

Möglichkeiten der kinetischen Untersuchung von thermischen und photochemischen Reaktionen

Teil III: Spezielle photokinetische Probleme**)

On the Kinetic Analysis of Thermal and Photochemical Reactions. Part III: Special Problems in Photokinetics

G. GAUGLITZ, Tübingen*)

Zusammenfassung

Die Zeitgesetze photochemischer Reaktionen lassen sich im Gegensatz zu denen der thermischen Reaktionen auch im einfachsten Fall nicht mehr geschlossen integrieren, da die in die Differentialgleichung eingehende absorbierte Lichtmenge ebenfalls von der Reaktionszeit abhängt. Daher werden in diesem Teil die Begriffe partielle photochemische Quantenausbeute und absorbierte Lichtmenge diskutiert. Entsprechend werden die Zeitgesetze für einige ausgewählte Anwendungsbeispiele abgeleitet und die Auswertemöglichkeiten auf die Extinktions-Zeit-Messungen übertragen. Voraussetzung für eine quantitative Auswertung sind sowohl die Kenntnis der Bestrahlungsintensität der Lichtquelle als auch die Extinktionskoeffizienten aller Reaktanden bei der Bestrahlungswellenlänge. Da diese von vorneherein nicht bekannt sind, wird auf Möglichkeiten, sie zu bestimmen, eingegangen.

Summary

In contrary to thermal reactions the rate laws of photochemical reactions cannot be integrated in a closed form, even for the simplest mechanism. The reason is that the amount of absorbed light is part of the differential equation and depends on irradiation time, too. In this publication the ideas of partial photochemical quantum yields and the amount of absorbed light

will be introduced, the rate equations for some chosen applications derived and the possibilities of the evaluation of the measurements of absorbances versus time presented. The knowledge of the intensity of the light source as well as the absorptivities of all the reactants at the wavelength of irradiation are prerequisites for a quantitative evaluation. Absorptivities are not known straight away, therefore possibilities of their determination are discussed.

Einführung

In den vorangegangenen Arbeiten [6, 7] waren Möglichkeiten diskutiert worden, eine Reaktion spektral zu verfolgen und aus den aufgenommenen Reaktionsspektren die Zahl der linear unabhängigen Teilschritte über graphische Verfahren zu bestimmen [6]. Dabei wurde der Zusammenhang zwischen linear abhängigen und linear unabhängigen Teilschritten dargestellt. Mit diesen Kenntnissen konnten Zeit-Differentialgleichungen aufgestellt werden [7], die den postulierten Reaktionsverlauf beschreiben. Es war für thermische Reaktionen abgeleitet worden, wie auch bei komplizierteren Reaktionen die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Teilschritte erhalten werden können. Dazu war es notwendig gewesen, die gemessenen Extinktionswerte in die Konzentrationen der beteiligten Reaktanden zu transformieren. Es war darauf hingewiesen worden, daß bei dieser Ähnlichkeitstransformation [7, 18] regulärer Matrizen die Eigenwerte der Matrizen, die für die Extinktionen und für die Konzentrationen erhalten werden, gleich sind, so daß bei Kenntnis der Extinktionskoeffizienten aller Reaktanden bei der Meßwellenlänge

direkt aus Spur und Determinante dieser Matrizen die interessierenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten berechnet werden konnten. Weiterhin war gezeigt worden, daß, falls der Reaktionsverlauf spektroskopisch verfolgt wird, nur diejenigen



Günter Gauglitz, Prof. Dr. rer. nat. habil.; geb. 20. 3. 44 in Mährisch-Ostau; Studium der Chemie an der Uni Tübingen; Promotion in Physikalischer Chemie (1972), Habilitation (1979), Ernennung zum Professor (1983); tätig am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie an der Uni Tübingen; Mitglied im Normenausschuß Spektrometrie; Arbeitsgebiet: Kinetische Untersuchungen mit spektroskopischen und chromatographischen Verfahren an Laserfarbstoffen, Diphenylpolyenen und biologischen Systemen; Prozeßsteuerung in der Analytik. Auslandsaufenthalte in den USA (1965/66, Iowa und 1973, Philadelphia).

*) Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Auf der Morgenstelle 8, D-7400 Tübingen

***) Teil I. GIT Fachz. Lab. 26, 205-215 (1982), Teil II, GIT Fachz. Lab. 26, 597-611 (1982)

Reaktionsschritte quantitativ und qualitativ beobachtet werden können, in denen die Reaktionsprodukte absorbieren und eine endliche Konzentration innerhalb der Meßzeit aufweisen.

Es war auch schon erwähnt worden, daß in der Photochemie die sogenannten partiellen photochemischen Quantenausbeuten die Teilschritte beschreiben, und diese sich aus mehreren photophysikalischen und thermischen Relaxationsschritten zusammensetzen können. Dies kann dazu führen, daß diese Quantenausbeuten von der Konzentration einzelner Reaktionspartner und der Intensität der Bestrahlungslampe abhängen können. Im normalen Fall ist eine solche Abhängigkeit jedoch nicht zu erwarten. Im Gegensatz zu thermischen Reaktionen sind jedoch diese photochemischen Quantenausbeuten von der Konzentration des die Reaktion einleitenden Stoffes über die absorbierte Lichtmenge vom Zeitpunkt der Bestimmung abhängig, falls nicht eine differentielle Form dieser Quantenausbeute gewählt wird. Daher ist es sehr wichtig, zwischen den die falsche Information liefernden integralen bzw. scheinbaren und den allein sinnvollen partiellen wahren differentiellen Quantenausbeuten zu unterscheiden [2, 9, 18].

Photokinetische Grundlagen

Die photochemischen Quantenausbeuten sind prinzipiell als Konzentrationsänderung des die Photoreaktion einleitenden Reaktanden je absorbiertes Lichtmenge definiert. Dabei muß jedoch zunächst zwischen scheinbaren und wahren unterschieden werden. Nur letztere beziehen sich auch auf diejenige Lichtmenge, die nur vom die Photoreaktion einleitenden Reaktanden absorbiert wird. Liegen in Lösung mehrere absorbierende Stoffe vor, oder verändert sich die Extinktion der Lösung durch verschwindende oder entstehende Stoffe, so haben scheinbare Quantenausbeuten keine Aussagekraft. Gleiches gilt für die integralen Größen, bei denen Konzentration und absorbierte Lichtmenge über einen längeren Zeitraum (bei Produktausbeuten über den gesamten Reaktionszeitraum) gemittelt werden. Mißt man solche integralen Quantenausbeuten zu verschiedenen Zeitabschnitten während des Reaktionsablaufes, so sind diese Werte zeitabhängig und nicht reproduzierbar. Es ist daher nur sinnvoll, differentielle partielle photochemische Quantenausbeuten - und zwar für jeden Teilschritt des Reaktionsgesamtablaufes - zu bestimmen, auch wenn dies wesentlich aufwendiger ist. Diese Größen sind nach

$$\phi_k^l = \dot{a}_i / I_{abs,i} \quad (1)$$

für jeden linear abhängigen Teilschritt k und jeden eine Photoreaktion einleitenden Stoff A_j definiert, wobei dessen absorbierte Lichtmenge vom Reaktionszeitpunkt abhängt. In einfacher Weise läßt sich diese als Differenz zwischen eingestrahelter (I_0) und durchgelassener (I_d) Intensität über das Lambert-Beersche Gesetz ableiten. Es gilt

$$I_{abs} = I_0 - I_d = I_0 - I_0 e^{-\sum_i \epsilon_i a_i d}, \quad (2)$$

wobei k_i , der natürliche Extinktionskoeffizient des i -ten Stoffes ist. Rechnet man auf dekadische Einheiten um und berücksichtigt man, daß der die Photoreaktion einleitende Stoff A nur den Bruchteil $\epsilon_{A,i}/E'$ der Gesamtextinktion der Lösung bei der Bestrahlungswellenlänge absorbiert, so erhält man ($d = 1 \text{ cm}$)

$$I_{abs,A} = I_0 \cdot \epsilon_A' a \cdot (1 - 10^{-E'})/E' = I_0 \cdot \epsilon_A' a \cdot F \quad (3)$$

für die absorbierte Lichtmenge. Der Faktor F , der über die Änderung der Extinktion von der Bestrahlungszeit abhängt, wird als photokinetischer Faktor bezeichnet. Er ist dafür verantwortlich, daß auch die einfachste Photoreaktion nicht geschlossen integriert werden kann. Diese Ableitung setzt voraus, daß - wie auch bei der Ableitung des Lambert-Beerschen Gesetzes - zumindest die Lösung homogen ist, und das Licht senkrecht auf die Küvettenfenster fällt. Die exakte Ableitung findet man in l. c. [18].

