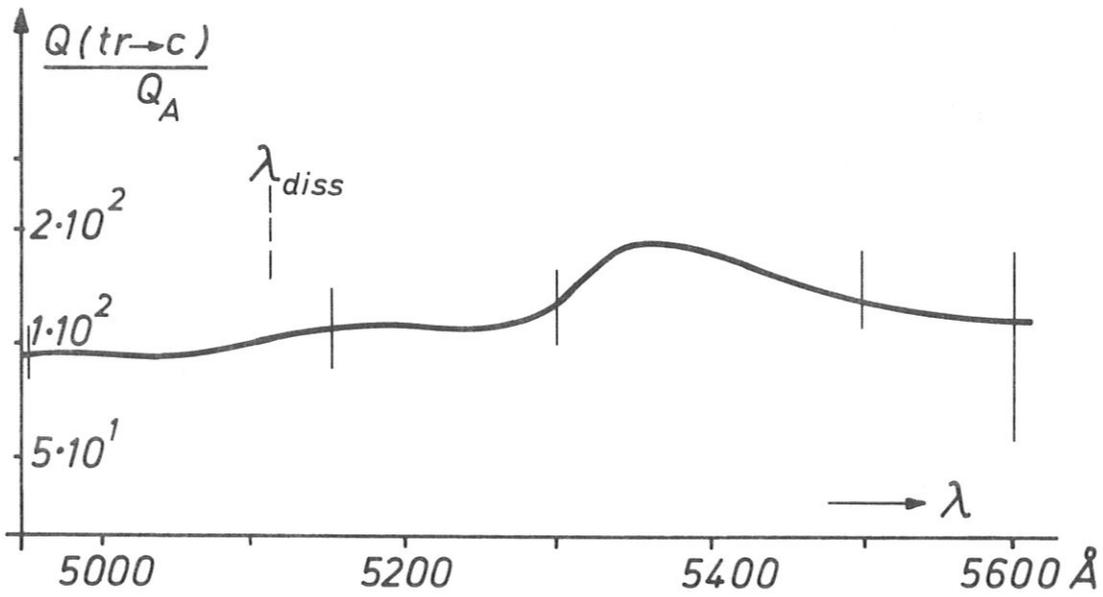


Bild 6c: Abhängigkeit des Verhältnisses $Q(tr \rightarrow c)/Q_A$ von der Wellenlänge. Die Versuchsbedingungen der oberen Kurve entsprechen denen von Bild 6 b, die der unteren Kurve denen von Bild 6 a.

Dieses unterschiedliche Verhalten von $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ und Q_A verdeutlicht Bild 6c, das das Verhältnis $\frac{Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})}{Q_A}$ zeigt.

Bei 6250 Å und 6050 Å tritt ein starker Abfall dieses Quotienten auf, während er bei 5200 Å nahezu konstant bleibt.

3.2. Eine Deutung der Ergebnisse durch den Radikalmechanismus ist nicht möglich

3.2.1. Umwandlung: Aus den Gleichungen /1/ bis /5/ von Abschnitt 2.4.2. folgt für die Quantenausbeute $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ nach dem Radikalmechanismus:

$$Q(\text{tr} \rightarrow \text{c}) = \bar{k} \cdot \frac{(C_2H_2Cl_2)}{k_{-2} + k_4 (Br_2)} \cdot \left(\frac{2 Q_D}{(M)k_3 I_a} \right)^{1/2}$$

Eine Änderung von $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ mit der Bestrahlungswellenlänge kann nur durch eine Änderung von Q_D oder I_a mit der Wellenlänge verursacht werden. I_a ändert sich bei 6250 Å, 6050 Å und 5200 Å nicht sprunghaft (ohne Bild).

Demnach wird die Wellenlängenabhängigkeit von $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ durch eine Änderung von Q_D mit der Wellenlänge verursacht. Es ist jedoch nur eine Zunahme von Q_D bei 6250 Å, 6050 Å und 5200 Å in Richtung kürzerer Wellenlängen denkbar (Abschnitt 2.5.1.).

Der Radikalmechanismus sagt also voraus, daß $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ bei 6250 Å, 6050 Å und 5200 Å in Richtung kürzerer Wellenlängen zunehmen muß. Statt der nach /1/ bei diesen Wellenlängen zu erwartenden Zunahme der Umwandlungsgeschwindigkeit in Richtung kürzerer Wellenlängen wird eine Abnahme gemessen. Der Radikalmechanismus ergibt also nicht den gemessenen Verlauf der Umwandlungsgeschwindigkeit.

3.2.2. Bromanlagerung

Bei dem im Abschnitt 2.4. angenommenen Radikalmechanismus erfolgt die Bromanlagerung im Schritt /4/:



Nach der Gleichung/10/ von Abschnitt 2.4.3. folgt für die Quantenausbeute Q_A der Bromanlagerung:

$$Q_A = k \bar{k} \cdot \frac{(C_2H_2Cl_2)}{k_{-2} + k_4 (Br_2)} \cdot (Br_2) \cdot \left(\frac{2 Q_D}{(M)k_3 I_a} \right)^{1/2}$$

Die gemessene Zunahme von Q_A bei 6250 Å, 6050 Å und 5200 Å in Richtung kürzerer Wellenlängen muß wie in 2.1. auf die Zunahme von Q_D zurückgeführt werden.

Hiermit wird die Zunahme von Q_A bei 6250 Å und 6050 Å (Bild 6 a) verständlich. Beim Beginn des Kontinuums des $^3\Pi_{o^+}$ -Zustandes bei 5200 Å müßte Q_A wegen der Zunahme von Q_D nach dem Radikalmechanismus ebenfalls ansteigen. Nach den Messungen (Bild 6 b) nimmt Q_A jedoch in Richtung kürzerer Wellenlängen ab. Dieses Verhalten ist mit dem Radikalmechanismus nicht verständlich.

3.3. Molekülmechanismus zur gleichzeitigen Deutung von Umwandlung und Bromanlagerung

3.3.1. Annahme über den Molekülmechanismus der Bromanlagerung

Da der Radikalmechanismus die Umwandlung falsch und die Bromanlagerung nur teilweise richtig erklärt, wird versucht, den Molekülmechanismus auf beide Vorgänge anzuwenden. Zur Deutung der Meßergebnisse werden folgende Annahmen gemacht:

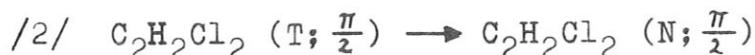
1) Die Umwandlung erfolgt durch Triplett-Energieübertragung der angeregten Br_2^* -Moleküle nach Abschnitt 2.5.2. Hierbei wird der T-Zustand von $C_2H_2Cl_2$ erreicht.

2) Die Bromanlagerung ist eine Nebenreaktion der Umwandlungsreaktion. Es wird angenommen, daß Bromanlagerung stattfindet, wenn bei der Energieübertragung der gegenüber dem ebenen N-Zustand um $\frac{\pi}{2}$ verdrillte N-Zustand von $C_2H_2Cl_2$ (Bild 3) erreicht wird. Dies ist in zwei Fällen möglich:

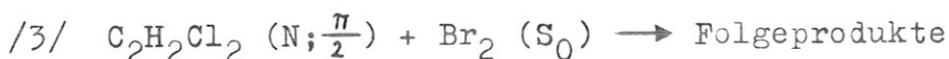
a) Zunächst wird wie in 2.5.2 der T-Zustand von $C_2H_2Cl_2$ erreicht.



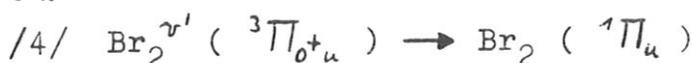
An einem der beiden Schnittpunkte der T- mit der N-Kurve (Bild 3) kann das $C_2H_2Cl_2$ -Molekül in dem um $\frac{\pi}{2}$ verdrillten N-Zustand übergehen:



Von diesem Zustand aus kann durch Reaktion mit $Br_2 (S_0)$ ein Folgeprodukt im Singlettzustand gebildet werden (vermutlich findet Addition des Br_2 an die Doppelbindung statt):

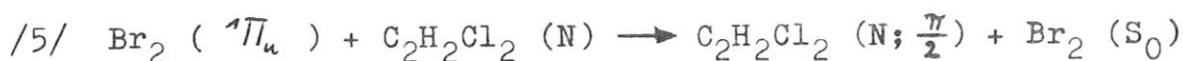


b) Befindet sich das Br_2 -Molekül nach der Absorption eines Lichtquants im ${}^3\Pi_{0^+u}$ -Zustand, so kann am Schnittpunkt der ${}^3\Pi_{0^+u}$ - mit der ${}^1\Pi_u$ -Kurve der Übergang



in den Singlett-Zustand ${}^1\Pi_u$ erfolgen.

Dann ist die Singlett-Energieübertragung



möglich, wobei wieder der um $\frac{\pi}{2}$ verdrillte N-Zustand erreicht wird. Anschließend können analog zu /3/ Folgeprodukte entstehen.

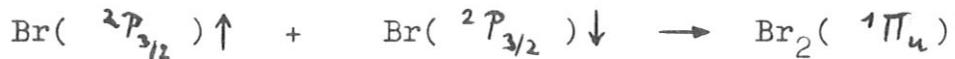
3.3.2. Deutung der gemessenen Wellenlängenabhängigkeit von Umwandlung und Bromanlagerung mit dem Molekülmechanismus

3.3.2.1. Beim Beginn des Kontinuums des ${}^3\Pi_{1u}$ -Zustands des Broms bei 6250 Å

a) Abnahme von $Q(tr \rightarrow c)$ in Richtung kürzerer Wellenlängen:

Bei 6250 Å nimmt die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten der Dissoziation von Br_2^* -Molekülen in zwei $Br({}^2P_{3/2})$ -Atome in Richtung kürzerer Wellenlängen zu. Dadurch nimmt die Zahl der angeregten Br_2^* -Moleküle ab, so daß nach dem Molekülmechanismus weniger Umwandlungen stattfinden.

b) Zunahme von Q_A in Richtung kürzerer Wellenlängen: Durch den Käfigeffekt der umgebenden Flüssigkeitsmoleküle können zwei durch Bestrahlung entstandene Br-Atome zu $\text{Br}_2({}^3\Pi_u)$ rekombinieren. Daneben können $\text{Br}_2({}^1\Pi_u)$ -Moleküle gebildet werden, wenn vor der Rekombination die Orientierung der beiden Br-Atome zueinander so ist, daß die Spins antiparallel stehen:



Durch die Zunahme der Zahl der Br_2 -Moleküle im ${}^1\Pi_u$ -Zustand kann der Vorgang /5/ von Abschnitt 3.3.1. häufiger stattfinden. Folglich nimmt nach den in diesem Abschnitt gemachten Annahmen Q_A zu.

3.3.2.2. Am Schnittpunkt der ${}^3\Pi_{o^+u}$ - mit der ${}^1\Pi_u$ -Kurve des Br_2 bei 6050 Å

a) Abnahme von $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ in Richtung kürzerer Wellenlängen: Nach den Potentialkurven des angeregten Br_2 -Moleküls (Bild 5) kann Prädissoziation erfolgen. Die Zahl der angeregten Br_2 -Moleküle nimmt ab. Nach dem Molekülmechanismus können damit weniger Umwandlungen stattfinden.

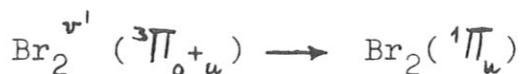
b) Zunahme von Q_A in Richtung kürzerer Wellenlängen: Der ${}^1\Pi_u$ -Zustand wird häufiger erreicht. Dadurch kann der Vorgang /5/ von Abschnitt 3.3.1. häufiger stattfinden, d.h. die Zahl der Bromanlagerungen nimmt nach den in 3.3.1. gemachten Annahmen zu.

3.3.2.3. Beim Kontinuum der ${}^3\Pi_{o^+u}$ -Kurve des Br_2 bei 5200 Å

Abnahme von $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ und Q_A in Richtung kürzerer Wellenlängen: Befindet sich das Br_2 -Molekül nach der Lichtabsorption in einem der oberen Schwingungszustände der ${}^3\Pi_{o^+u}$ -Kurve, so wird es sehr schnell die Schwingungsenergie an die Umgebung abgeben:



Erreicht es den Schnittpunkt der ${}^3\Pi_{0^+u}$ - mit der ${}^1\Pi_u$ -Kurve, so kann der Übergang



stattfinden.

Bleibt das Br_2 -Molekül im Triplettzustand ${}^3\Pi_{0^+u}$, so kann die Triplett-Energieübertragung nach 2.5.2. und damit die Umwandlung stattfinden. Geht es in den Singlettzustand ${}^1\Pi_u$ über, so kann Singlett-Energieübertragung stattfinden; nach den Annahmen von 3.3.1. ist dann Bromanlagerung möglich.

Erfolgen dagegen in Richtung kürzerer Wellen häufiger Dissoziationen, so kann nur dann der Schnittpunkt der ${}^3\Pi_{0^+u}$ - mit der ${}^1\Pi_u$ -Kurve erreicht werden, wenn die Br-Atome vorher rekombinieren. Der Schnittpunkt wird damit seltener erreicht als durch Entaktivierung der oberen Schwingungszustände der ${}^3\Pi_{0^+u}$ -Kurve.

In Richtung kürzerer Wellenlängen nimmt also sowohl die Zahl der Br_2 -Moleküle im Triplettzustand ${}^3\Pi_{0^+u}$ als auch die Zahl der Br_2 -Moleküle im Singlettzustand ${}^1\Pi_u$ ab. Dadurch nehmen nach dem Molekülmechanismus $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ und Q_A (nach 3.3.1.) ab.

4. Folgerung aus dem Modell der Triplett-Energieübertragung für das Verhalten von $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ bei Verdünnung

Aus der Deutung der Umwandlungsreaktion durch Triplett-Energieübertragung folgt, daß $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ mit der Übertragungswahrscheinlichkeit abnimmt, wenn durch ein Lösungsmittel, z.B. CCl_4 der Abstand zwischen angeregten Br_2 -Molekülen und $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ -Molekülen vergrößert wird. Insbesondere ist zu erwarten, daß die Reaktion bei Überschreiten des für die Triplett-Energieübertragung charakteristischen Abstandes von 10 - 12 Å zwischen Donator- und Akzeptormolekül praktisch nicht mehr abläuft.

4.1. Näherung zur Bestimmung des Abstandes zwischen den Molekülen

Für die Bestimmung des Abstandes z.B. zwischen zwei $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ -Molekülen bei Verdünnung wird angenommen, daß sich jedes $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ -Molekül im Mittelpunkt eines Kugelbereiches mit dem Radius r befindet. Bei Verdünnung ist der Rest des Kugelvolumens mit Lösungsmittelmolekülen ausgefüllt. Hat man N $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ -Moleküle im Volumen V , so wird der Radius r der Kugeln aus der Bedingung bestimmt, daß die N Kugeln das Volumen V ausfüllen:

$$N \cdot \frac{4\pi}{3} r^3 = V$$

Als Abstand zwischen den $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ -Molekülen wird $2r$ verwendet. Analog wird der Abstand zwischen Br_2 -Molekülen bestimmt.

4.2. Abhängigkeit der Umwandlungsreaktion von der $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ -Konzentration bei gleichbleibender Br_2 -Konzentration

4.2.1 Meßergebnisse: Die Geschwindigkeit der Umwandlungsreaktion von trans- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ wurde bei Einstrahlung monochromatischen Lichts in Abhängigkeit von der $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ -Konzentration gemessen. Als

Lösungsmittel wurde CCl_4 verwendet. Die Konzentration der Br_2 -Moleküle in der Küvette wurde für jede Messung konstant gehalten.

Bild 7a und 7b zeigen die in Quantenausbeuten $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ umgerechnete Geschwindigkeit der Umwandlungsreaktion für verschiedene Bestrahlungswellenlängen und Br_2 -Konzentrationen. Auf der Abszisse ist die in Abstände $2r$ zwischen den $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ -Molekülen umgerechnete Konzentration der $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ -Moleküle aufgetragen. Für die Umrechnung wurde die in Abschnitt 4.1. beschriebene Näherung verwendet.

Unabhängig von der Bestrahlungswellenlänge und der jeweiligen Bromkonzentration ist $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ bei der unverdünnten Lösung am größten. Bei Verdünnung mit CCl_4 fällt die Reaktionsgeschwindigkeit zunächst sehr stark ab, bis der mittlere Abstand $2r$ zwischen zwei $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ -Molekülen den Wert von $10 - 15 \text{ \AA}$ erreicht. Bei größeren Abständen $2r$, d.h. noch stärkeren Verdünnungen, bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion des Abstandes $2r$ zwischen zwei $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ -Molekülen praktisch konstant.

