

NOTIZEN

**Ergänzende Bemerkungen
zur kinetischen Analyse von Photoreaktionen
mit Hilfe der formalen Integration**

Further Remarks on the Kinetic Analysis
of Photoreactions Using Formal Integration

HEINZ MAUSER und HANS-JOACHIM NIEMANN

Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. 26 b, 850–851 [1971]; eingegangen am 8. April 1971)

In einer vorangegangenen Arbeit¹ wurde die Photoisomerisation des Azobenzols in Methanol kinetisch untersucht. Es wurde gezeigt, daß bei einfacher Geometrie die Zeitabhängigkeit der Extinktion E_a bei einer beliebigen Wellenlänge α für eine Reihe naheliegender Mechanismen durch die Differentialgleichung

$$\frac{dE_a}{dt} = \frac{1 - 10^{-E_{\alpha'}}}{E_{\alpha'}} \cdot \frac{\sum_{i=1}^n x_i E^{i-1}}{1 + \sum_{i=1}^m x_{n+i} E_{\alpha'}^i} \quad (1)$$

mit a) $n=2, m=0$; b) $n=2, m=1$; c) $n=3, m=1$; d) $n=3, m=2$; e) $n=4, m=2$; f) $n=4, m=3$

gegeben ist. α' bedeutet dabei die Wellenlänge des erregenden Lichtes. Allgemein sind die Gln. (1) für die Beschreibung von einheitlich ablaufenden Photoreaktionen geeignet, wenn die Quantenausbeuten nicht von der Intensität des erregenden Lichtes abhängen. Gl. (1 a) gilt, wenn die Quantenausbeuten auch von den Konzentrationen unabhängig sind, die Gln. (1 b) bis (1 f), wenn die Quantenausbeuten von den Konzentrationen der Reaktionspartner abhängen, d. h. wenn an der Gesamtreaktion bimolekulare Teilreaktionen beteiligt sind.

Die Prüfung, ob eines der durch die Gln. (1) gegebenen Zeitgesetze mit den Meßwerten konsistent ist, wird in folgenden Schritten vorgenommen: Die Differentialgl. (1) wird in Integralgleichungen der Art

$$\int dE_a + \int \sum x_{n+i} E_{\alpha'}^i dE_a - \int \sum x_i \frac{1 - 10^{-E}}{E_{\alpha'}} E_{\alpha'}^{i-1} dt = 0 \quad (2)$$

überführt. Die Integrale werden für verschiedene Zeitintervalle numerisch berechnet, und das Gleichungssystem von $z-1$ Gleichungen bei z Meßpunkten durch einen Gaußschen Algorithmus gelöst.

Es wurde erwartet, daß man so entscheiden kann, welche der Differentialgl. (1 a) bis (1 f) die Meßwerte am besten wiedergibt. Bei der „richtigen“ Differentialgleichung sollten die mittleren prozentualen Fehler der Konstanten am geringsten sein und die nach verschiedenen Integrationsmethoden bestimmten Konstan-

ten am besten übereinstimmen. Die Auswertung zeigte jedoch, daß die Gleichungen mit zwei, vier und sechs Konstanten [(1 a), (1 c), (1 e)] sehr gut mit den Meßwerten übereinstimmen. Die Standardabweichungen der kinetischen Konstanten sind gleichermaßen niedrig, die mit allen drei Gleichungen berechneten Endextinktionen stimmen mit den experimentellen Werten gut überein. Demgegenüber versagen die Ansätze mit drei, fünf und sieben Konstanten [(1 b), (1 d), (1 f)] vollständig.

Nach demselben Verfahren wurde die Photoisomerisation von Oxindigo in Benzol untersucht². Die Auswertung führte auch hier zum gleichen Ergebnis.

Inzwischen haben wir eindeutige Kriterien dafür gefunden, daß nur die zweikonstantige Differentialgleichung mit den Meßwerten übereinstimmt, was bedeutet, daß bimolekulare Löschprozesse bei unseren Versuchsbedingungen nicht nachweisbar sind. Spaltet man nämlich die Polynome des Quotienten der Gl. (1) in Linearfaktoren auf, so geht Gl. (1) in (3) über:

$$\frac{dE_a}{dt} = c \cdot \frac{1 - 10^{-E_{\alpha'}}}{E_{\alpha'}} \cdot \frac{\prod_{i=1}^n (E_{\alpha'} - e_i)}{\prod_{i=1}^m (E_{\alpha'} - \varepsilon_i)} \quad (3)$$

mit a) $n=1, m=0$; b) $n=1, m=1$; c) $n=2, m=1$; d) $n=2, m=2$; e) $n=3, m=2$; f) $n=3, m=3$,