Aus den Gleichungen (1) und (2) ergibt sich bei der einfachsten photochemischen Reaktion $A \xrightarrow{h\nu} B$ für die zeitliche Änderung der Konzentration

$$\dot{a} = -1000 \cdot \phi_A^l \cdot I_0 \cdot \epsilon_A' a(t) \cdot (1 - 10^{-E'})/E'. \quad (4)$$

Da einerseits die Konzentration $a(t)$ in mol/l und andererseits die Bestrahlungsstärke I_0 in Einstein $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ (Einstein = 1 mol Photonen) eingesetzt werden, wird der Faktor $1000 \text{ cm}^3 \text{l}^{-1}$ eingeführt, um auf eine einheitliche Dimension zu kommen. Bei der Ableitung obiger Gleichung wird vorausgesetzt, daß die gesamte Frontfläche der Küvette mit Licht in einem parallelem Strahlengang ausgeleuchtet wird, sonst muß bezüglich des Volumens [18] und der Brechzahlen [18, 24] korrigiert werden.

Die Bestrahlungsstärke der Lichtquelle kann mit physikalischen oder chemischen Verfahren bestimmt werden. Dabei hat sich bei photochemischen Untersuchungen in der Praxis erwiesen, daß die chemische Aktinometrie gegenüber den physikalischen Verfahren vorzuziehen ist, da bei dieser keine Probleme mit unterschiedlicher Geometrie und der notwendigen Korrektur der Brechzahlen auftreten, und außerdem die notwendigen Absolutbestimmungen möglich sind [4,14]. Als chemische Aktinometer eignen sich vor allem einfache photochemische Reaktionen [8].

oben war erwähnt worden, daß eine geschlossene Integration auch des einfachsten Zeitgesetzes wegen des photokinetischen Faktors nicht möglich ist. Daher werden in der Praxis häufig folgende Näherungen

a) Totalabsorption bei der Bestrahlungswellenlänge ($E' \gg 1$) und keine Extinktion der Produkte ($\epsilon_B' = 0$) gibt $F = (\epsilon_A' \cdot a \cdot d)^{-1}$ und

$$\Delta a = -1000 \cdot \phi_A^l \cdot I_0 \cdot \Delta t/d \quad (5)$$

mit der Schichtdicke $d = 1 \text{ cm}$.

b) Bei unendlich verdünnter Lösung erhält man über eine Bernouillesche Reihe [18] mit $F = 1$

$$\ln a = \ln a_0 - 2303 \cdot \epsilon_A' \cdot \phi_A^l \cdot I_0 \cdot \Delta t. \quad (6)$$

c) Die experimentellen Bedingungen liegen so ungünstig, daß nicht gleichzeitig eine der beiden Näherungen bei der Bestrahlungswellenlänge eingesetzt, und ein optimaler Meßbereich bei einer anderen Beobachtungswellenlänge gefunden werden können. In diesem Fall kann der photokinetische Faktor mit geringen Fehlern durch lineare Interpolation einer Kurve F gegen E' ermittelt werden [5, 19]. Die entsprechende Formel ist im Anhang I (Gl. (A7)) abgeleitet.

In Analogie zu den thermischen Reaktionen, für die die Zeitgesetze in der vorangegangenen Arbeit [7] abgeleitet wurden, lassen sich auch für photochemische Reaktionen Differentialgleichungen aufstellen. Die dazu notwendigen Gleichungssysteme und ein Beispiel für eine Photofolgereaktion sind in Anhang II dargestellt. Prinzipiell wird immer aufgrund der Kenntnis der Extinktionsdiagramme ein Reaktionsmechanismus postuliert und ein Reaktionsschema aufgestellt (Gl. A9). Aus ihm kann die Matrix der stöchiometrischen Koeffizienten entnommen und die entsprechende transponierte Matrix berechnet werden. Aus der letzten Spalte des Reaktionsschemas wird rein formal die Matrix \hat{A} der Reaktionskonstanten mit den Elementen $\hat{A}_{ij} = \nu_j \cdot \text{sf}_{ij}$ entnommen. In dem Differentialgleichungssystem können sowohl zwischen den Konzentrationen als auch zwischen den Reaktionsschritten lineare Abhängigkeiten bestehen, die eliminiert werden müssen. Dies kann rein formal am einfachsten zunächst über die Reaktionslaufzahl und anschließend über den Massenerhaltungssatz $\sum_i a_i = a_0$ geschehen. Dadurch werden die Matrizen \hat{B} und \hat{C} zu regulären Matrizen \hat{C} bzw. \hat{W} [20] und das Differentialgleichungssystem über Matrizenrechnung lösbar.