4.2.2 Deutung mit dem Radikalmechanismus:

Nach dem Radikalmechanismus ist $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ z.B. im Bereich der $\sqrt{I_a}$ -Abhängigkeit von der Lichtintensität gegeben durch (Gleichung /9/, Abschnitt 2.4.3.):

$$Q(\text{tr} \rightarrow \text{c}) = k \cdot \frac{(\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2)}{k_{-2} + k_4 (\text{Br}_2)} \cdot \left(\frac{2 Q_D}{(M) k_3 I_a} \right)^{1/2}$$

$Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ ist hiernach proportional zur $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ -Konzentration. Diese ist proportional zu $\frac{N}{V}$ = Zahl N der Moleküle pro Volumen V . Mit der Näherung von Abschnitt 4.1.,

$$N \cdot \frac{4\pi}{3} r^3 = V$$

folgt, daß die $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ -Konzentration proportional zu $1/r^3$ ist.

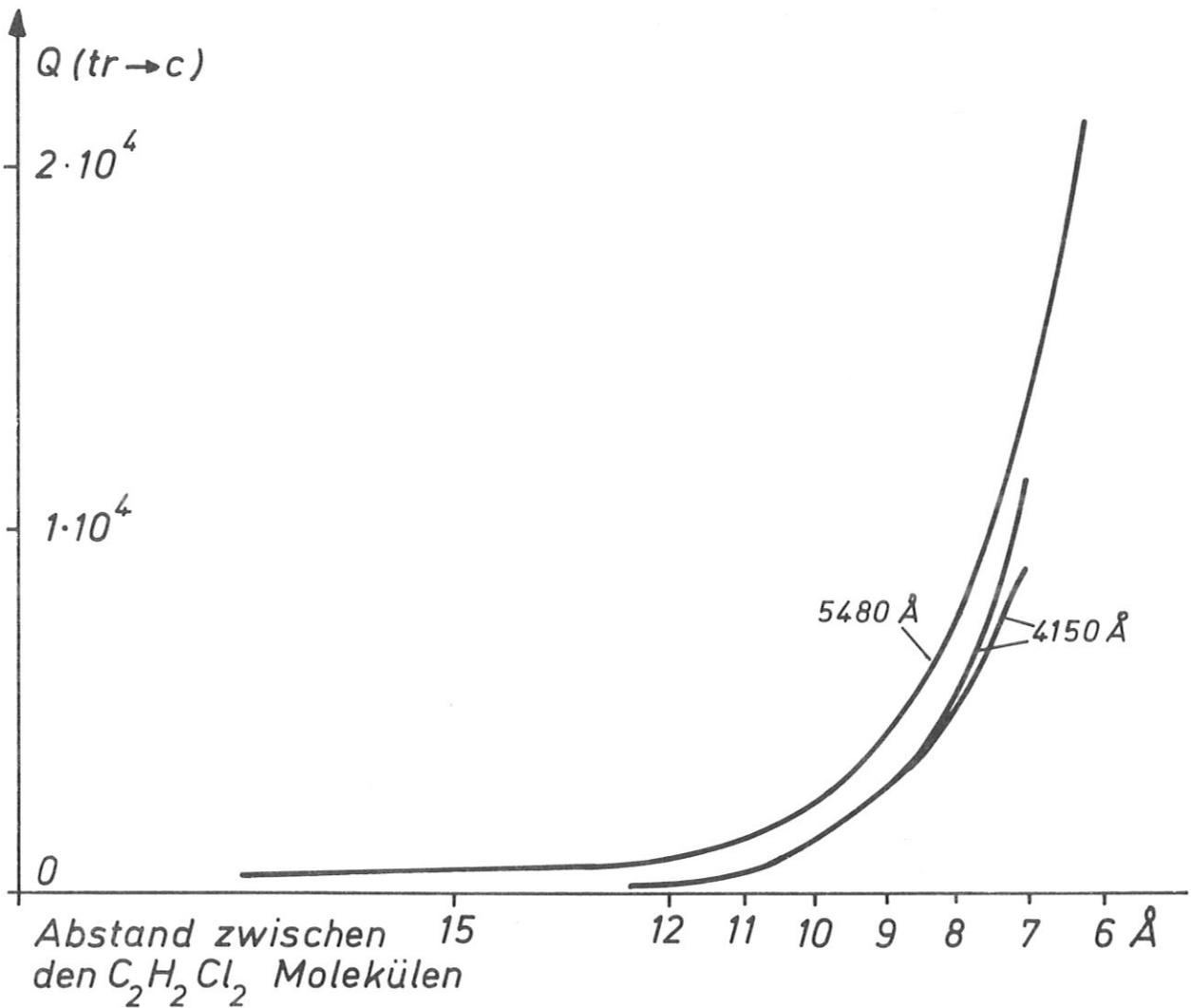


Bild 7a: Quantenausbeuten $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ in Abhängigkeit von der $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ -Konzentration bei verschiedenen Bestrahlungswellenlängen und Br_2 -Konzentrationen. Die Br_2 -Konzentrationen sind für

- 5480 \AA Bestrahlungswellenlänge: $0,097 \text{ Mol/l}$
- 4150 \AA Bestrahlungswellenlänge (obere Kurve): $0,049 \text{ Mol/l}$
- 4150 \AA Bestrahlungswellenlänge (untere Kurve): $0,024 \text{ Mol/l}$

Temperatur: 20° C
 $\Delta\lambda : 40 \text{ \AA}$

Nach dem Radikalmechanismus wird $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ damit umgekehrt proportional zur dritten Potenz des durchschnittlichen Abstandes $2r$ zwischen zwei $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ -Molekülen und hat bei keinem Abstand einen ausgezeichneten Punkt. Dies ist nicht in Übereinstimmung mit den Meßergebnissen, da $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ bei Abständen $2r$, die größer sind als $11 - 12 \text{ \AA}$, ungefähr konstant ist und bei diesem Abstand in Richtung kleinerer Abstände einen deutlichen Anstieg aufweist (Bild 7 a und 7 b, c).

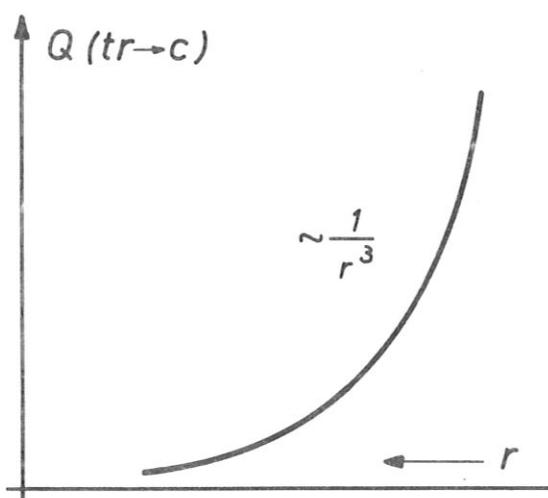


Bild 7 b: Nach dem Radikalmechanismus zu erwartende Quantenausbeute $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ in Abhängigkeit vom durchschnittlichen Abstand zwischen den $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ -Molekülen (ohne Maßstab)

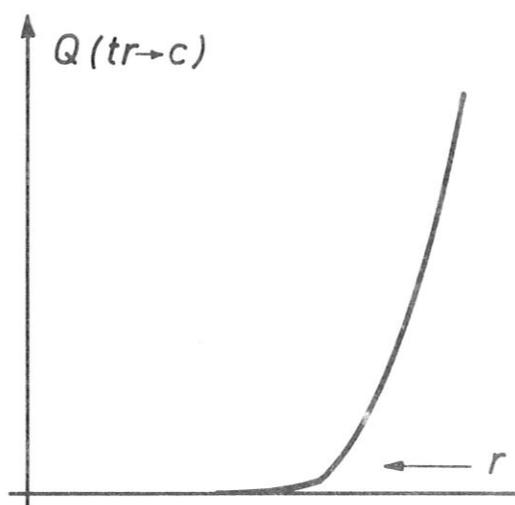


Bild 7 c: Quantenausbeute $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ in Abhängigkeit vom durchschnittlichen Abstand zwischen den $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ -Molekülen (ohne Maßstab)

4.2.3. Deutung der Ergebnisse mit dem Molekülmechanismus

Geht man vom unverdünnten Zustand aus, bei dem Br_2 -Moleküle mit einer Konzentration von z.B. 0,25 Vol.-% in $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ gelöst sind, so ist der Abstand zwischen zwei $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ -Molekülen sowie näherungsweise zwischen einem $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ - und einem Br_2 -Molekül im Mittel etwa 6 Å.

Der Prozeß der Triplett-Energieübertragung nach Abschnitt und damit die trans-cis-Umwandlung kann unter diesen Bedingungen stattfinden.

Ersetzt man einen Teil der $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ -Moleküle durch ein Lösungsmittel, z.B. CCl_4 , so wachsen mit zunehmender Verdünnung die Abstände zwischen den $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ -Molekülen sowie zwischen den $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ - und Br_2 -Molekülen. Die Wahrscheinlichkeit für die Energieübertragung wird geringer, so daß die Umwandlungsgeschwindigkeit abnimmt.

Nach dem Überschreiten des kritischen Abstandes von ca. 10 - 12 Å ist die spontane Entaktivierung der angeregten Moleküle wahrscheinlicher als die Energieübertragung; die Zahl der Energieübertragungsprozesse wird vernachlässigbar. Die Kettenreaktion ist dadurch stark behindert, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber dem Bereich mit $r < 10 - 12$ Å sehr klein ist und sich mit dem Abstand nur noch wenig ändert.

Die Deutung nach dem Molekülmechanismus stimmt demnach mit den Messungen (Bild 7 a) überein, nach denen der für die Triplett-Energieübertragung charakteristische Abstand als Knickpunkt in den Kurven für $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ auftritt.

5. Abhängigkeit der Quantenausbeuten $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$
und Q_A von der Br_2 -Konzentration

5.1. Einschränkung der Meßwerte wegen der Abnahme der Lichtintensität in der Küvette

Bei zunehmender Br_2 -Konzentration in der Küvette nimmt die Lichtintensität $I(\lambda, x)$ in der Küvette nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz ab. Dabei nimmt die in einem Intervall Δx an einem beliebigen Ort x absorbierte Lichtintensität $\epsilon c \Delta x \cdot 10^{-\epsilon c x} \ln 10$ zunächst zu. Dies verdeutlicht Bild 8 für zwei Lösungen 1 und 2 mit den Br_2 -Konzentrationen c_1 und c_2 .

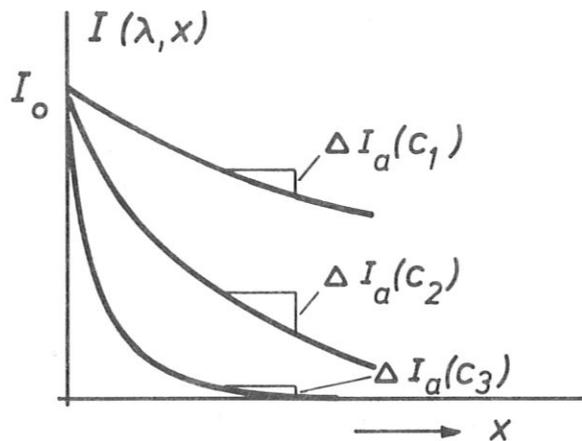


Bild 8: Abhängigkeit der im Intervall Δx am Ort x in der Küvette absorbierten Lichtintensität ΔI_a von der Br_2 -Konzentration (ohne Maßstab)

Beim Übergang von der Lösung 1 zu Lösung 2 mit einer größeren Br_2 -Konzentration c_2 nimmt die absorbierte Lichtintensität zu:

$$\Delta I_a (c_2) > \Delta I_a (c_1)$$

Die absorbierte Lichtintensität kann bei weiterer Erhöhung der Br_2 -Konzentration auf c_3 gegenüber der verdünnten Lösung c_2 wieder abnehmen. Dies trifft für die Kurve 3 zu, wo

$$\Delta I_a(c_3) < \Delta I_a(c_2)$$

ist. Dieser Fall tritt ein, wenn nahezu die gesamte einfallende Lichtintensität in der Küvette absorbiert wird. Weitere Erhöhung der Br_2 -Konzentration führt dann dazu, daß die insgesamt absorbierte Intensität und damit die Zahl der angeregten Moleküle (bzw. die Zahl der entstehenden Atome) praktisch nicht mehr zunimmt; diese sind nur in einer viel dünneren Schicht konzentriert. Die Gesamtzahl der $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ -Moleküle, mit denen angeregte Br_2 -Moleküle (bzw. Br-Atome) innerhalb ihrer Lebensdauer zusammenstoßen können, nimmt dann sogar ab, obwohl in der dünnen Schicht die lokale Reaktionsgeschwindigkeit noch zunehmen kann.

Deshalb werden die Messungen auf die Br_2 -Konzentrationen beschränkt, in denen in der ganzen Küvette an jedem Ort $x > 0$ der Küvette bei zunehmender Br_2 -Konzentration $c_2 > c_1$ gilt:

$$/1/ \quad \Delta I_a(c_2; x, x+\Delta x) > \Delta I_a(c_1; x, x+\Delta x) \quad \forall x$$

Diese Bedingung ist erfüllt, solange $\Delta I_a(c)$ mit c ansteigt, d.h. $\frac{d}{dc} \Delta I_a(c) > 0$ ist.

Durch Differenzieren folgt

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta I_a(c)}{dc} &= \frac{d}{dc} (\epsilon \cdot c \cdot \Delta x \cdot 10^{-\epsilon \cdot c x} \ln 10) = \\ &= \epsilon \cdot \Delta x \cdot 10^{-\epsilon \cdot c x} \ln 10 + \epsilon \cdot c \cdot \Delta x \cdot \ln 10 \cdot \epsilon x (-1) \cdot 10^{-\epsilon \cdot c x} \ln 10 = \\ &= \epsilon \cdot \Delta x \cdot 10^{-\epsilon \cdot c x} \ln 10 \cdot (1 - \epsilon c x \ln 10) \end{aligned}$$

$$\frac{d\Delta I_a(c)}{dc} > 0 \quad \text{gilt also, wenn}$$

$$/2/ \quad 1 > \epsilon c x \ln 10$$

Die Messungen werden auf die Wellenlängenbereiche beschränkt, in denen /2/ erfüllt ist. Dadurch ist bei diesen Messungen in allen Fällen die insgesamt in der Küvette absorbierte Lichtintensität unter 60 %.

5.2. Meßergebnisse für $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$

Bild 9a zeigt für verschiedene Bestrahlungswellenlängen die Abhängigkeit der Quantenausbeute $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ der $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ -Umwandlung von der Br_2 -Konzentration. Unabhängig von der Wellenlänge tritt ein Maximum von $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ bei einer 50 Å Abstand zwischen den Br_2 -Molekülen entsprechende Konzentration auf.

5.3. Der Radikalmechanismus ergibt eine falsche Abhängigkeit der Quantenausbeuten $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ von der Br_2 -Konzentration

Die Messungen von Bild 9a umfassen einen großen Bereich von Br_2 -Konzentrationen. Deshalb ist es möglich, daß sich innerhalb einer Meßreihe die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Lichtintensität von $\sqrt{I_a}$ zu I_a ändert. Die Quantenausbeuten $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ sind nach Gleichung /9/ bzw. /12/ von Abschnitt 2.4.3. für kleine Br_2 -Konzentrationen:

$$Q(\text{tr} \rightarrow \text{c}) = k \frac{(\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2)}{k_{-2} + k_4 (\text{Br}_2)} \cdot \frac{2 Q_D}{k_5}$$

für große Br_2 -Konzentrationen:

$$Q(\text{tr} \rightarrow \text{c}) = k \frac{(\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2)}{k_{-2} + k_4 (\text{Br}_2)} \cdot \left(\frac{2 Q_D}{(M)k_3 I_a} \right)^{1/2}$$

In beiden Fällen ergibt sich ein Anstieg von $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ mit abnehmender Br_2 -Konzentration (Bild 9b). Dieses Verhalten von $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ ist in Widerspruch zu den Meßergebnissen Bild 9a.