worin c die Konstante ist. Die e_i sind die Nullstellen des Zählers, die ε_i die des Nenners. Koinzidieren Zähler- und Nennernullstellen, ist beispielsweise $e_k = \varepsilon_k$, so können die Gln. (1) bzw. (3) durch $(E - e_k) = (E - \varepsilon_k)$ gekürzt werden. In diesem Fall ist die $n+2$ -konstantige Gleichung nur eine triviale Erweiterung der n -konstantigen Gleichung. Tatsächlich trifft dieser Fall bei den von uns ausgewerteten Systemen zu. So findet man z. B. für Oxindigo bei der Wellenlänge $\alpha = 425$ nm oder Azobenzol bei der Wellenlänge $\alpha = 313$ nm, wie Tab. 1 zeigt, innerhalb der Meßfehler übereinstimmende Zähler- und Nennernullstellen:

Gleichung	Meßreihe a		Meßreihe b	
	E_z	E_n	E_z	E_n
(1 e)	0,678		0,406	
	0,994	1,032	0,941	0,940
	1,430	1,368	1,311	1,315
(1 c)	0,664		0,420	
	1,232	1,232	1,141	1,141

Tab. 1. Vergleich der Zählernullstellen E_z und der Nennernullstellen E_n . Meßreihe a: s. l. c.², S. 62, Meßreihe b: s. l. c.³, S. 51.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. MAUSER, Institut f. Physikal. Chemie d. Univ. Tübingen, D-7400 Tübingen, Wilhelmstr. 56.

¹ H. MAUSER u. U. HEZEL, Z. Naturforsch. 26 b, 209 [1971].

² H.-J. NIEMANN, Diplomarbeit, Universität Tübingen 1970.

Ob Zähler- und Nennernullstellen zusammenfallen, kann auch ohne Lösen von Zähler- und Nennerpolynom geprüft werden, denn in diesem Fall bestehen zwischen den Konstanten der Differentialgleichung Zusammenhänge. Und zwar gilt für die vierkonstantige Gl. (1 c)

$$x_1 = (x_2 x_4 - x_3) / x_4^2$$

und für die sechskonstantige Gl. (1 e)

$$\begin{aligned} x_1 &= (x_3 - x_4 x_5 / x_6) / x_6, \\ x_2 &= x_4 / x_6 + x_1 x_5. \end{aligned}$$

Außerdem bestehen dann folgende Beziehungen zwischen den Konstanten x_1' und x_2' der „richtigen“ Gl. (1 a) und der Gl. (1 c):

$$\begin{aligned} x_1' &= x_1, \\ x_2' &= x_3 / x_4 \end{aligned}$$

bzw. der Gl. (1 e)

$$\begin{aligned} x_1' &= x_1, \\ x_2' &= x_4 / x_6. \end{aligned}$$

Mit Hilfe dieser Beziehungen kann leicht überprüft werden, ob die Gln. (1 c) und (1 e) Trivallösungen darstellen und sich auf (1 a) reduzieren lassen.

Positive Nullstellen im Nenner sind auch physikalisch sinnlos. Dies läßt sich zumindest für die in l. c.³ berechneten Mechanismen nachweisen. Von den Nullstellen des Zählers ist bei gegebenen Anfangsbedingungen immer nur eine physikalisch sinnvoll. Denn trennt man in Gl. (3) die Variablen und integriert, so folgt

$$\int_{t_a}^t dt = \frac{1}{c} \int_{E_{a,a}}^{E_a} \frac{\prod_{i=1}^n E_{a'} dE_a}{\prod_{i=1}^m (E - e_i) (1 - 10^{-E_{a'}})} \quad (4)$$

mit $E_{a,a} < E_a < E_{a,\infty}$, = bzw. $E_{a,a} > E_a > E_{a,\infty}$.

t_a und E_a sind die Anfangswerte der Messung, $E_{a,\infty}$ ist die erste Nullstelle e_i , die vom Anfangswert aus angestrebt wird. Für $E_a \rightarrow E_{a,\infty}$ divergiert dieses Integral. Das bedeutet, daß die Integralkurve weder in die Linie $E_a = E_{a,\infty}$ einmünden, noch sie überspringen kann⁴. Würden z. B. die Meßwerte in Tab. 1 (Messung a) durch die Gl. (1 e) richtig wiedergegeben, so müßte, weil die Anfangsextinktion 1,576 ist, die Endextinktion 1,430 sein und könnte auch bei beliebig großer Zeit t den experimentellen Wert von 0,663 nicht erreichen. Daß der Gaußsche Algorithmus überhaupt zu Konstanten für die trivalenten Lösungen führt, ist nur durch die Meßfehler bedingt.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß eine der Gln. (1) auch bei geringfügigen Standardabweichungen der Konstanten abzulehnen ist

1. wenn der Polynomquotient gekürzt werden kann,
2. wenn der Zähler eine Nullstelle e_i besitzt, für die $E_{a,a} < e_i < E_{a,\infty}$ bzw. $E_{a,a} > e_i > E_{a,\infty}$ gilt,
3. wenn der Nenner eine Nullstelle $e_i < 0$ besitzt.