Dieses Vorgehen ist im Anhang für eine Photofolgereaktion beispielhaft durchgeführt. Dabei reduziert sich Gl. (A14) zunächst auf Gl. (A15) bezüglich der linear unabhängigen Zeilen des Differentialnivei-

chungssystems und anschließend über die Konzentrationen auch die Zahl der Spalten zu Gl. (A16). Da die Reaktionslaufzahl von den Einzelkonzentrationen abhängt, kann dieses Differentialgleichungssystem entsprechend Gl. (A17) auch nach der zeitlichen Änderung des Vektors der Konzentrationen aufgelöst werden, und über die Bedingung, daß nach unendlicher Reaktionszeit keine Konzentrationsänderungen mehr auftreten ($\dot{a}_i = 0$), auch der Vektor der Ausgangskonzentrationen a_i eliminiert und durch den Vektor \bar{a}_i ersetzt werden (s. Gl. (A19)). Diese Gleichung beschreibt einen beliebigen Reaktionsverlauf, dessen Reaktionskonstanten (z. B. die partiellen photochemischen Quantenausbeuten multipliziert mit den jeweiligen Extinktionskoeffizienten des die Photoreaktion auslösenden Stoffes bei der Bestrahlungswellenlänge oder die thermischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten) Elemente der Matrix Φ sind.

Wurden die Konzentrationen aller Reaktanden zu vielen Reaktionszeitpunkten gemessen, so können über ein überbestimmtes Gleichungssystem diese Elemente ausgerechnet werden. Dadurch können bei thermischen Reaktionen immer die Geschwindigkeitskonstanten und bei photochemischen Reaktionen für bekannte Extinktionskoeffizienten bei der Bestrahlungswellenlänge die partiellen photochemischen Quantenausbeuten berechnet werden. Dies setzt voraus, daß die Einzelkonzentrationen bestimmt werden können. Üblicherweise ist dies aber bei einer kinetischen Analyse nicht der Fall, weil nicht alle Reaktanden spektral bekannt sind. In der vorangegangenen Arbeit [7] war beschrieben worden, daß nach Eliminieren der linear abhängigen Konzentrationen über das Lambert-Beer'sche Gesetz eine Matrixgleichung zwischen den bei mehreren Wellenlängen gemessenen Extinktionen und den Konzentrationen aufgestellt werden kann (Gl. (A21)). Daraus ergibt sich Gl. (A22) im speziellen Fall der Photoreaktion. Da Φ und Z ähnliche Matrizen sind, gilt nach den Gesetzen der Ähnlichkeitstransformation, daß Spur und Determinante beider Matrizen gleich sein müssen.

Die Matrizen Φ sind in Tabelle 1 für einige thermische und photochemische Reaktionsmechanismen verglichen. Es ist zu erkennen, daß für das ausführlich dargestellte Beispiel die Reaktionskonstanten für den zweiten und dritten Teilschritt nicht mehr unabhängig voneinander aus den Eigenwerten erhalten werden können. Dies bedeutet, daß aus absorptionsspektroskopischen Messungen allein über die Ähnlichkeitstransformation keine vollständige Beschreibung der Reaktion möglich wird. Nur wenn alle Extinktionskoeffizienten bekannt sind, können über die q -Matrix und deren Inverser nach Gl. (A23) alle Elemente der $\langle \rangle$ -Matrix ausgerechnet werden.