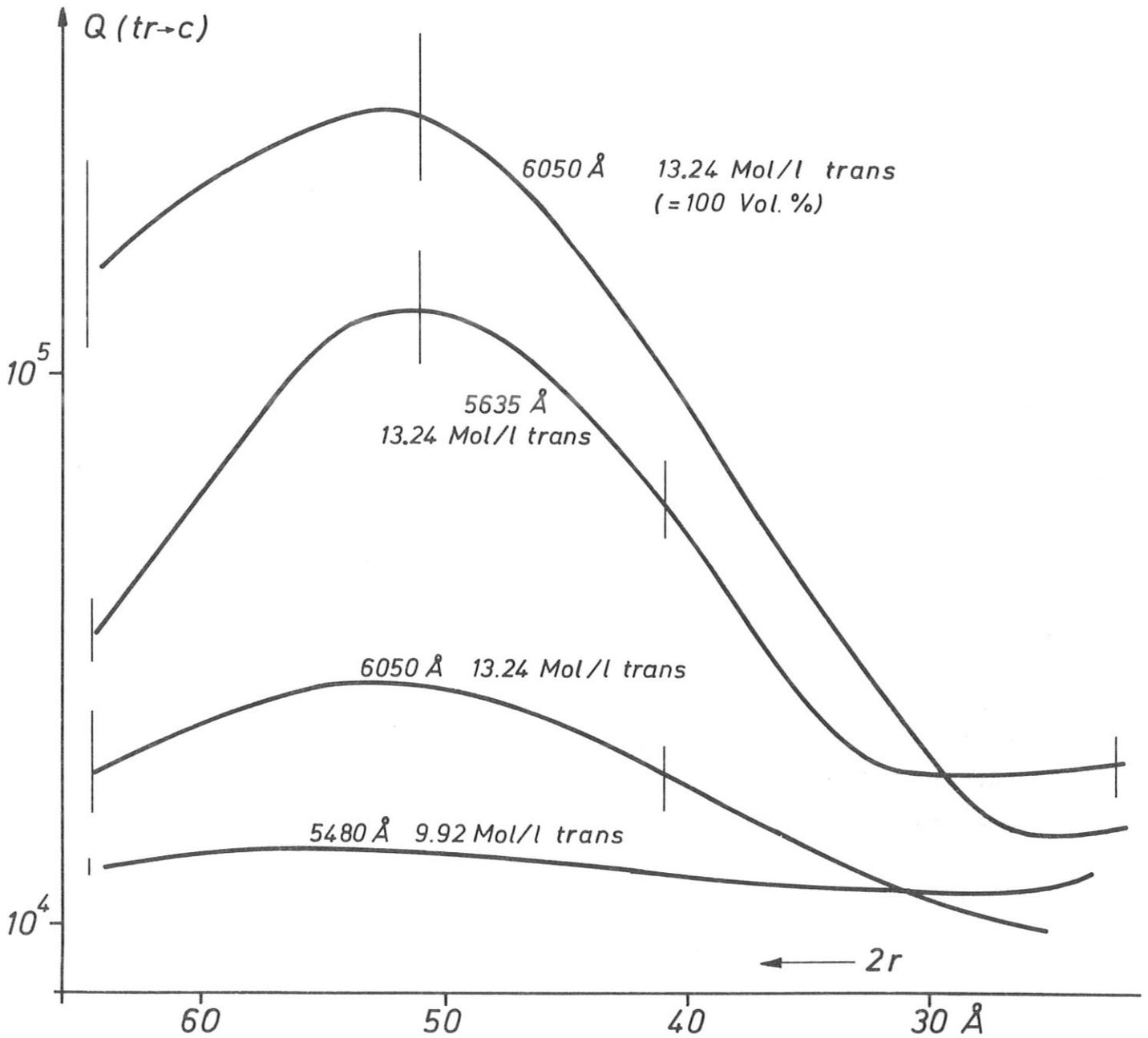


Bild 9a: Abhängigkeit der Quantenausbeuten $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ vom Abstand $2r$ zwischen den Br_2 -Molekülen. Parameter ist die Bestrahlungswellenlänge und die $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ -Konzentration. Temperatur: 21°C
 $\Delta\lambda : 40 \text{\AA}$

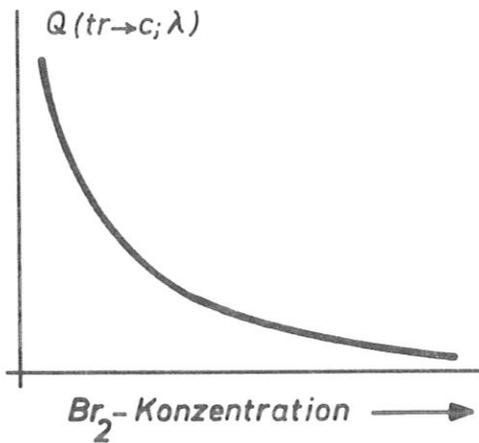


Bild 9 b: Abhängigkeit von $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ von der Br_2 -Konzentration nach dem Radikalmechanismus

R. Schmidt untersuchte u.A. den Einfluß der Bromkonzentration auf die Umwandlung von Malein- und Fumarsäuredimethylester in CCl_4 als Lösungsmittel (37). Er zeigte qualitativ, daß die aus dem Radikalmechanismus sich ergebenden Umwandlungsraten für sehr kleine Br_2 -Konzentrationen beliebig groß werden, da der Kettenabbruch durch Rekombination immer seltener möglich ist. Für sehr große Br_2 -Konzentrationen ist die Umwandlungsrate beliebig nahe dem Wert 0 (Bild 9 b).

5.4. Meßergebnisse für Q_A in Abhängigkeit von der Br_2 -Konzentration

Die Messungen werden auf diejenigen Werte beschränkt, für die die Bedingung /1/ von Abschnitt 5.1. erfüllt ist. Es ergibt sich im langwelligen Bereich (Messungen bei 5480 Å, 5635 Å, 6005 Å) ein starker Anstieg von Q_A , sobald durch zunehmende

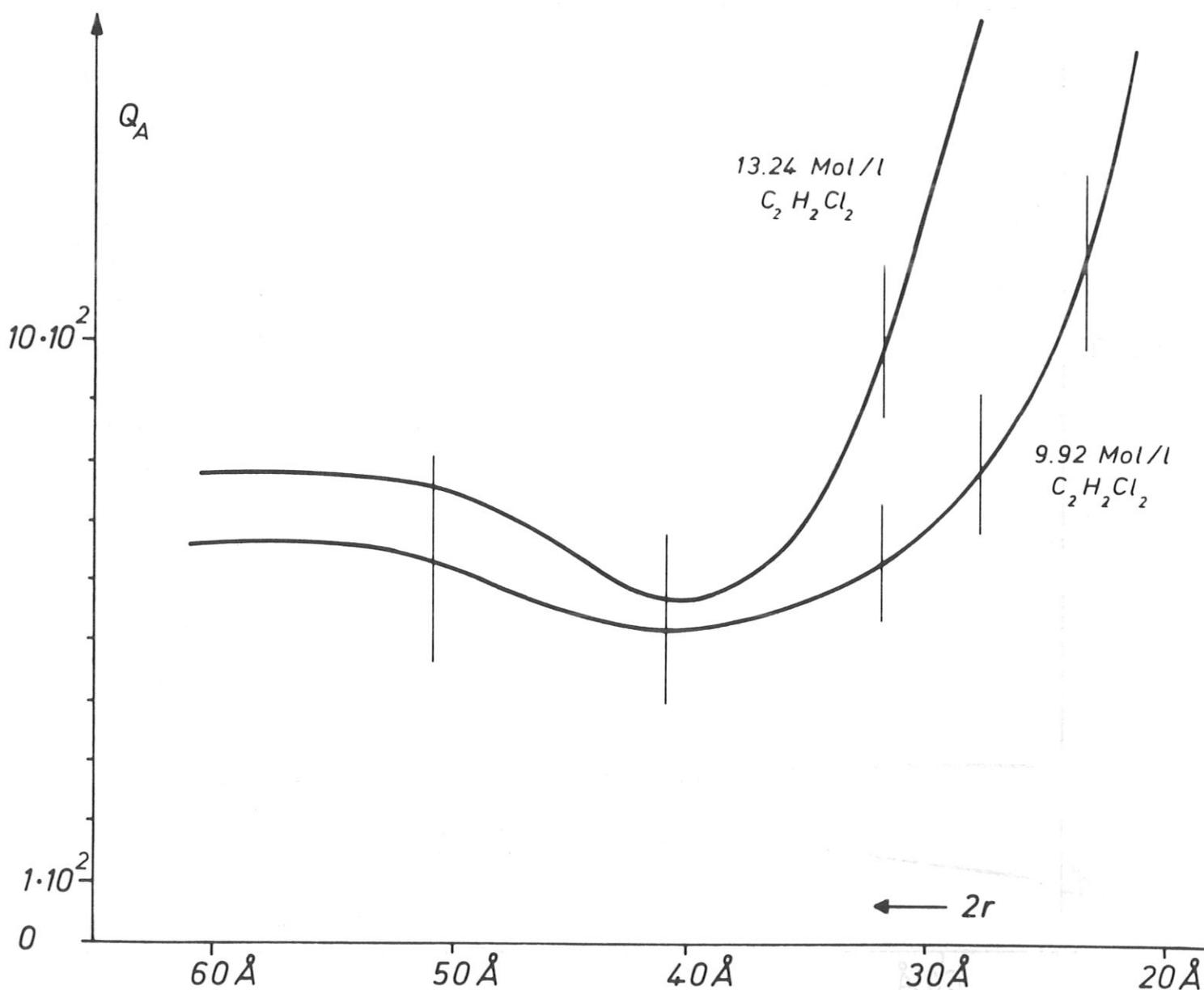


Bild 10a: Abhängigkeit der Quantenausbeuten Q_A vom Abstand $2r$ zwischen den Br_2 -Molekülen bei einer Bestrahlungswellenlänge von 6005 Å. Parameter ist die $C_2H_2Cl_2$ -Konzentration. $\Delta\lambda : 40 \text{ Å}$

Br_2 -Konzentration ein Abstand von etwa 40 \AA zwischen den einzelnen Br_2 -Molekülen unterschritten wird. Die Ergebnisse der Messungen zeigt Bild 10a, b.

Im kurzwelligen Bereich (z.B. bei 4150 \AA) ist die Bedingung /1/ von Abschnitt 5.1. bei dieser Br_2 -Konzentration nicht mehr erfüllt. Hier wird deshalb keine Aussage gemacht.

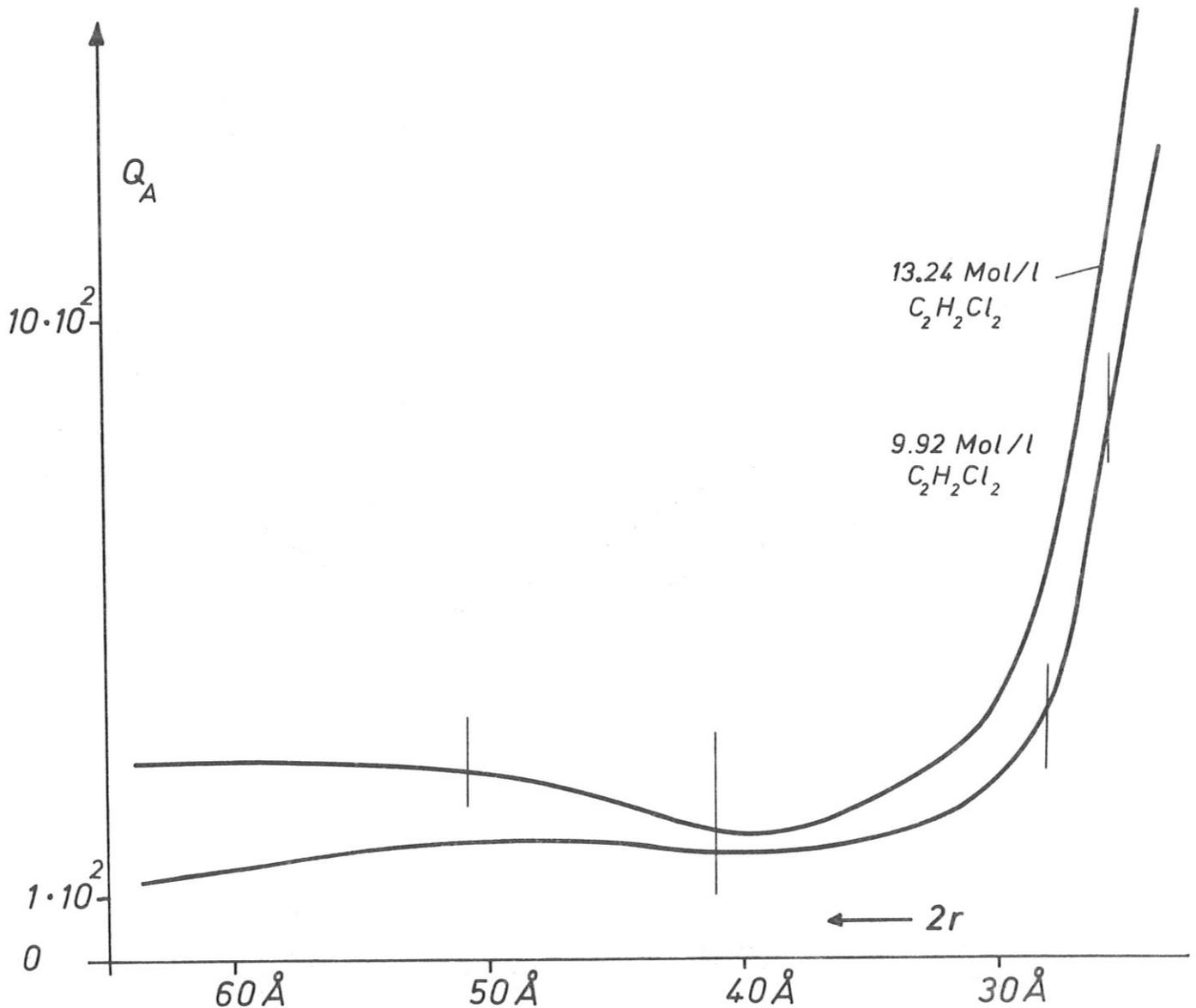


Bild 10b: Abhängigkeit der Quantenausbeuten Q_A vom Abstand $2r$ zwischen den Br_2 -Molekülen bei einer Bestrahlungswellenlänge von 5480 \AA . Die Versuchsbedingungen entsprechen denen von Bild 10a.

5.5. Der Radikalmechanismus ergibt nicht die gemessene Abhängigkeit von der Br₂-Konzentration

Nach den in Abschnitt 2.4.3. angegebenen Gleichungen /10/ und /13/ für die Quantenausbeute der Additionsreaktion gilt:

$$Q_A = k \bar{k} (\text{Br}_2) \frac{(\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2)}{k_{-2} + k_4 (\text{Br}_2)} \left(\frac{2 Q_D}{(M) k_3 I_a} \right)^{1/2} \quad (10)$$

(für große Br₂-Konzentration, /10/, 2.4.3.)

$$Q_A = k \bar{k} (\text{Br}_2) \frac{(\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2)}{k_{-2} + k_4 (\text{Br}_2)} \frac{2 Q_D}{k_5} \quad (13)$$

(für kleine Br₂-Konzentration, /13/, 2.4.3.)

Für sehr kleine Br₂-Konzentrationen gilt Gleichung /13/ von Abschnitt 2.4.3. Hiernach steigt in diesem Konzentrationsbereich Q_A von Null aus mit steigender Br₂-Konzentration an.

Für größere Br₂-Konzentrationen gilt Gleichung /10/. Q_A kann danach mit steigender Br₂-Konzentration wieder abfallen, (z.B. für k₋₂ ≪ k₄), da I_a im Nenner zunimmt. Es tritt jedoch kein neuer Anstieg von Q_A mit zunehmender Br₂-Konzentration auf.

Dieser nach dem Radikalmechanismus zu erwartende Verlauf ergibt nicht den gemessenen plötzlichen Anstieg der Quantenausbeuten bei derjenigen Br₂-Konzentration, die einem Abstand der Br₂-Moleküle voneinander von etwa 40 Å entspricht.

5.6. Deutung der Br₂-Abhängigkeit mit dem Molekülmechanismus

5.6.1. Anstieg von Q(tr → c) bei etwa 20 Å Abstand zwischen den Br₂-Molekülen

Bei einer Br₂-Konzentration, der ein Abstand von etwa 20 Å zwischen den Br₂-Molekülen entspricht, tritt bei weiterer Steigerung der Br₂-Konzentration ein Anstieg von Q(tr → c) auf (Bild 9a).