³ U. HEZEL, Dissertation, Universität Tübingen 1969.

⁴ E. KAMKE, Differentialgleichungen reeller Funktionen, S. 17, Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1950.

Darstellung und Eigenschaften von dreibasischem Bleisulfat

Preparation and Properties of Tribasic Lead Sulfate

E. SCHWARZMANN, K.-H. OGNIBENI und J. HAASE

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. 26 b, 851—852 [1971]; eingegangen am 14. Juni 1971)

Dreibasisches Bleisulfat spielt als Stabilisator für Polyvinylchlorid¹⁻⁴ und bei der Herstellung von Elektroden für Bleiakumulatoren⁵⁻⁸ eine entscheidende Rolle. Auf hydrothermale Wege läßt es sich phasenrein darstellen.

Bei der Reaktion von rhombischem PbO (p.a. Merck) und PbSO₄ (chemisch rein, Merck) im Molverhältnis

3 : 1 mit bidest. Wasser (10 g Mischung in 2 bis 3 l Wasser) in einem Rundkolben aus Pyrexglas bildet sich nach 20-stdg. Erhitzen bei 70 °C am Rückfluß unter intensivem Rühren im N₂-Strom ein weißer polykristalliner Festkörper von dreibasischem Bleisulfat. Wichtig bei der Darstellung ist die Verwendung eines der Kolbeninnenwand genau angepaßten Teflonrührers, um die Mischung der festen Substanzen unterschiedlicher Dichte vollständig zur Reaktion zu bringen. Bei einer anschließenden Behandlung im Autoklaven bei 170 °C und einem Wasserdruck von 3000 atm entstehen säulenförmige, unter dem Mikroskop einheitliche Kristalle, die nach 3 Monaten eine Länge von 50 μ erreichen. Das Reaktionsmaterial muß dabei in ein Gefäß aus Feingoldrohr eingekapselt werden, um eine Verunreinigung des Produktes mit Korrosionsprodukten des Autokla-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. SCHWARZMANN, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, D-3400 Göttingen, Hospitalstr. 8/9.

¹ K. S. MINSKER, T. B. ZAVAROVA, L. B. BUBIS, G. T. FEDOSEVA, G. I. BURLAKOVA u. I. K. KAKHOMOVA, Vysokomolekul. Soedin. 8 (6), 1028 [1966].

² Y. TANAKA, Y. TAKIMOTO, K. KIKUCHI u. T. TOMOFUJI, (Sakai Chemical Industry Co.) Japan. 955 ('59), Feb. 26, C. A. 53, 13524e.

³ T. KUWATA u. Y. SUGAWARA, Japan. 7537 ('56), Aug. 30, C. A. 52, 2147c.

⁴ R. SCHLIMPER u. K. THINIUS, C. A. 64, 3784a.

⁵ S. SEKIDO u. H. ICHIMURA, Denki Kagaku 36 (8), 609 [1968].

⁶ J. BURBANK, J. electrochem. Soc. 113 (1), 10 [1966].

⁷ J. R. PIERSON, Electrochem. Technol. 5, 323 [1967].

⁸ W. O. BUTLER, C. J. VENUTO u. D. V. WISLER, J. Electrochem. Soc. 117, 1339 [1970].

d [Å]	I/I_1	d [Å]	I/I_1
9,82	57	2,25	3
9,76	57	2,16	12
6,23	7	2,13	3
5,75	14	2,08	16
4,87	9	2,05	3
4,74	<1	2,02	3
4,23	16	1,97	9
3,69	<1	1,94	7
3,59	4	1,90	2
3,54	12	1,86	9
3,26	100	1,82	12
3,22	7	1,80	4
3,12	41	1,78	8
3,07	12	1,684	6
2,88	18	1,680	7
2,83	8	1,669	1
2,81	9	1,664	1
2,79	2	1,652	4
2,72	15	1,639	2
2,70	16	1,630	8
2,66	1	1,609	4
2,49	35	1,575	6
2,45	16	1,567	19
2,42	9	1,530	6
2,38	2	1,523	4
2,34	2	1,513	2
2,31	3	1,502	4
		1,485	1

Tab. 1. d -Werte und relative Intensitäten von $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{PbSO}_4$.

venmaterials zu verhindern. Sowohl bei der Darstellung als auch bei der nachfolgenden Untersuchung ist auf strengsten Ausschluß von CO_2 zu achten. Die chemische Analyse entspricht der Zusammensetzung $3 \text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

In Tab. 1 sind die d -Werte und geschätzten Intensitäten der Röntgenbeugungsreflexe angegeben (Großwinkel-Präzisionsgoniometer PW 1050 mit transistorisierter Meßeinrichtung PW 1360, C. H. F. Müller GmbH). In der Literatur^{9,10} werden erheblich davon abweichende d -Werte angegeben, was nach unseren Erfahrungen auf einen Carbonatgehalt dieser Präparate zurückgeführt werden muß.