Bestimmung der Extinktionskoeffizienten

Aufgabe aller photokinetischen Untersuchungen wird es sein, entweder die Konzentrationen aller Reaktionspartner in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit direkt zu messen oder die Extinktionskoeffizienten der Reaktanden möglichst bei mehreren Wellenlängen zu bestimmen, um anschließend z. B. aus Extinktions-Zeit-Kurven über die q -Matrix die Elemente der $\langle \rangle$ -Matrix zu berechnen. Aus diesem Grunde wurde von verschiedenen Autoren versucht, entweder über mehrere photostationäre Gleichgewichte bei unterschiedlichen Bestrahlungswellenlängen [3, 27] aus absorptionsspektroskopischen Messungen allein oder durch Kombination mit fluoreszenzspektroskopischen Messungen die Extinktionskoeffizienten zu bestimmen [22]. Eine weitere Möglichkeit stellen iterative Verfahren dar [15]. Diese Verfahren waren auf einen Reaktionsschritt begrenzt, durch Simulationsverfahren von kombinierten Absorptions- und Fluoreszenzmessungen können aber auch kompliziertere Mechanismen quantitativ beschrieben werden [9]. In Ausnahmefällen gelang es auch, die Extinktionskoeffizienten der Folgeprodukte **über** graphische Verfahren zu ermitteln [21, 26]. Weitergehende Ergebnisse über eine photokinetische Analyse haben sich in neuere Zeit durch eine Kombination von spektroskopischen und chromatographischen Verfahren [10] durch Einsatz sogenannter Reaktionschromatogramme [11] ergeben. Dabei muß der Reaktionsverlauf und die Chromatographie mit einem Laborrechnersystem prozeßgesteuert werden [16]. Untei-

diesen Voraussetzungen lassen sich dann auch quantitative Aussagen über die Reaktionskonstanten machen [13, 16].

Anwendungen

a. computerunterstützte Auswertungen

Aus den Reaktionsspektren werden die Extinktionswerte bei mehreren Wellenlängen entnommen und gegen die Bestrahlungszeit aufgetragen. Mit diesen Werten werden die Gl. (A22) als überbestimmtes Gleichungssystem nach den üblichen least squares Verfahren rechnerisch gelöst [6, 7] und die Elemente der Z -Matrix berechnet. In einfachen Fällen erhält man damit die partiellen photochemischen Quantenausbeuten bei Kenntnis eines Teiles der Extinktionskoeffizienten bei der Bestrahlungswellenlänge direkt (s. Tab. 1). Meistens müssen aber alle Extinktionskoeffizienten bei den Meßwellenlängen (für die q -Matrix) und bei den Bestrahlungswellenlängen (zur Berechnung der Φ aus den Elementen der ty -Matrix) bekannt sein. In einem zweiten Schritt werden dann diese Reaktionskonstanten in das Differentialgleichungssystem eingesetzt und über Runge-Kutta-Verfahren „theoretische“ Extinktionswerte berechnet. Diese müssen systematisch mit den gemessenen Extinktions-Zeit-Kurven übereinstimmen, sonst ist der Mechanismus nicht erfüllt oder die Meßgenauigkeit war zu gering. Um beide Fälle unterscheiden zu können, werden den Elementen der Z -Matrix noch die Standardabweichungen der least SQUARES Berechnung aufgebracht, so daß drei Kurven für die Rücksimulation erhalten werden. Für die erwähnte Folgereaktion gibt Abb. 1 ein solches Beispiel.