Geht man vom Mechanismus der Triplett-Energieübertragung aus, so kann jedes angeregte Br₂-Molekül die C₂H₂Cl₂-Moleküle, die sich innerhalb einer Kugel vom Radius 10 - 12 Å um das Br₂-Molekül herum befinden, isomer umwandeln (Abschnitt 2.5.2.). Ist die Konzentration der Br₂-Moleküle so groß, daß sich diese Kugeln gegenseitig berühren, so ist ein neuer Prozeß möglich:

Durch die Triplett-Energieübertragung von dem Br₂*-Molekül zu einem C₂H₂Cl₂-Molekül wird das C₂H₂Cl₂-Molekül zunächst in den T-Zustand angeregt. Befindet sich das C₂H₂Cl₂-Molekül auf dem Rand der Kugel in 10 - 12 Å Entfernung von dem Br₂-Molekül, so muß bei dem anschließenden Vorgang



die Energie nicht auf das alte Br₂-Molekül übertragen werden, sondern kann zu dem Br₂-Molekül einer benachbarten Kugel gelangen. Dadurch kann die Umwandlungsreaktion in dem neuen Kugelbereich fortgesetzt werden. Das Verhalten von Q(tr → c) legt somit die Deutung nahe, daß durch die mögliche Fortpflanzung der Umwandlungsreaktion von einem Kugelbereich zu einem der jeweils benachbarten der Anstieg von Q(tr → c) bei etwa 20 Å Abstand zwischen den Br₂-Molekülen verursacht wird.

5.6.2. Hypothese für den Anstieg von Q_A bei 40 Å Abstand zwischen den Br_2 -Molekülen

Geht man wie in Abschnitt 3.3.1. davon aus, daß die Br_2 -Anlagerung bevorzugt dann erfolgt, wenn sich das angeregte Br_2 -Molekül am Schnittpunkt der ${}^3\Pi_{o+u}$ - mit der ${}^1\Pi_u$ -Kurve befindet, so ist neben der Voraussetzung für die Triplet-Energieübertragung auch die für eine Singlett-Energieübertragung gegeben (z.B. vom ${}^1\Pi_u$ -Zustand des Br_2 - zu dem eines entfernten nicht angeregten Br_2 -Moleküls). Die Singlett-Energieübertragung kann bis zu einem Abstand von 50 - 100 Å erfolgen (z.B. 8, 13, 14).

Experimentell besteht ein Zusammenhang zwischen der Br_2 -Anlagerungsreaktion und einer Entfernung von 40 Å zwischen den Br_2 -Molekülen, die auf Singlett-Energieübertragung hindeutet (Bild 10a und 10b).

Aus der Annahme eines Zusammenhangs zwischen der Br_2 -Anlagerungsreaktion und der Übertragung von Singlett-Energie folgt damit, daß von etwa 40 Å Abstand zwischen den Br_2 -Molekülen an in Richtung kleinerer Abstände die Anregungsenergie von Br_2 - zu Br_2 -Molekül weitergegeben werden kann, wobei angenommen werden muß, daß jeweils das ursprünglich angeregte Br_2 -Molekül bei der Übertragung chemisch gebunden wird. Hiermit nimmt von diesem Abstand an die Zahl der Br_2 -Anlagerungsreaktionen zu.

Auf Grund der Messungen kann keine Aussage über den Vorgang der Br_2 -Anlagerung an die $C = C$ -Doppelbindung gemacht werden. Es ist jedoch denkbar, daß die bei der chemischen Bindung (z.B. Addition) des ursprünglich angeregten Br_2 -Moleküls freiwerdende Energie als Singlett-Energie an eines der entfernten Br_2 -Moleküle weitergegeben wird. In diesem Fall wäre die chemische Bindung des Br_2 entscheidend für die Fortsetzung der Umwandlungsreaktion.

5.6.3. Ableitung einer Modellvorstellung nach dem Molekülmechanismus für den Ablauf der Reaktion aus den bisherigen Ergebnissen

Jedes angeregte Br_2 -Molekül kann in einem Kugelbereich mit einem Radius von etwa $10 - 12 \text{ \AA}$ Umwandlungen auslösen (Abschnitt 2.5.2.) In jedem Kugelbereich sind etwa 30 bis 60 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ -Moleküle, so daß man hiermit noch nicht die richtige Größenordnung der Quantenausbeuten $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ erhält. Da sich das Br_2 -Molekül in der Flüssigkeit bewegt, kann es jedoch nicht nur in einem Kugelbereich wirksam sein, sondern in einem entsprechend der Bahn des Br_2 -Moleküls vielfach geknickten Zylinder mit dem Radius $10 - 12 \text{ \AA}$, der durch die Mitbewegung der gedachten Kugel mit dem Br_2 -Molekül entsteht.

a) Bei sehr kleinen Br_2 -Konzentrationen ist die Gesamtlänge des Zylinders durch eine Abbruchreaktion (z.B. Dissoziation des Br_2^* -Moleküls oder chemische Bindung) begrenzt. Dies folgt aus den Messungen (Bild 9 a), nach denen $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ mit abnehmender Br_2 -Konzentration nicht beliebig ansteigt.

b) Bei großer Br_2 -Konzentration kann das angeregte Br_2^* -Molekül vor Eintreten der Abbruchreaktion in die Nähe eines anderen nichtangeregten Br_2 -Moleküls gelangen. In diesem Fall kann die Anregungsenergie auf das neue Br_2 -Molekül übertragen werden. Die Messergebnisse lassen die Folgerung zu, daß dies sowohl auf große Entfernungen, d.h. $\approx 40 \text{ \AA}$ (Abschnitt 5.6.2.) als auch auf kleine Entfernungen durch Triplett-Energieübertragung (Abschnitt 2.5.2.) erfolgen kann. Daneben muß auch die Übertragung durch Zusammenstoß eines nichtangeregten mit dem angeregten Br_2^* -Molekül möglich sein.

5.6.4. Berechnung der Abhängigkeit der Quantenausbeute $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ von der Br_2 -Konzentration mit dem Molekülmechanismus unter vereinfachten Annahmen

5.6.4.1 Annahmen für die Berechnung der Quantenausbeuten $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$

1) Die umkehrbare Triplet-Energieübertragung durch angeregte Br_2 -Moleküle bewirkt die Umwandlung.

2) Annahme über die Abbruchreaktion bei sehr kleiner Br_2 -Konzentration:

a) Die Kettenlänge für $(\text{Br}_2) \rightarrow 0$:

Im Grenzfall $(\text{Br}_2) \rightarrow 0$ können angeregte Br_2 -Moleküle praktisch nur mit $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ -Molekülen zusammenstoßen. Für $(\text{Br}_2) \rightarrow 0$ ergibt sich aus den Messungen: $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c}) \approx 400$ bis 800 (Bild 12). Deshalb wird angenommen, daß ein angeregtes Br_2 in diesem Fall eine Kette von 400 bis 800 Umwandlungen nach dem Triplet-Mechanismus auslösen kann.

b) Die Abbruchreaktion für $(\text{Br}_2) \rightarrow 0$:

Für die Begrenzung der Kettenlänge auf 400 bis 800 Umwandlungen wird eine Abbruchreaktion angenommen (z.B. Addition des Br_2 an die Doppelbindung von $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$). Dann sei:

f_0 = die Wahrscheinlichkeit, daß bei einem Zusammenstoß von Br_2 mit $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ die Abbruchreaktion stattfindet.

f_0 hat demnach einen Wert von $\frac{1}{400}$ bis $\frac{1}{800}$.

3) Annahme über die Fortsetzung der Reaktion bei zunehmender Br_2 -Konzentration:

Auslösung mehrerer Ketten:

Nimmt die Br_2 -Konzentration zu, so kann ein neuer Vorgang stattfinden: Das angeregte Br_2 durchläuft zunächst eine Kette von Umwandlungen. Dabei kann der Fall eintreten, daß es vor Eintreten der Abbruchreaktion in die Nähe eines

anderen Br_2 -Moleküls gelangt. Dann wird angenommen, daß die Anregungsenergie mit einer entfernungsabhängigen Wahrscheinlichkeit von dem ursprünglich angeregten auf das neue Br_2 -Molekül übertragen wird. Für die Rechnung wird hierfür vereinfachend eine mittlere Wahrscheinlichkeit f_1 verwendet. Dadurch ändert sich die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten der Abbruchreaktion (Gleichung /3/, 5.6.4.2.). Insgesamt ergibt sich, wie die Ergebnisse der Rechnung (Bild 12) zeigen, zunächst ein Anstieg der Quantenausbeuten.

4) Annahme über das Verhalten der Br_2 -Moleküle:

Unpolare nichtdissoziierende Stoffe weisen in verdünnter Lösung Ähnlichkeit mit dem idealen Gaszustand auf (9, S. 399, S. 402). Die Br_2 -Konzentration lag bei den meisten Messungen weit unter 1 Mol % (maximal 3 Mol %), d.h. es liegen verdünnte Lösungen vor. Die Rechnung wird deshalb versuchsweise unter der Annahme gemacht, daß sich die Br_2 -Moleküle in der Küvette annähernd so verhalten, als wären sie bei derselben Temperatur im selben Volumen der Küvette als ideales Gas vorhanden. Man kann somit eine mittlere freie Weglänge ℓ für Br_2 - Br_2 -Zusammenstöße einführen; sie ist abhängig von der Br_2 -Konzentration.

5) Annahme über die Kettenlänge als Funktion der Br_2 -Konzentration:

Es wird angenommen, daß bei jedem Zusammenstoß eines angeregten Br_2 -Moleküls mit einem $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ -Molekül eine Umwandlung nach dem Tripletmechanismus stattfinden kann (20).

Bezeichnet

- d den mittleren Abstand zwischen den $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ -Molekülen (berechnet aus der Zahl der Moleküle in der Küvette),
- ℓ die mittlere freie Weglänge für Br_2 - Br_2 -Stöße (nach Annahme 4),

so folgt:

$\frac{\ell}{d}$ = Zahl der $C_2H_2Cl_2$ -Moleküle, mit denen ein Br_2 -Molekül beim Durchlaufen seiner freien Weglänge ℓ zusammenstoßen kann.

Ferner ist

$\frac{1}{f_0}$ = mittlere Kettenlänge bei sehr kleinen Konzentrationen, wenn das angeregte Br_2 nicht mit einem anderen Br_2 zusammenstoßen kann (nach Annahme 2).

Man muß nun zwei Fälle unterscheiden:

a) Bei kleinen Br_2 -Konzentrationen findet die Abbruchreaktion statt, bevor das Br_2 -Molekül mit einem anderen Br_2 zusammenstoßen kann. Das Br_2 kann also nicht die gesamte freie Weglänge durchlaufen. Die Wahrscheinlichkeit f_0 für das Eintreten der Abbruchreaktion begrenzt dann die Kettenlänge KL einer einzelnen Kette auf: $KL = \frac{1}{f_0}$.

b) Bei großen Br_2 -Konzentrationen stößt das Br_2 -Molekül vor Eintreten der Abbruchreaktion mit einem anderen Br_2 zusammen. Dadurch wird die Kettenlänge KL verkürzt. Sie ist durch die Zahl $\frac{\ell}{d}$ der $C_2H_2Cl_2$ -Moleküle bestimmt, mit denen das angeregte Br_2 auf seiner freien Weglänge ℓ zusammenstoßen kann, d.h.:

$$KL = \frac{\ell}{d}; \text{ in diesem Bereich ist also } \frac{1}{f_0} > \frac{\ell}{d}.$$

Die Kettenlänge KL nimmt mit zunehmender Br_2 -Konzentration, d.h. mit abnehmender freier Weglänge ℓ , immer mehr ab. Der berechnete Ausdruck für die Quantenausbeuten (5.6.4.2.) enthält damit einen Faktor, der mit zunehmender Br_2 -Konzentration immer kleiner wird. Dieses Verhalten macht die Abnahme der Quantenausbeuten nach dem Maximum bei $\approx 0,3$ Mol % Br_2 (Bild 12) verständlich.

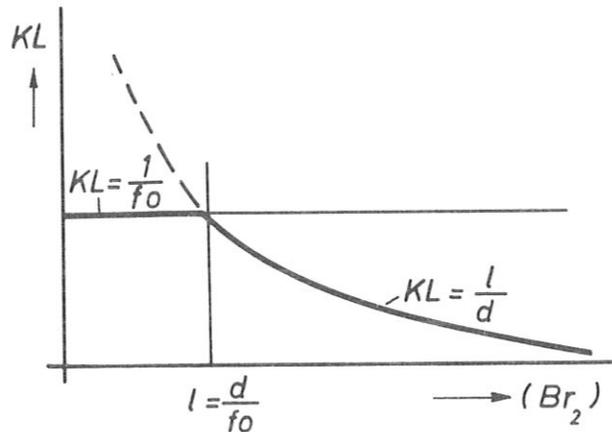


Bild 11 : Kettenlänge KL in Abhängigkeit von der Br_2 -Konzentration nach Annahme 5

- 6) Annahme über die Wirkung der Triplett-Energieübertragung: Wegen der Möglichkeit der Übertragung der Triplett-Energie bis zu einer Entfernung von $10 - 12 \text{ \AA}$ ist die Zahl der Umwandlungen in einer Kette größer als die Zahl KL der $C_2H_2Cl_2$ -Moleküle, mit denen das Br_2 -Molekül beim Durchlaufen der Kette zusammenstoßen kann. Nach Abschnitt 5.6.3. kann näherungsweise diejenige Zahl von $C_2H_2Cl_2$ -Molekülen umgewandelt werden, die sich innerhalb eines Zylinders mit dem Radius $10 - 12 \text{ \AA}$ und der Länge $KL - d$ befindet.

Diese Zahl ist 10 bis 15 mal größer als KL ; für die Rechnung wird KL deshalb mit einem Faktor $n \approx 10 - 15$ multipliziert.

5.6.4.2 Berechnung der Konzentrationsabhängigkeit mit dem Molekülmechanismus

Eine Kette:

Beim ersten Zusammenstoß eines angeregten Br_2 -Moleküls mit einem $C_2H_2Cl_2$ -Molekül tritt (nach Annahme 2) die Abbruchreaktion

mit einer Wahrscheinlichkeit $W(1) = f_0$ ein. Die Wahrscheinlichkeit $W(2)$, daß es beim zweiten Zusammenstoß gebunden wird, enthält die Wahrscheinlichkeit, daß es beim ersten Zusammenstoß nicht gebunden wurde; diese muß multipliziert werden mit der Wahrscheinlichkeit, daß die Abbruchreaktion beim 2. Zusammenstoß eintritt usf.

Danach ist die Wahrscheinlichkeit

W(1),	W(2),	W(3),	...	W(L),
daß das Br_2 -Molekül eine Kette von				
1,	2,	3,	...	L

Zusammenstößen mit $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ -Molekülen durchläuft und dann chemisch gebunden wird:

$$/1/ \quad W(1)=f_0, \quad W(2)=(1-f_0)f_0, \quad W(3)=(1-f_0)^2f_0, \quad \dots W(L)=(1-f_0)^{L-1}f_0$$

$W(L)$ sei die Wahrscheinlichkeit, daß ein angeregtes Br_2 -Molekül nach einer Kette der Länge L gebunden ist. Sie wird gebildet durch die Wahrscheinlichkeiten $W(L)$, daß das Br_2 beim 1. oder 2. oder ... L -ten Zusammenstoß mit einem $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ -Molekül gebunden wird. $W(L)$ setzt sich demnach additiv aus den $W(L)$ zusammen:

$$/2/ \quad \tilde{W}(L) = \sum_1^L W(L) = (1-(1-f_0)^L);$$

die Wahrscheinlichkeit $\tilde{W}(L)$ nicht gebunden zu werden, ist $\tilde{\tilde{W}}(L) = 1 - \tilde{W}(L) = (1-f_0)^L$.

Für $L \rightarrow \infty$ geht $W(L) \rightarrow 1$, d.h. es besteht dann Gewißheit für das Eintreten der Abbruchreaktion innerhalb einer Kette.