Im IR-Absorptionsspektrum (KBr-Preßling, Perkin-Elmer 325 Infrarot-Gitterspektrophotometer) tritt eine schmale Bande bei 3563 cm^{-1} und eine breite Bande mit einem Maximum der Absorption bei etwa 3500 cm^{-1} auf, die OH-Valenzschwingungen zugeordnet werden. Eine HOH-Deformationsschwingungsbande bei ca. 1630 cm^{-1} erscheint nicht. Demnach liegt das dreibasische Bleisulfat als hydroxidische Verbindung $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{PbSO}_4$ vor. Offensichtlich liegen die OH-Gruppen in verschiedenen Bindungsverhältnissen vor: ohne (3563 cm^{-1}) und mit (3500 cm^{-1}) Wasserstoff-

brückenbindung. Ferner treten im IR-Spektrum Banden bei $1130, 1093, 1029, 957, 660, 605, 594, 476, 445, 407$ und 292 cm^{-1} auf. Die Raman-Linien (Coderg-Raman-Spektrometer PHL, OIP He-Ne-Laser 181 E) liegen bei 961 und 434 cm^{-1} . Zum Vergleich sind die IR-Banden des freien SO_4^{2-} -Ions¹¹ angegeben: $451 (\nu_2), 613 (\nu_4), 981 (\nu_1), 1104 (\nu_3) \text{ cm}^{-1}$. Im IR-Spektrum von $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{PbSO}_4$ treten also alle typischen SO_4 -Absorptionsbanden auf. Jedoch zeigen sie eine relativ große Aufspaltung. Daraus folgt, daß die SO_4 -Gruppen im dreibasischen Bleisulfat eine niedrigere Lagesymmetrie als das freie SO_4^{2-} -Ion besitzen.

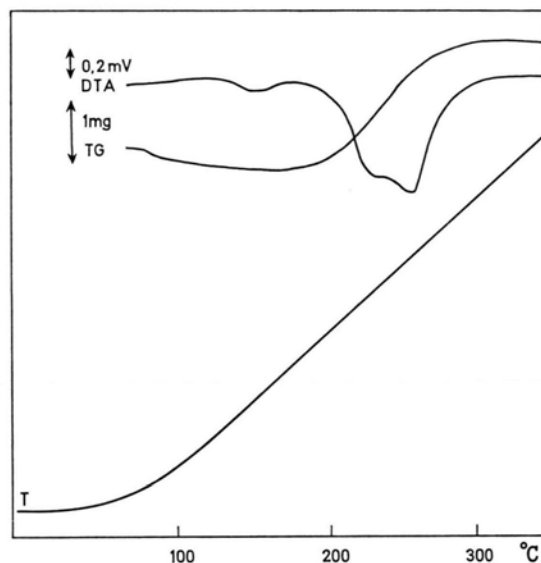


Abb. 1. Micro-DTA und Thermogramm von $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{PbSO}_4$.

Bei der Differential-Thermoanalyse (Abb. 1, Micro DTA, Al_2O_3 als Inertsubstanz, Pt-Pt/Rh-Thermoelement, Atmosphäre Luft 5 l/Stde., Thermowaage L 81 Linseis Meßgeräte GmbH) erfolgt die Wasserabgabe ab 190°C endotherm in zwei Stufen. Dies könnte im Einklang mit dem aus dem IR-Spektrum entnommenen Ergebnis stehen, daß 2 verschiedene OH-Gruppen in diesem Präparat vorliegen. In der DTA-Kurve ist deutlich eine Aufspaltung erkennbar. T ist die zugehörige Temperaturkurve, TG das Thermogramm dieser Verbindung. Nach der Wasserabgabe liegt Röntgenbeugungsaufnahmen zufolge ein Gemisch von $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ und $4 \text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ vor.

Herrn Professor Dr. O. GLEMSEr danken wir sehr für die Förderung dieser Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für ihre Unterstützung.

⁹ J. J. LANDER, J. Electrochem. Soc. **95**, 174 [1949].

¹⁰ H. BODE u. E. VOSS, Electrochim. Acta **1**, 218 [1959].

¹¹ H. SIEBERT, „Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie“, S. 68, Springer-Verlag, Berlin 1966.