Mehrere Ketten:

Die Wahrscheinlichkeit $W(KL)$, daß das angeregte Br_2 -Molekül nach Durchlaufen einer Kette der Länge KL gebunden ist, wird jetzt $F(1)$ genannt.

$$F(1) = \tilde{W}(KL) = \sum_1^{KL} W(L) \quad ;$$

Die Wahrscheinlichkeit $F(2)$, daß nach zwei Ketten der mittleren Länge KL die Abbruchreaktion eintritt, enthält die Wahrscheinlichkeit $1-W(KL)$, daß das angeregte Br_2^* in der ersten Kette nicht gebunden wird; außerdem muß die Wahrscheinlichkeit f_1 berücksichtigt werden, daß die Anregungsenergie des ersten Br_2^* auf das neue Br_2 -Molekül übertragen wird, mit dem es im Mittel nach Durchlaufen einer Kette der Länge L zusammenstößt:

$$F(2) = \left(1 - \sum_1^{KL} W(L)\right) \cdot \left(\sum_1^{KL} W(L)\right) \cdot (f_1);$$

analog ist die Wahrscheinlichkeit $F(3)$ gegeben durch:

$$\begin{aligned} F(3) &= \left(1 - \sum_1^{KL} W(L)\right)^2 \cdot \left(\sum_1^{KL} W(L)\right) \cdot (f_1)^2 \\ /3/ \quad F(z) &= \left(1 - \sum_1^{KL} W(L)\right)^{z-1} \cdot \left(\sum_1^{KL} W(L)\right) \cdot (f_1)^{z-1} \end{aligned}$$

Mittlere Kettenzahl:

Der Ausdruck für die mittlere Kettenzahl wird damit:

$$/4/ \quad \bar{z} = \frac{\sum_z z \cdot F(z)}{\sum_z F(z)} = \frac{1 \cdot \tilde{W}(KL) + 2 \cdot (1 - \tilde{W}(KL)) \cdot \tilde{W}(KL) \cdot (f_1) + \dots}{\tilde{W}(KL) + (1 - \tilde{W}(KL)) \cdot \tilde{W}(KL) \cdot (f_1) + \dots}$$

Die Quantenausbeute ergibt sich aus der mittleren Kettenzahl \bar{z} durch Multiplikation mit der mittleren Zahl der Umwandlungen innerhalb einer Kette, d.h. mit $KL \cdot n$.

Unter Berücksichtigung der Ausdrücke für die Kettenlänge KL nach Annahme 5 folgt für kleine Br_2 -Konzentration ($\frac{1}{f_0} < \frac{\ell}{d}$):

$$/5/ \quad Q(\text{tr} \rightarrow c) = \frac{\sum_z z \cdot F(z)}{\sum_z F(z)} \cdot \frac{1}{f_0} \cdot n;$$

für große Br_2 -Konzentrationen ($\frac{1}{f_0} > \frac{\ell}{d}$):

$$/5/' \quad Q(\text{tr} \rightarrow c) = \frac{\sum_z z \cdot F(z)}{\sum_z F(z)} \cdot \frac{\ell}{d} \cdot n$$

5.6.4.3 Ergebnisse der Rechnung für $Q(\text{tr} \rightarrow c)$

Die Rechnung wurde unter der Voraussetzung der Gültigkeit von Annahme 1 bis 6 durchgeführt. Die berechneten Kurven sind von den Parametern f_0 , f_1 und n abhängig. Jedoch beeinflusst jeder Parameter hauptsächlich jeweils eine Eigenschaft der Kurve:

f_0 beeinflusst bei konstantem ℓ als einziger Parameter den Ort des Maximums von $Q(\text{tr} \rightarrow c)$. f_0 wurde deshalb so bestimmt, daß der Ort des berechneten Maximums bei dem gemessenen Wert von etwa 0,3 Mol % liegt.

Auf diese Weise ergab sich $f_0 \approx \frac{1}{400}$. Dieser Wert liegt in Anbetracht der Fehler sehr nahe bei dem aus den extrapolierten Kurven (Bild 12) folgenden Wert für f_0 von $\frac{1}{400}$ bis $\frac{1}{800}$ (nach Annahme 2).

f_1 bestimmt die Steilheit des Abfalls nach dem Maximum bei 0,3 Mol %. Für die berechneten Kurven wurden Werte zwischen 0,5 und 1 benutzt. Die in Bild 12 wiedergegebene Kurve entspricht $f_1 = 0,6$.

n ist ausschließlich von Einfluß auf die absolute Größe der Quantenausbeuten. Als bester Wert ergab sich 12 bis 14; diese Zahl ist in guter Übereinstimmung mit dem aus der Annahme 6) über den Einfluß der Triplett-Energieübertragung folgenden Wert von 10 bis 15.

Die mit $f_0 = 400$, $f_1 = 0,6$, $n = 14$ berechnete Kurve zeigt Bild 18.

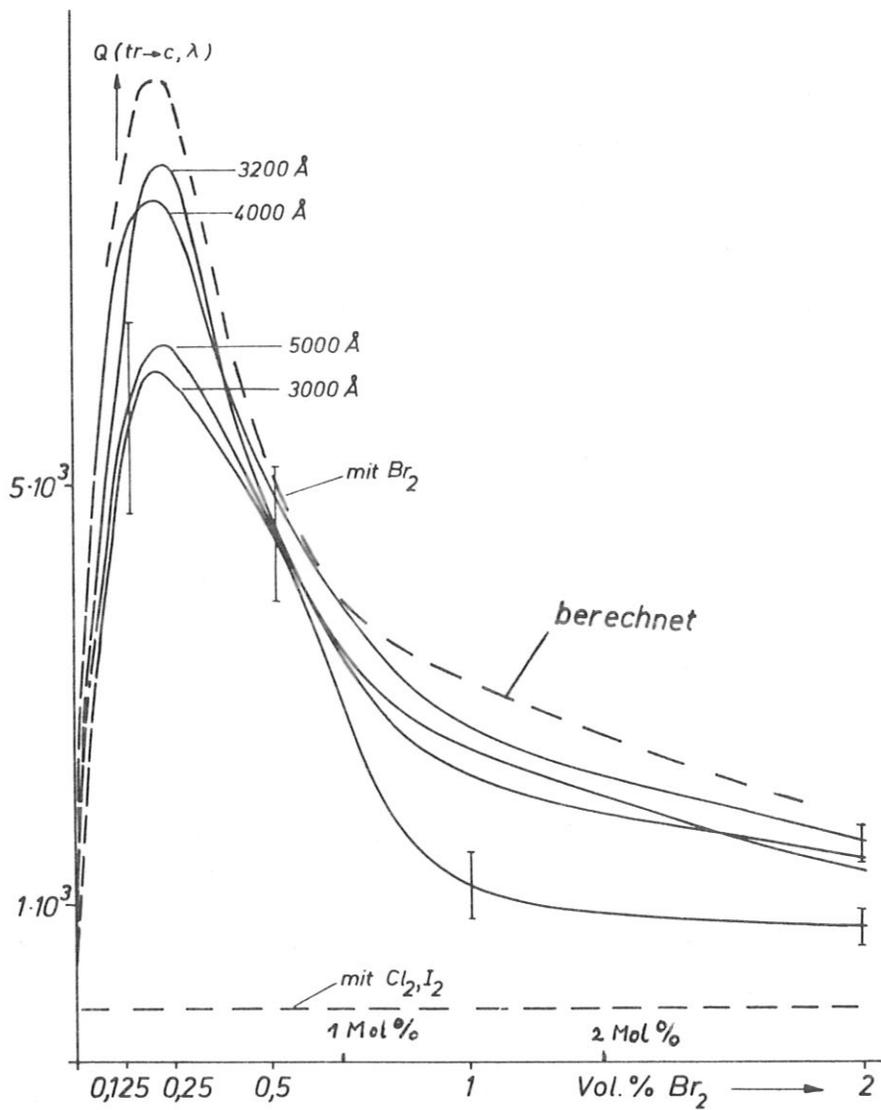
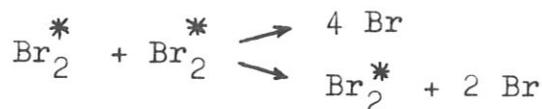


Bild 12: Vergleich der gemessenen mit den nach dem Molekülmechanismus berechneten Quantenausbeuten $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ in Abhängigkeit von der Br_2 -Konzentration

5.6.4.4. Vorhersage über das Verhalten von $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ bei Temperatur- und Intensitätsänderung

a) Verhalten bei Temperaturerhöhung: In der Rechnung von Abschnitt 5.6.4.2. ist die für den Grenzfall $(\text{Br}_2) \rightarrow 0$ geltende Kettenlänge $KL = \frac{1}{f_0}$ die einzige temperaturabhängige Größe. Es wird davon ausgegangen, daß die Kettenlänge $\frac{1}{f_0}$ bei Temperaturerhöhung zunimmt. Aus der Rechnung (Gleichung /5/ und /5'/ von Abschnitt 5.6.4.2.) folgt für steigende Werte von $\frac{1}{f_0}$, daß $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ anwächst und das Maximum von $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$, das bei 15°C bei etwa 0,3 Mol % liegt, zu kleineren Br_2 -Konzentrationen verschoben wird.

b) Verhalten bei Zunahme der Intensität des eingestrahlteten Lichts: Durch Steigerung der Lichtintensität wird die Konzentration der angeregten Br_2^* -Moleküle erhöht, so daß $\text{Br}_2^* - \text{Br}_2^*$ -Zusammenstöße häufiger erfolgen können. Diese werden nach



als Abbruchreaktion angenommen, die zur Vernichtung angeregter Br_2^* -Moleküle führt. Die Wechselwirkung zwischen zwei angeregten Br_2^* -Molekülen kann nach dem Triplett-Mechanismus über eine Entfernung von 20 - 24 Å erfolgen, da in diesem Fall ein in der Mitte der Verbindungslinie zwischen den Br_2^* -Molekülen befindliches $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ -Molekül von beiden den Abstand 10 - 12 Å hat, über den noch eine Energieübertragung stattfinden kann. Dadurch ist der Wirkungsquerschnitt für $\text{Br}_2^* - \text{Br}_2^*$ -Zusammenstöße größer als für $\text{Br}_2^* - \text{Br}_2$ -Zusammenstöße. Die freie Weglänge l ist also für diejenigen Br_2^* -Moleküle kleiner, die $\text{Br}_2^* - \text{Br}_2^*$ -Stöße ausführen, d.h. die durchschnittliche freie Weglänge l wird kleiner. Benutzt man für die Rechnung ein kleineres l , so erhält man eine Verschiebung des Maximums von $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ zu niedrigeren Br_2 -Konzentrationen.

6. Untersuchung der Möglichkeit des Ketten-
abbruchs durch Zusammenstoß angeregter
Br₂-Moleküle

6.1. Meßergebnisse

6.1.1. Intensitätsabhängigkeit bei konstanter Bestrahlungswellenlänge:

Bild 13 zeigt die Abhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit c_U in $\text{Mol}\% \text{min}^{-1}$ von der Intensität des eingestrahlichten Lichts. Parameter ist die Bestrahlungswellenlänge. Die Intensität wurde durch Veränderung der Spaltbreiten des Monochromators variiert. Bei der höchsten verwendeten Intensität war der Wellenlängenbereich $\Delta\lambda$ des eingestrahlichten Lichts etwa 60 \AA .

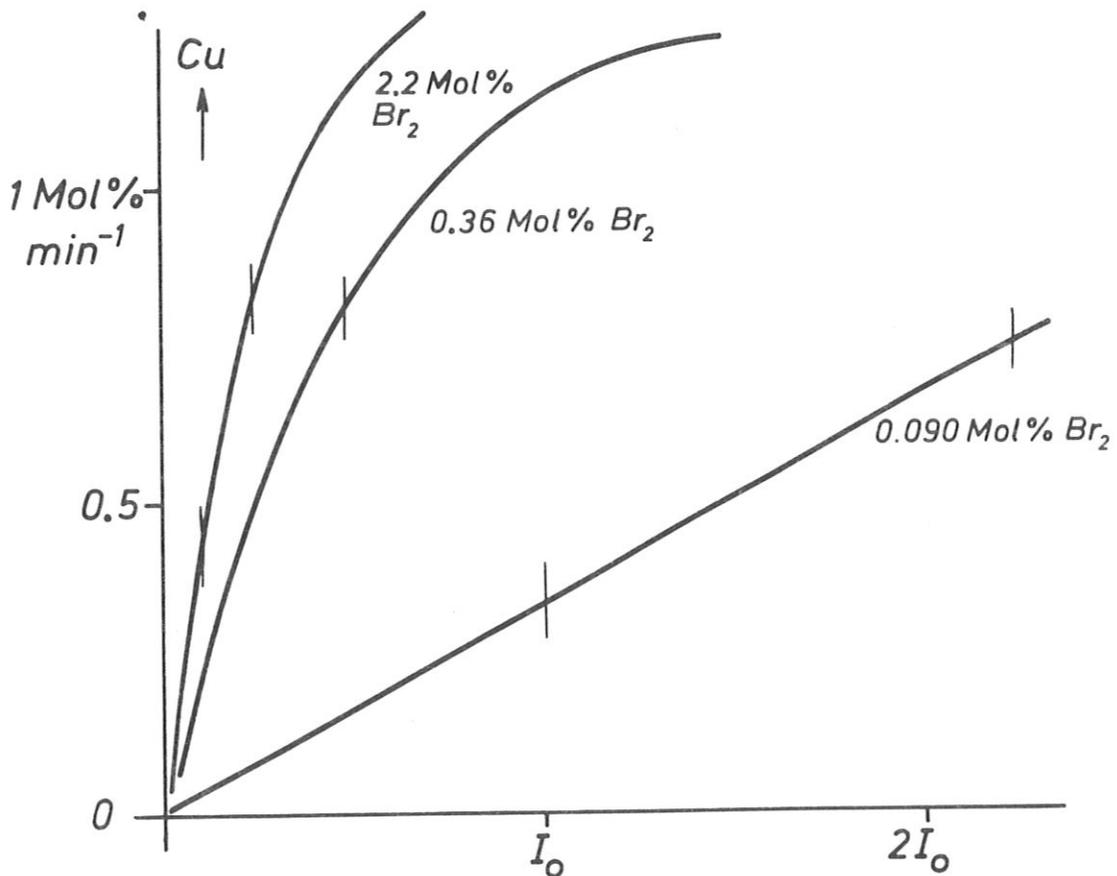


Bild 13: Abhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit c_U von der Lichtintensität bei 6050 \AA Bestrahlungswellenlänge. Parameter ist die Br_2 -Konzentration.

$$I_0 = 2,3 \cdot 10^{13} \text{ Quanten}/\text{scm}^2$$

Die Kurven weisen bei kleinen Lichtintensitäten I einen linearen Anstieg mit der Intensität auf. Bei höheren Lichtintensitäten erfolgt der Anstieg proportional zu \sqrt{I} . Der Übergang vom linearen Bereich zum Wurzelbereich erfolgt erst bei höheren Lichtintensitäten, wenn die Br_2 -Konzentration der Lösung kleiner wird. Für andere Wellenlängen sowie für die Geschwindigkeit c_A der Bromanlagerung wurde ein analoges Verhalten gemessen.

6.1.2. Abhängigkeit der Lage des Maximums von $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ (als Funktion der Br_2 -Konzentration) von der Lichtintensität: Bild 14a und b zeigen $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ als Funktion der Br_2 -Konzentration bei verschiedenen Lichtintensitäten: Parameter ist die Bestrahlungs-

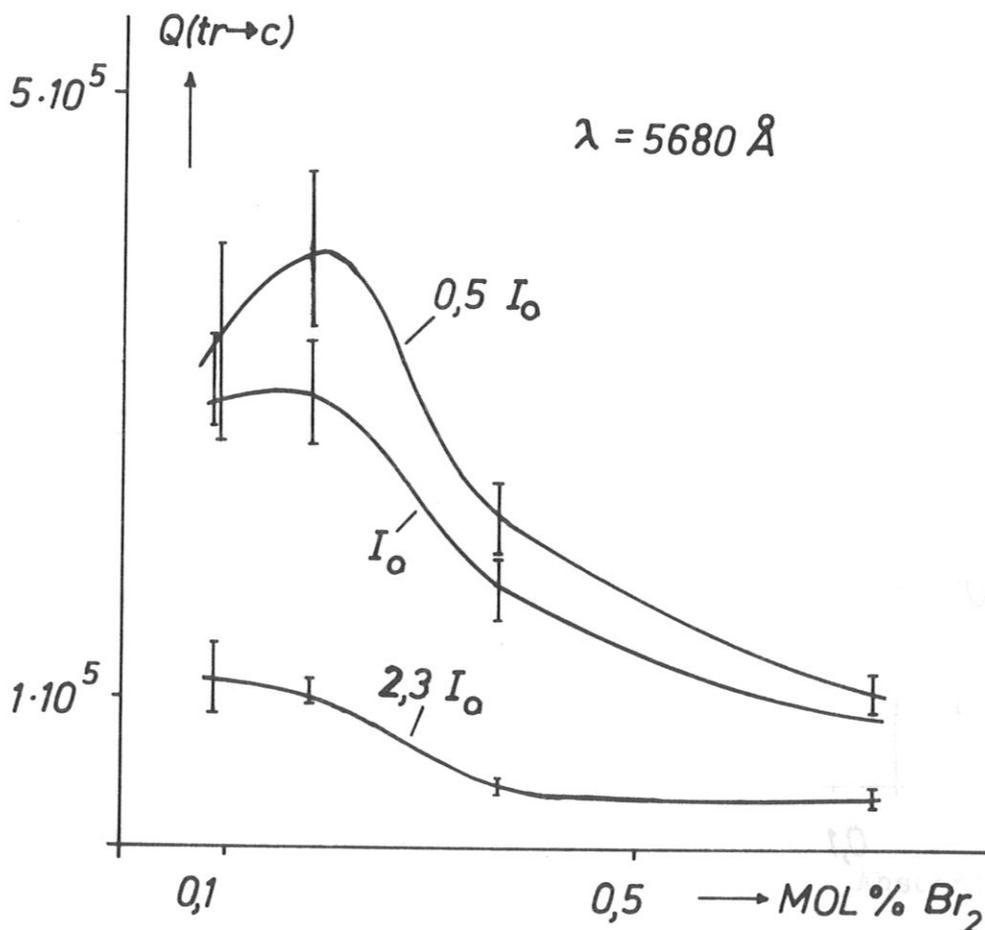


Bild 14a: $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ als Funktion der Br_2 -Konzentration bei verschiedenen Lichtintensitäten.

$$\lambda = 5685 \text{ \AA}$$

$$I_0 = 2,4 \cdot 10^{13} \text{ Quanten/scm}^2$$

$$\Delta\lambda \text{ war bei der höchsten Intensität} < 60 \text{ \AA}$$

wellenlänge. Die Messungen wurden bei 30° C durchgeführt. Bei zunehmender Lichtintensität verschiebt sich das Maximum zu kleineren Br₂-Konzentrationen.

6.1.3. Abhängigkeit der Lage des Maximums von $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ (als Funktion der Br₂-Konzentration) von der Temperatur: Bild 14b zeigt eine Verschiebung des Maximums von $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ mit steigender Temperatur zu kleineren Br₂-Konzentrationen. Parameter ist die Bestrahlungswellenlänge. Bei 45° C liegt das Maximum vermutlich bei sehr kleinen Br₂-Konzentrationen außerhalb des gemessenen Konzentrationsbereiches.

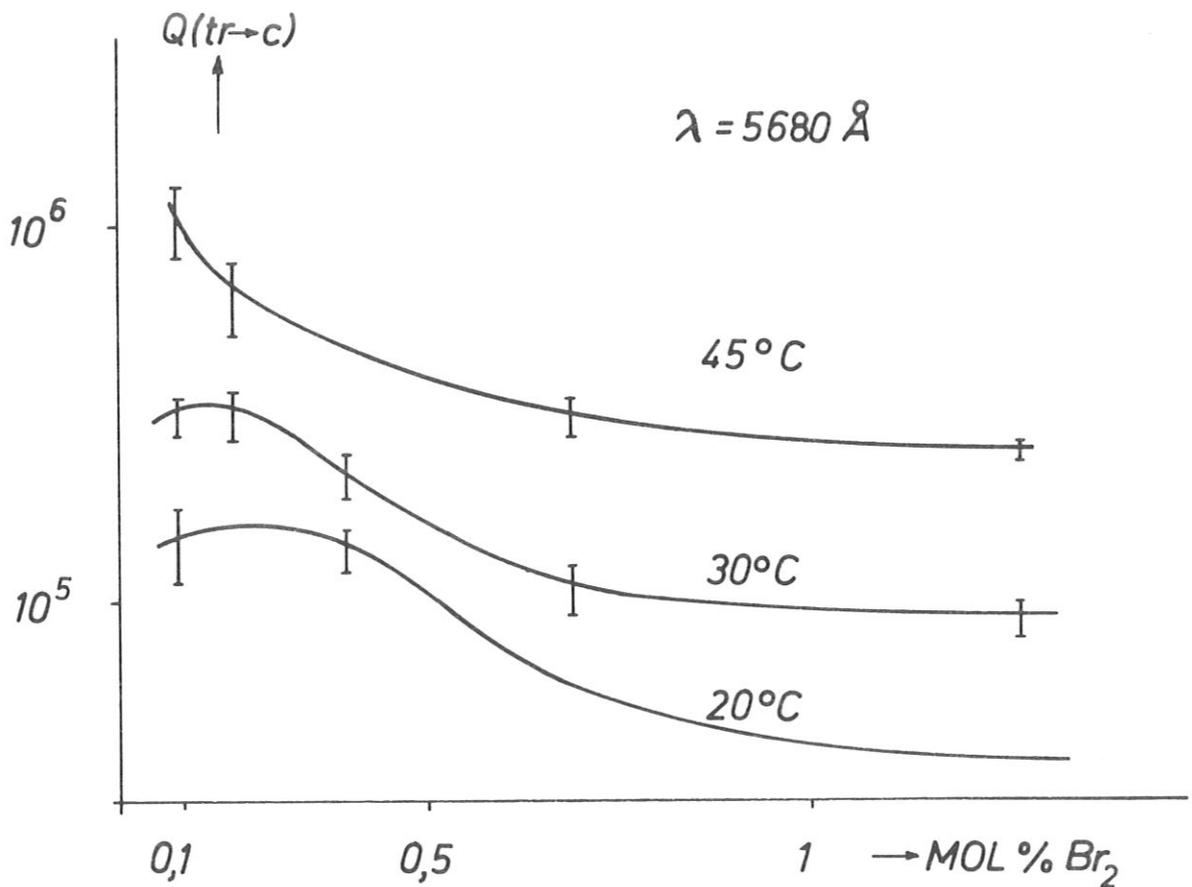


Bild 14b: $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ als Funktion der Br₂-Konzentration bei verschiedenen Temperaturen.

$$\lambda = 5685 \text{ \AA}$$

$$I_0 = 2,4 \cdot 10^{13} \text{ Quanten/scm}^2$$

$$\Delta \lambda = 40 \text{ \AA}$$

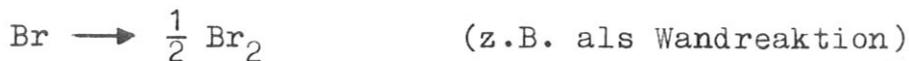
6.1.4. Zusammenhang der Lage des Maximums von $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ (als Funktion der Br_2 -Konzentration) mit dem Übergang von der linearen zur

\sqrt{I} -Abhängigkeit: Die Messungen der Intensitäts- und Konzentrationsabhängigkeit von $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ (Bild 14a und b) werden bei der Intensität I_0 und der Temperatur 25°C verglichen. Es zeigt sich, daß die Br_2 -Konzentration am Maximum von $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ derjenigen Br_2 -Konzentration entspricht, bei der der Übergang von der linearen zur \sqrt{I} -Abhängigkeit erfolgt.

	Br_2 -Abhängigkeit für I_α , 20°C und 30°C (Bild 20b)	I-Abhängigkeit bei I_α , 20°C
$(\text{Br}_2) < 0,09 \text{ Mol\%}$	$Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ steigt mit (Br_2)	linear
$(\text{Br}_2) \approx 0,18 \text{ Mol\%}$	$Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ hat Maximum	Übergang $I \rightarrow \sqrt{I}$
$(\text{Br}_2) \approx 0,37 \text{ Mol\%}$ und $2,2 \text{ Mol\%}$	$Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ fällt mit (Br_2)	\sqrt{I}

6.2. Eine Deutung der Meßergebnisse ist mit dem Radikalmechanismus nur teilweise möglich

6.2.1. Abhängigkeit von der Intensität: Bei kleinen Br_2 -Konzentrationen ist nach dem Radikalmechanismus die Abbruchreaktion /5/, Abschnitt 2.4.2.,



vorherrschend. Hieraus folgt lineare Abhängigkeit von der Lichtintensität (Gleichung /11/, Abschnitt 2.4.3.).

Bei höheren Br_2 -Konzentrationen ist die Abbruchreaktion /3/, Abschnitt 2.4.2. vorherrschend.



Hieraus folgt \sqrt{I} -Abhängigkeit (Gleichung /9 /, Abschnitt 2.4.3.).

Der Radikalmechanismus erklärt also die Abhängigkeit von der Lichtintensität richtig.

6.2.2. Abhängigkeit des Maximums von $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ (als Funktion der Br_2 -Konzentration) von Temperatur und Lichtintensität: Der Radikalmechanismus erklärt nicht das Auftreten eines Maximums von $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ als Funktion der Br_2 -Konzentration (Abschnitt 5.3.). Er erklärt deshalb auch nicht die Verschiebung des Maximums mit der Temperatur oder der Intensität des eingestrahltten Lichts.

6.3. Deutung der Ergebnisse mit dem Molekülmechanismus

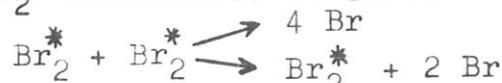
6.3.1. Intensitätsabhängigkeit: Die gemessene Intensitätsabhängigkeit scheint ein Einwand gegen den Molekülmechanismus zu sein. Es gibt jedoch einen einfachen Mechanismus, mit dem man alle Ergebnisse deuten kann.

a) Kleine Br_2 -Konzentrationen: Jedes angeregte Br_2 -Molekül kann den Prozeß der Energieübertragung nach Abschnitt 2.5.2. wiederholt ausführen. Der Kettenabbruch erfolgt z.B. durch Dissoziation oder Anlagerung des Br_2^* -Moleküls an eine C=C-Doppelbindung. Es gilt also z.B.:



d.h. die Umwandlungsgeschwindigkeit hängt linear von I ab.

b) Große Br_2 -Konzentrationen: Durch hohe Br_2 -Konzentration und hohe Lichtintensität ist die Konzentration der angeregten Br_2^* -Moleküle groß. Dadurch können $\text{Br}_2^* - \text{Br}_2^*$ -Stöße stattfinden. Nimmt man an, daß dies die bestimmende Abbruchreaktion bei hohen Br_2^* -Konzentrationen ist (z.B. durch Dissoziation eines oder beider Br_2^* -Moleküle), so gilt:



Hieraus folgt $(\text{Br}_2^*) \sim \sqrt{I}$, d.h. die Umwandlungsgeschwindigkeit hängt von \sqrt{I} ab.

6.3.2. Abhängigkeit der Lage des Maximums von $Q(\text{tr} \rightarrow c)$ von Temperatur und Lichtintensität:

Die Ergebnisse der Messungen (Bild 14a, b) über die Verschiebung der Lage des Maximums von $Q(\text{tr} \rightarrow c)$ bei Temperatur- und Intensitätsänderung sind in Übereinstimmung mit dem aus der Rechnung folgenden Verhalten (5.6.4.4.).

7. Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeuten $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ und Q_A

7.1. Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeuten $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$

7.1.1. Meßergebnisse

Die Abhängigkeit der Quantenausbeuten $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ wurde für die Bestrahlungswellenlängen 4150 Å, 5480 Å und 6030 Å gemessen (Bild 15a). Für 4150 Å und 5480 Å steigt $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ mit der Temperatur an. Bei der Bestrahlungswellenlänge 6030 Å fällt $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ zwischen etwa 30° C und 38° C mit steigender Temperatur ab (dieser Befund stützt sich jedoch auf nur einen Meßpunkt; die Messung wurde nicht wiederholt).

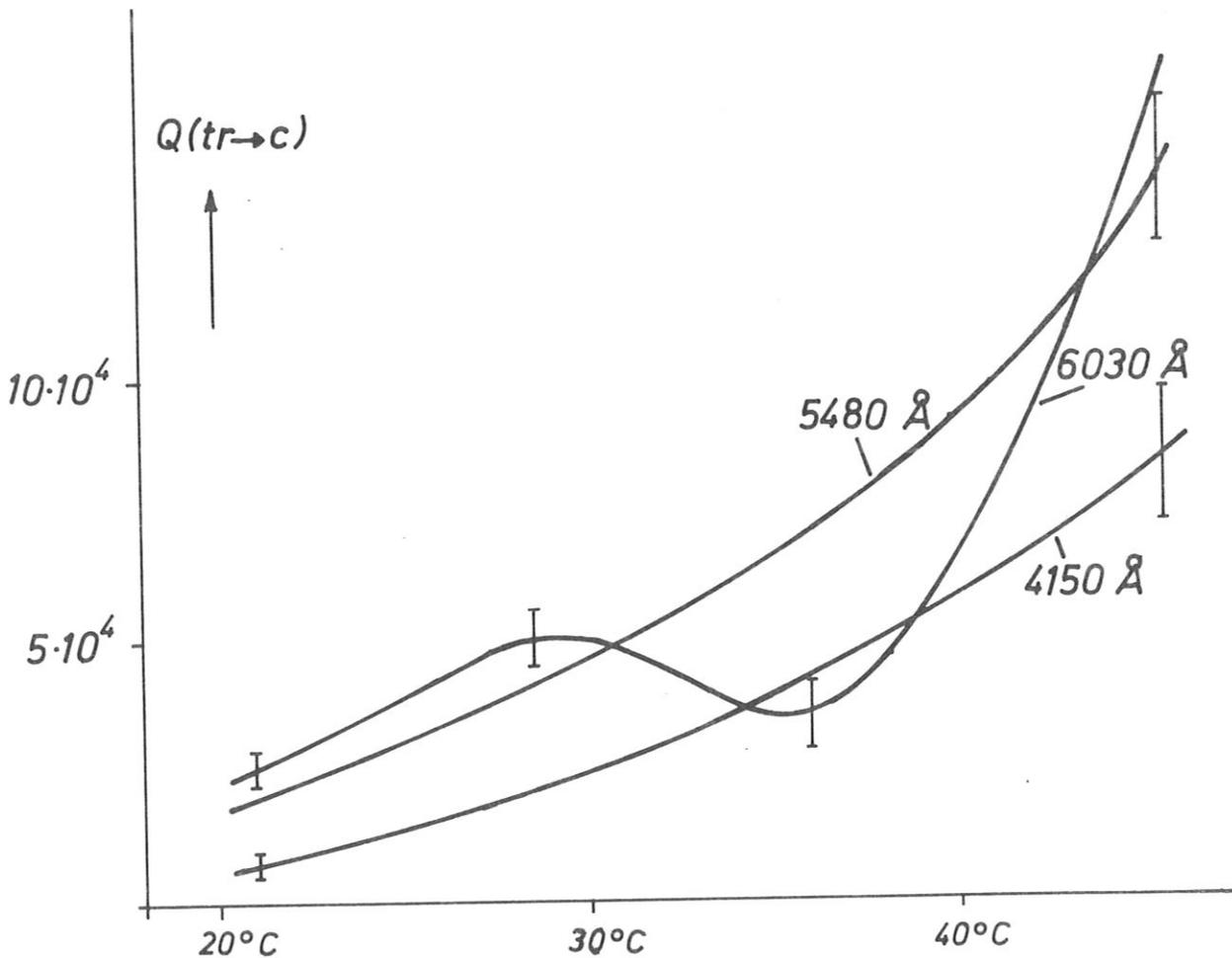


Bild 15a: Abhängigkeit der Quantenausbeuten $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ von der Temperatur bei verschiedenen Bestrahlungswellenlängen.

$\Delta\lambda = 40 \text{ \AA}$

Br_2 -Konzentration: 0,73 Mol %

7.1.2. Deutung der Ergebnisse mit dem Radikalmechanismus

7.1.2.1. Anstieg bei 4150 Å und 5480 Å Bestrahlungswellenlänge:

Zur Untersuchung der Frage, ob die gemessene Temperaturabhängigkeit dem Radikalmechanismus entspricht, müßte die Temperaturabhängigkeit von k_2 , k_{-2} und k_4 in /9/, Abschnitt 2.4.3.

$$Q(\text{tr} \rightarrow \text{c}) = \frac{k_{\text{ct}} k_{-2} k_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2)}{k_{-2} + k_4 \cdot (\text{Br}_2)} \cdot \left(\frac{2 Q_D}{(M)k_3 I_a} \right)^{1/2}$$

bekannt sein. Dies ist nicht der Fall, so daß kein quantitativer Vergleich durchgeführt werden kann. Außerdem besteht durch die Summe $k_{-2} + k_4(\text{Br}_2)$ im Nenner kein rein exponentielles Verhalten mit der Temperatur, so daß auch eine Aussage über den Charakter der Abhängigkeit von der Temperatur schwierig ist.

Ein quantitativer Vergleich der Messungen mit dem Radikalmechanismus wird durch Hinzunahme der Werte für Q_A möglich. Die Diskussion erfolgt in einem späteren Abschnitt (7.3.1.).

7.1.2.2. Abfall bei 6030 Å Bestrahlungswellenlänge: Nach Abschnitt ist bei dieser Wellenlänge Prädissoziation des Br_2 möglich. Der Einfluß der Temperatursteigerung auf den Primärprozeß kann daher in einer Zunahme der primär gebildeten Br-Atome bestehen. Da nach dem Radikalmechanismus

$$Q(\text{tr} \rightarrow \text{c}) \sim (\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Br}) \sim (\text{Br})$$

gilt (die Proportionalität folgt durch Umformung von Gleichung /6/, Abschnitt 2.4.3.), folgt, daß $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ mit der Temperatur nur zunehmen kann. Diese Aussage des Radikalmechanismus ist nicht in Übereinstimmung mit der Messung (Bild 15a)

7.1.3. Deutung des Abfalls bei 6030 Å Bestrahlungswellenlänge mit dem Molekülmechanismus: Da mit steigender Temperatur mehr Prädissoziationen von Br_2 -Molekülen möglich sind, kann die Zahl der angeregten Br_2 -Moleküle abnehmen. Folglich kann $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ nach dem Molekülmechanismus mit steigender Temperatur abnehmen.

7.2. Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeuten bei Bromanlagerung

7.2.1. Meßergebnisse

Die Quantenausbeuten Q_A wurden im gleichen Wellenlängen- und Temperaturbereich wie die Quantenausbeuten $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ gemessen (Bild 15b). Wie bei der Umwandlung fällt Q_A bei einer Bestrahlungswellenlänge von 6030 Å zwischen 30°C und 36°C ab (auch bei dieser Messung ist nur ein Meßpunkt vorhanden).

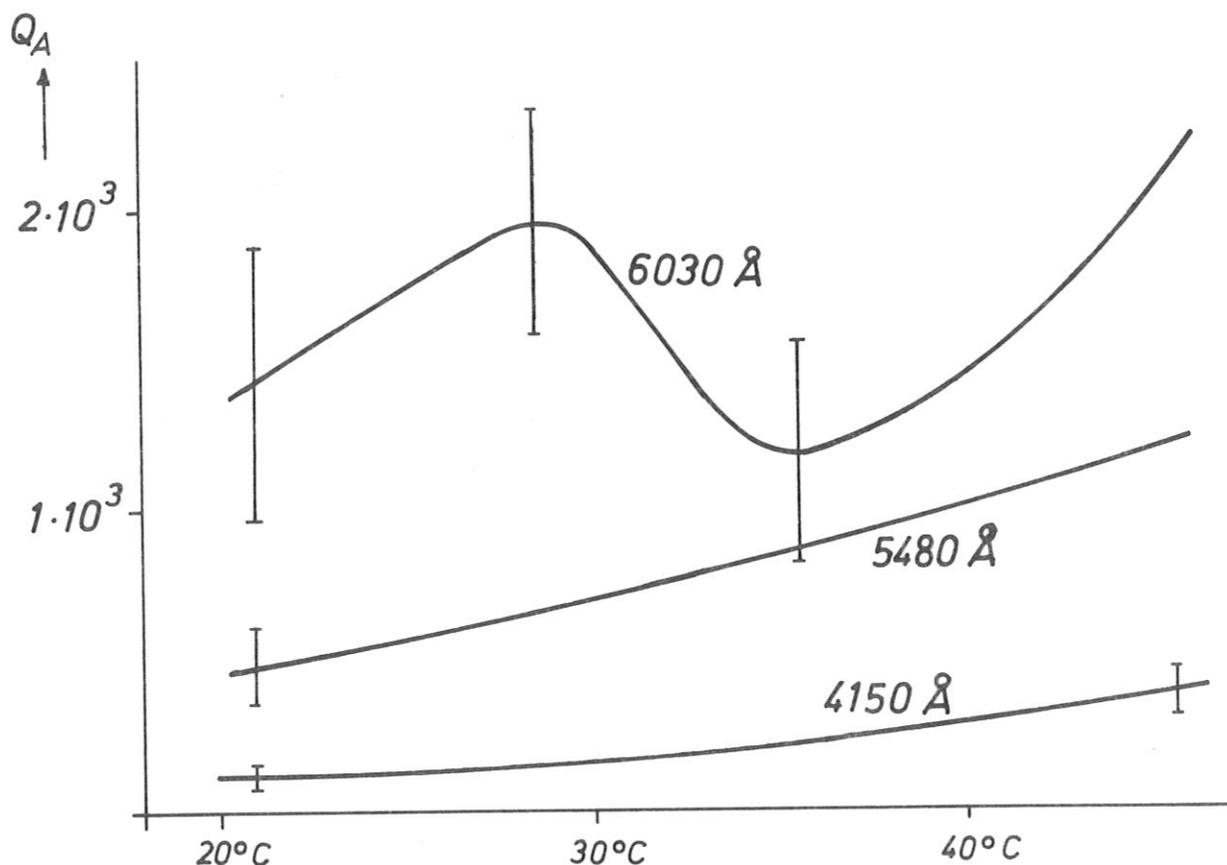


Bild 15b: Abhängigkeit der Quantenausbeuten Q_A von der Temperatur bei verschiedenen Bestrahlungswellenlängen.

$\Delta\lambda = 40 \text{ Å}$.

7.2.2. Deutung mit dem Radikalmechanismus

7.2.2.1. Anstieg bei 4150 Å und 5480 Å Bestrahlungswellenlänge

Q_A ist gegeben durch Abschnitt 2.4.3., Gleichung /10/):

$$Q_A = k \cdot k \frac{(C_2H_2Cl_2)}{k_{-2} + k_4(Br_2)} \cdot \left(\frac{2 Q_D}{(M)k_3 I_a} \right)^{1/2}$$

Analog zu den in Abschnitt 7.1.2.1. dargelegten Gründen ist eine quantitative Diskussion von Q_A allein nicht zweckmäßig.

7.2.2.2. Der Abfall bei 6030 Å Bestrahlungswellenlänge ist nicht ver-

ständlich: Wie in Abschnitt 7.1.2.2. wird angenommen, daß die Zahl der im Primärprozeß gebildeten Br-Atome bei 6030 Å mit der Temperatur nur zunehmen kann.

Die Geschwindigkeit c_A der Bromanlagerung ist gegeben durch

$$c_A = k_4 (C_2H_2Cl_2Br) \cdot Br_2$$

Aus Gleichung /6/, Abschnitt 2.4.3. folgt durch Umformung

$$(C_2H_2Cl_2Br) \sim (Br),$$

a.h.

$$c_A \sim (Br) \cdot (Br_2) \sim Q_A$$

Q_A kann also nach dem Radikalmechanismus wegen der Zunahme der Br-Konzentration mit der Temperatur nur zunehmen. Diese Aussage stimmt nicht mit den Messungen (Bild 15 b) überein.

7.2.3. Deutung des Abfalls von Q_A bei 6030 Å Bestrahlungswellenlänge

mit dem Molekülmechanismus: Mit zunehmender Temperatur kann bei dieser Wellenlänge die Zahl der Prädissociationsvorgänge zunehmen (3.3.2.2.). Dadurch kann die Zahl der Br_2 -Moleküle

im Schnittpunkt der ${}^3\pi_{ot_u}$ - mit der $1\pi_u$ -Kurve abnehmen. Hieraus folgt nach der Hypothese von Abschnitt 3.3.2., daß Q_A in Übereinstimmung mit den Messungen mit steigender Temperatur abnehmen kann.

7.3. Deutung der Temperaturabhängigkeit des Quotienten $\frac{Q(\text{tr} \rightarrow c)}{Q_A}$

7.3.1. Die Deutung mit dem Radikalmechanismus: Um eine quantitativ mit den Messungen vergleichbare Aussage zu erhalten, wird der Quotient $\frac{Q(\text{tr} \rightarrow c)}{Q_A}$ gebildet (Bild 15c). Nach Abschnitt 2.4.3., Gleichung /9/ und /10/ gilt

$$/1/ \quad \frac{Q(\text{tr} \rightarrow c)}{Q_A} = k \cdot (\text{Br}_2) = \frac{k_{ct} k_{-2}}{k_4} \cdot (\text{Br}_2)$$

k_{ct} bestimmt, ob beim Schritt /4/ von Abschnitt 2.4.2. cis- oder trans- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ entsteht, d.h. es bestimmt die Konzentration von cis- und trans- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ im Photogleichgewicht. Dieses liegt bei Zimmertemperatur bei etwa 80 % cis- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ und verschiebt sich bei Temperaturerhöhung um 30° nur um wenige Prozent zu kleineren cis-Konzentrationen (39). Die Temperaturabhängigkeit von k_{ct} wird deshalb gegenüber der von k_{-2} und k_4 vernachlässigt (der Ausdruck $\frac{k_{ct} k_{-2}}{k_4}$ steigt nach Bild 15c bei einer Temperaturerhöhung von 30° um etwa 100 % an).

Die Temperaturabhängigkeit von $\frac{Q(\text{tr} \rightarrow c)}{Q_A}$ ist dann durch $\exp \frac{+E_4 - E_{-2}}{kT}$ gegeben, wobei E_{-2} und E_4 die zu den Reaktionsschritten /2'/ bzw. /4/ von Abschnitt 2.4.3. gehörenden Aktivierungsenergien sind.

Dieser aus dem Radikalmechanismus folgende Ausdruck stimmt nicht mit den Messungen überein.

a) Nach /1/ ist die Temperaturabhängigkeit von $\frac{Q(\text{tr} \rightarrow c)}{Q_A}$ gegeben durch $\exp \frac{E_4 - E_{-2}}{kT}$, wobei E_{-2} und E_4 wellenlängenunabhängige Werte sind.

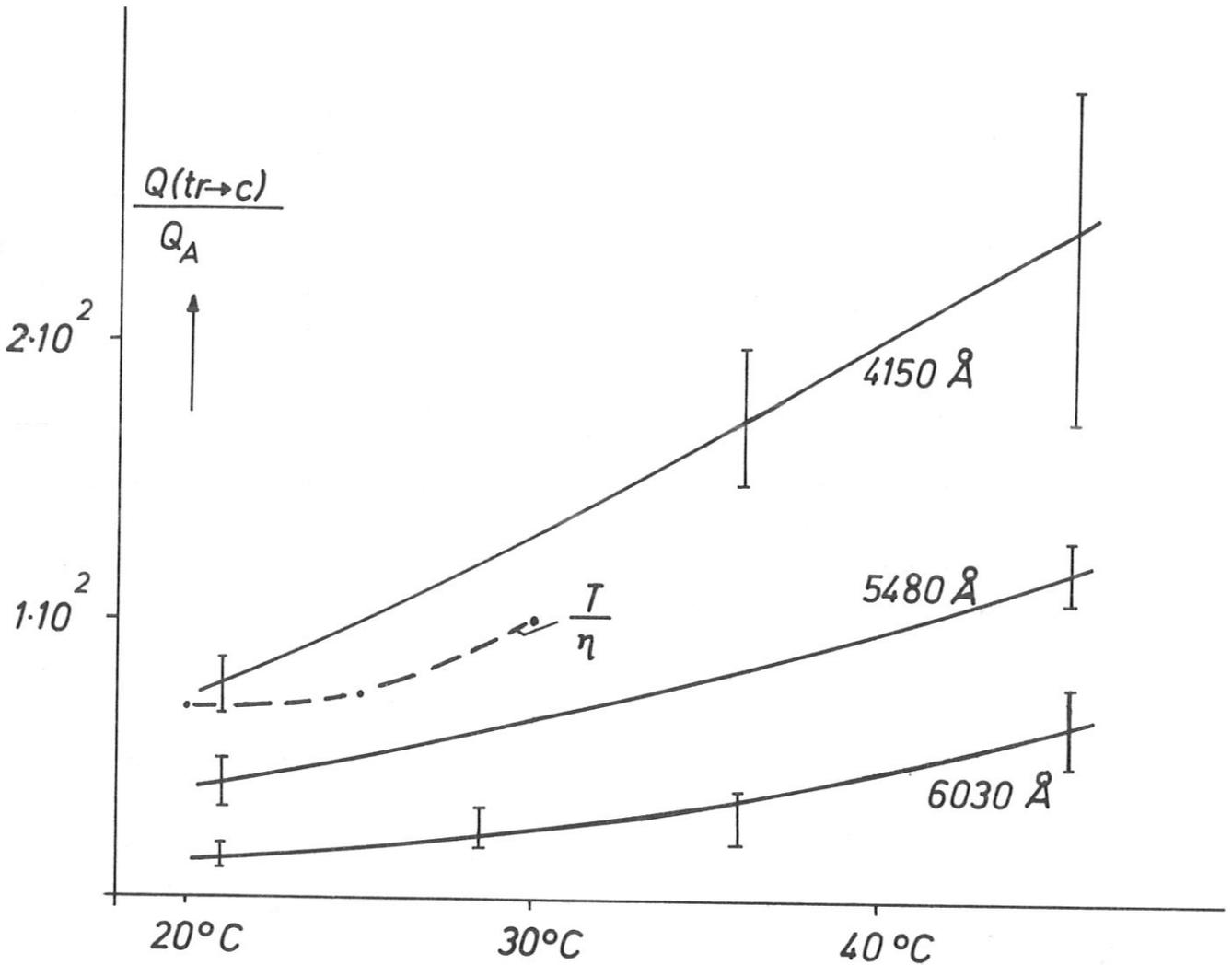


Bild 15c: $Q(\text{tr} \rightarrow c)/Q_A$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

Gestrichelt: T/η (ohne Maßstab)

Versucht man, einen Wert für $E_{-2}-E_4$ zu finden, mit dem man innerhalb der Meßfehler die Kurven von Bild 15c erhält, so ergibt sich

$$E_{-2}-E_4 \approx 3000 \text{ cm}^{-1} \pm 1000 \text{ cm}^{-1}$$

Aus /2/ folgt für E_{-2} die Abschätzung

$$E_{-2} > 3000 \text{ cm}^{-1} \pm 1000 \text{ cm}^{-1}$$

Man erhält somit für die Aktivierungsenergie E_{-2} des Schrittes /-2/ von Abschnitt 2.4.2. ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Br} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2 + \text{Br}$) Werte, die dem zehnfachen bis zwanzigfachen der mittleren thermischen Energie bei Zimmertemperatur entsprechen. Da die Br-Anlagerung an $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ nach dem Radikalmechanismus reversibel ist, erhält man für E_{-2} zu hoch erscheinende Werte.

7.3.2. Die Temperaturabhängigkeit von $\frac{Q(\text{tr} \longrightarrow \text{c})}{Q_A}$ kann mit dem Molekülmechanismus gedeutet werden: Nach der Annahme von Abschnitt 2.5. erfolgt die Umwandlung durch Triplett-Energieübertragung; die Bromanlagerung kann dagegen durch Singlett-Energieübertragung erfolgen (3.3.1.).

Die Triplett-Energieübertragung ist im Gegensatz zur Singlett-Energieübertragung diffusions-kontrolliert (z.B. 5, S. 349). Die Ratenkonstante für eine solche Reaktion ist gegeben durch (5, S. 626)

$$k_{\text{diff}} = \frac{1}{4} \left(2 + \frac{d_1}{d_2} + \frac{d_2}{d_1} \right) \frac{8 RT}{3 \cdot 10^{-3} \eta}$$

Hierbei ist η die Viskosität des Lösungsmittels in Poise; $R = 8,31 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{Mol} \cdot \text{°K}}$; d_1 und d_2 sind die Durchmesser der kugelförmig angenommenen reagierenden Moleküle.

Die Zunahme von $Q(\text{tr} \longrightarrow \text{c})$ und Q_A mit der Temperatur nach Bild 15a und 15b (Ausnahme: $\lambda = 6030 \text{ \AA}$) deutet darauf hin, daß neben der Übertragung der Triplettenergie von Br_2 zu $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ noch eine Aktivierungsenergie E_{th} thermisch aufgebracht werden muß, damit das $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ -Molekül in einen der beiden Schnittpunkte der N- und T-Kurve gelangen kann. Die Temperaturabhängigkeit eines Einzelprozesses der Umwandlung bzw. Bromanlagerung wird deshalb als $\exp(-E_{\text{th}}/kT)$ angenommen.

E_{th} ist für Umwandlung und Bromanlagerung gleich, da nach den gemachten Annahmen (Abschnitt 2.5.2. und 3.3.1.) für beide Vorgänge einer der Schnittpunkte der T- mit der N-Kurve von $C_2H_2Cl_2$ erreicht werden muß.

Für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit c_U der Umwandlungsreaktion folgt damit:

$$c_U \sim k_{diff} \exp(-E_{th}/kt) \sim \frac{T}{\eta} \exp(-E_{th}/kT)$$

Für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit c_A der Bromanlagerungsreaktion gilt dagegen

$$c_A \sim \exp(-E_{th}/kT)$$

Für das Verhältnis der Geschwindigkeiten und damit das Verhältnis der Quantenausbeuten folgt damit:

$$\frac{Q(\text{tr} \rightarrow c)}{Q_A} \sim k_{diff} \sim \frac{T}{\eta}$$

Für η wurden die Werte von 28 benutzt. Hiermit erhält man für $\frac{T}{\eta}$ eine mit der Temperatur ansteigende Kurve, die innerhalb des Meßfehlers den gemessenen Kurven entspricht (Bild 15c). Daß der Quotient $\frac{Q(\text{tr} \rightarrow c)}{Q_A}$ bei konstanter Temperatur wellenlängenabhängig ist, wurde bereits in Abschnitt 3 auf die Wellenlängenabhängigkeit des Primärprozesses zurückgeführt).

Die Messungen legen damit eine Deutung nahe, nach der die Umwandlungsreaktion durch Triplett-Energieübertragung und die Bromanlagerung durch Singlett-Energieübertragung erfolgt.

8. Umwandlungen durch IBr

In Lösungen mit IBr können ebenfalls Umwandlungen erzielt werden, jedoch ist die Quantenausbeute unter vergleichbaren Bedingungen etwa zwei Zehnerpotenzen kleiner als mit Br_2 . Die Messungen, die in Bild 16 eingetragen sind, wurden für beide Substanzen mit gleicher Bestrahlungsintensität, und zwar mit dem Leiss Doppelmonochromator, durchgeführt.

8.1. Meßergebnisse:

- a) $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ ist in der IBr-Lösung um mehr als den Faktor 50 kleiner als in der Br_2 -Lösung.
- b) $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ ist zwischen 15°C und 45°C praktisch temperaturunabhängig, während in der Br_2 -Lösung durch die gleiche Temperaturänderung ein Anstieg bis zum Faktor acht hervorgerufen wird.
- c) $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ nimmt zwischen 5500 \AA und 6400 \AA mit steigender Wellenlänge zu.

8.2. Deutung mit dem Radikalmechanismus

Nach Abschnitt 1.6.2. kann die Umwandlungsgeschwindigkeit mit I_2 gegenüber der mit Br_2 vernachlässigt werden. Deshalb wird angenommen, daß für die Umwandlung mit IBr nur die Br-Atome, nicht aber die I-Atome verantwortlich sind.

Die Absorption von Licht durch Halogene führt in den meisten Fällen zur Dissoziation (5, S. 226). In Lösungen besteht jedoch eine hohe Wahrscheinlichkeit dafür, daß die bei praktisch jeder Absorption gebildeten freien Radikale rekombinieren, bevor ihre Trennung durch Diffusion eingetreten ist (Käfigeffekt). Die Rekombinationshäufigkeit hängt nach Lampe und Noyes¹⁾ von der Art des Lösungsmittels und von der Masse und Größe der diffun-

¹⁾F.W. Lampe, R.M. Noyes, J. Am. Chem. Soc., 76, S. 2140 (1954)

dierenden Atome ab, sie wird kleiner mit steigender Temperatur und ist frequenzabhängig.

Um die Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Temperatur auf Grund des Radikalmechanismus zu deuten, wird versuchsweise angenommen, daß die Rekombination mit steigender Temperatur in der IBr-Lösung praktisch unverändert bleibt, während sie in der Br₂-Lösung rasch abnimmt.

Da jedoch in beiden Fällen die Lösungsmittel-Moleküle und eines der beiden jeweils diffundierenden Atome die gleichen sind, kann der große Unterschied in der Rekombination nicht mit dem Käfigeffekt, soweit er durch reine Stoßvorgänge bedingt ist, erklärt werden. Auch die Berücksichtigung anderer, vor allem chemischer Einflüsse der umgebenden Moleküle (DeGraff und Lang²⁾) auf die Rekombinationsgeschwindigkeit liefert keine Anhaltspunkte für größere Unterschiede in beiden Lösungen.

Folglich müßte für die IBr-Lösung die Annahme gemacht werden, daß die auf die Erzeugung von Br-Atomen folgenden Umwandlungen temperaturunabhängig sind bzw. mit zunehmender Temperatur langsamer ablaufen, während sie im Fall der Br₂-Lösung temperaturabhängig sein müssen. Die Deutung mit dem Radikalmechanismus erfordert somit widersprüchliche Annahmen.

Ferner wurde bezüglich der Frequenzabhängigkeit von Meadows und Noyes³⁾ nachgewiesen, daß in I₂-Lösungen mit steigender Frequenz des eingestrahlteten Lichtes die Rekombination rasch abnimmt. Sofern dieselbe Richtung der Frequenzabhängigkeit für die IBr-Lösung gilt, was als Folge des Käfigeffekts anzunehmen

2) B.A. DeGraff, K.J. Lang, Gas-Phase Recombination of Bromine Atoms, J. Phys. Chem., Vol. 74, No. 24, S. 4181 (1970)

3) L.F. Meadows, R.M. Noyes, J. Am. Chem. Soc., 82, 1872 (1960)

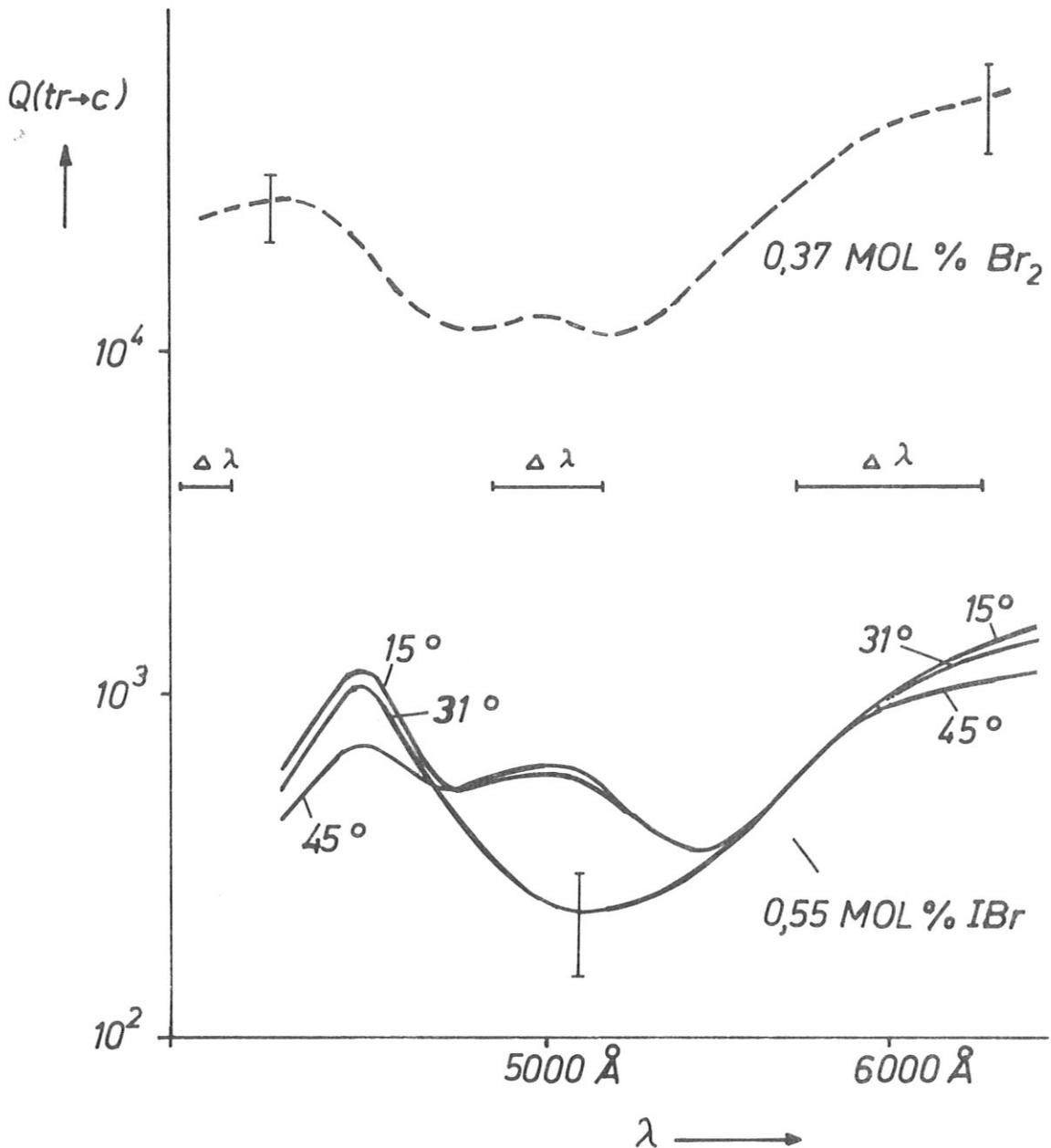


Bild 16 : Abhängigkeit von $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ für eine IBr-Lösung (0,55 Mol % IBr in $\text{Trans-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$) von der Bestrahlungswellenlänge. Parameter ist die Temperatur.

Gestrichelt: $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c})$ für eine Br_2 -Lösung mit 0,37 Mol % Br_2 in $\text{trans-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ für 15°C .

Der Wellenlängenbereich $\Delta\lambda$ des eingestrahlteten Lichts ist erheblich größer als bei den Messungen von Abschnitt 3., so daß die Dissoziationsstellen des Br_2 -Moleküls nicht in Erscheinung treten können.

ist, würde sich damit auf der Basis des Radikalmechanismus ein Anstieg der Umwandlungen mit steigender Frequenz in Widerspruch zu den Messungen ergeben.

8.3. Deutung mit dem Molekülmechanismus

Erfolgt die Umwandlung über angeregte Moleküle, dann muß in Übereinstimmung mit den Messungen ein Anstieg mit abnehmender Frequenz erwartet werden, da wegen der kleineren kinetischen Energie der freien Atome die Rekombinationswahrscheinlichkeit und damit die Zahl der angeregten Moleküle zunimmt.

Auch die in der IBr-Lösung beobachtete Temperaturunabhängigkeit widerspricht nicht dem Molekülmechanismus. Denn bei Temperaturerhöhung wirkt dem schnelleren Ablauf der Umwandlungsreaktionen die Abnahme der Rekombinationswahrscheinlichkeit entgegen, so daß Kompensation möglich wird.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab danke ich besonders für die Förderung der Arbeit und wertvolle Ratschläge, Herrn Prof. Dr. J. Brandmüller für die Durchsicht der Arbeit, Herrn Prof. Dr. R. Wienecke und Herrn Dr. S. Witkowski für die Aufnahme am Max-Planck-Institut für Plasmaphysik und Herrn Dr. N. Kaiser für die Überlassung der Mikrowellenapparatur.

Literaturverzeichnis

- 1 H.A. ATWATER: Introduction to Microwave Theory; New York, San Francisco, Toronto, London, 1962
- 2 AUTENRIETH-KELLER: Quantitative chemische Analyse; Dresden, Leipzig, 1959
- 3 P.B. AYSCOUGH, F.S. DAINTON, B.E. FLEISCHFRESSER: Photochlorination Studies; Trans. Far. Soc. 62, S. 1846, 1966 II
- 4 B.B. O'BRIEN: A Pseudo-Superheterodyne Receiver for Measuring Phase and Amplitude; JEE Transactions on Instrumentation and Measurement, Vol. JM - 16, No. 2, Juni 1967
- 5 CALVERT, PITTS: Photochemistry; New York, London, Sidney, 1966
- 6 CONDON, SHORTLEY: Theory of Atomic Spectra; Cambridge, 1951
- 7 P. DEBYE: Polare Molekeln; Leipzig, 1929
- 8 D.L. DEXTER: J. of Chem. Phys. Vol. 21, Nr. 5, S. 836, 1953
- 9 J. EGGERT: Über die photochemische Sensibilisation der Maleinesterumlagerung durch Brom; Phys. Zeitschr. XXV, S. 19, 1924
- 10 J. EGGERT, G.-M. SCHWAB: Lehrbuch der physikalischen Chemie, Stuttgart, 8. Auflage, 1960
- 11 EVANS: J. Chem. Soc., S. 1735, 1960

- 12 FINKELNBURG: Einführung in die Atomphysik; Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1962
- 13 TH. FÖRSTER: Experimentelle und theoretische Untersuchung des zwischenmolekularen Übergangs von Elektronenanregungsenergie; Z. Naturforschung, Band 4 a, Heft 5, S. 321, 1949
- 14 TH. FÖRSTER: Transfer Mechanisms of Electronic Excitation; Discussion Faraday Soc. 27, S. 7, 1959
- 15 R. GANESAN, S. VISWANATHAN: A Kinetic Study of the Addition of Bromine to Some Vinyl Compounds in Acetic Acid; Z. für Phys. Chem. Neue Folge, Bd. 66, S. 243, 1969
- 16 GENERAL DISCUSSION: Discussion Faraday Soc. 27, S. 94, 1959
- 17 GRABOWSKA: Spectrochim. Acta, 19, S. 307, 1963
- 18 Z.R. GRABOWSKI, A. BYLINA: Photo-Isomerization of 1,2-Dichloroethylenes Selectively Excited to the Triplet State; Trans. Far. Soc. 60, S. 1131, 1964 I
- 19 GRASHEY, RÜCHARDT, SAUER: Chromatographie, aus dem Institut für organische Chemie der Universität München, S. 20, 25, 1963
- 20 G.S. HAMMOND, J. SALTIEL, A.A. LAMOLA, N.J. TURRO, J.S. BRADSHAW, D.O. COWAN, R.C. COUNSELL, V. GOGT, C. DALTON: Mechanisms of Photochemical Reactions in Solution. XXII. Photochemical cis-trans Isomerization, Journal Am.Chem. Soc. 86, Nr. 16, S. 3197, 1964
- 21 G. HERZBERG: Molecular Spectra and Molecular Structure I-III; Princeton, New Jersey, Toronto, London, New York, 1966

- 22 R. HUISGEN: Organische Chemie, Vorlesungsmanuskript nach R. Huisgen, München 1961
- 23 N. KAISER, M. TUTTER: Laborberichte aus dem MPI für Physik und Astrophysik, 1961-1964
- 24 KISTIAKOWSKI, STERNBERG: Primary Photochemical Processes in Bromine, J. Chem. Phys., Vol. 21, Nr. 12, p. 2218, 1953
- 25 G. KLAGES: Einführung in die Mikrowellenphysik; Darmstadt, 1956
- 26 K. KRÜGER, E. LIPPERT: Einfluß des Schweratomeffekts auf die cis \rightarrow trans-Isomerisierung von meta-Halogen-Stilbenderivaten, Z. Phys. Chem. Neue Folge, Bd. 66, S. 293, 1969
- 27 H.R.L. LAMONT: Wave Guides, New York, London, 1959
- 28 LANDOLT-BÖRNSTEIN: Zahlenwerte und Funktionen; Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1959
- 29 W. MAIER: Akustische und dielektrische Relaxation in Flüssigkeiten; Zeitschrift für Elektrochemie, Bd. 66, Nr. 2, 1962
- 30 MEINKE, GUNDLACH: Handbuch der Hochfrequenztechnik; 2. Auflage
- 31 R.S. MULLIKEN: Phys. Rev. 50, S. 1017, 1936
- 32 R.S. MULLIKEN: Phys. Rev. 41, S. 751, 1932

- 33 J.N. MURRELL: Elektronenspektren organischer Moleküle;
(B.J.) Mannheim, 1967
- 34 ORGANIKUM: VEB; Deutscher Verlag der Wissenschaften,
Leipzig
- 35 H. PREUSS: Grundriß der Quantenchemie, Mannheim 1962
- 36 REID: J. Chem. Physics, 18, S. 1299, 1950
- 37 R. SCHMIDT: Die photochemische Einwirkung des Broms auf
Malein- und Fumarsäuredimethylester; Z. phys. Chem.,
Abt. B, Bd. 1, Heft 3/4, S. 205, 1928
- 38 SCHMITZ, SCHUMACHER, JÄGER: Z. phys. Chem., Abt. B, Bd. 51
S. 281, 1942
- 39 W. SCHNEIDER: Untersuchung des Ablaufs einer sensibilisier-
ten cis-trans-Photoisomerisierung von 1,2-Dichlor-
äthylen mit Mikrowellen; Laborbericht IPP,3/91, 1969
- 40 H.A. STAAB: Einführung in die theoretische organische Chemie,
4. Auflage, Weinheim-Bergstr., 1964
- 41 H. STAUDE: Photochemie, (B.J.) Mannheim, 1966
- 42 M. SUCHER, J. FOX: Handbook of Microwave Measurements;
New York, London, 1963
- 43 P. SYKES: Reaktionsmechanismen der organischen Chemie,
Weinheim, 1966
- 44 ULICH-JOST: Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie;
Darmstadt, 1966