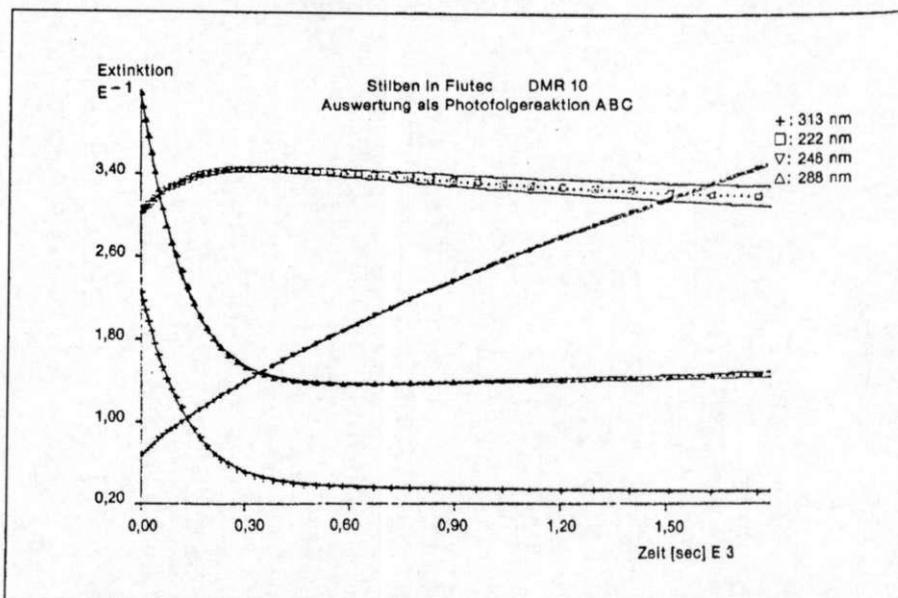


Abb. 1: Kinetische Simulation der Photofolgereaktion trans-Stilben über cis-Stilben zu Phenanthren in perfluoriertem Kohlenwasserstoff, bestrahlt bei 313 nm. Symbole und Punkte sind die experimentellen Extinktionen, ausgezogene Kurven sowohl die zurücksimulierten theoretischen Meßwerte für die Reaktionskonstanten als auch mit positiv und negativ aufgeprägter Standardabweichung.

b. graphisches Verfahren zur Ermittlung der Quantenausbeuten

Neben den numerischen Verfahren lassen sich unter gewissen Voraussetzungen auch graphische Verfahren dazu einsetzen, die partiellen photochemischen Quantenausbeuten zu berechnen, falls die Extinktionskoeffizienten der Reaktanden bekannt sind. Dies kann am Beispiel der Photofolgereaktion von trans- und cis-Stilben zu Phenanthren dargestellt werden. Die mathematischen Einzelheiten sind in Anhang III wiedergegeben. In das Extinktionsdiagramm der Reaktion werden die Konzentrations-Extinktions-Geraden [6] für alle drei Reaktanden eingetragen und aus dem Diagramm in Analogie zum Gibbschen Phasendreieck die Einzelkonzentrationen geometrisch ermittelt (Abb. 2). Die Konzentrations-Zeit-Werte können entweder mit einem Rechnersystem ausgewertet werden oder einer Abschätzung der partiellen Quantenausbeuten nach den folgenden Gleichungen dienen. Und zwar erhält man aus der Anfangssteigung für den ersten Teilschritt ($b_0 = c_0 = 0$):

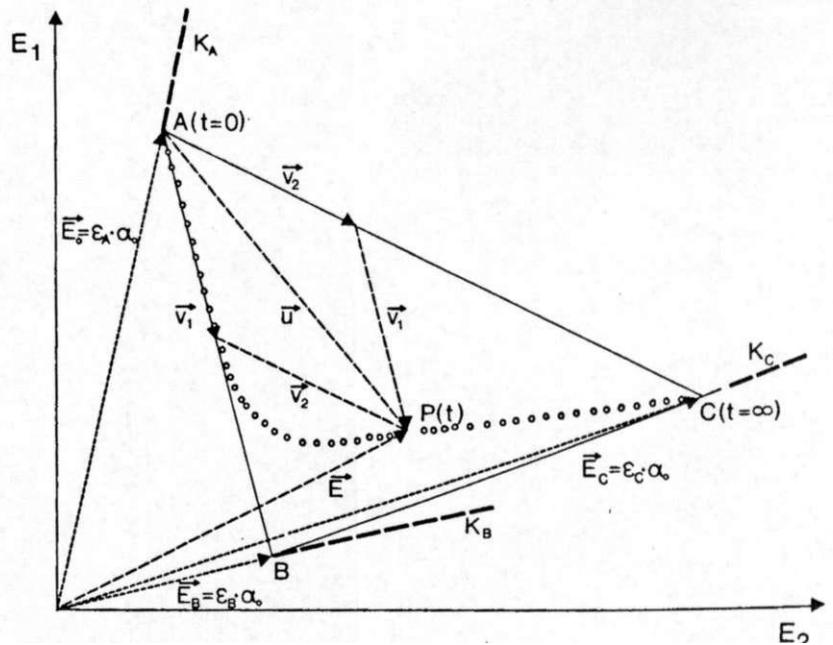


Abb. 2: Reaktionsdreieck im Extinktionsdiagramm zur graphischen Ermittlung der Einzelkonzentrationen

aus der Steigung für den Wendepunkt

$$\dot{c}|_{b_{max}} = I \cdot F_{b_{max}} \cdot \epsilon_B^B \cdot \varphi_3^B \cdot b_{max} \quad (8)$$

und aus dem Maximum der b-Konzentrationskurve ($\dot{b} = 0$)

$$a_{max}/b_{max} = (\varphi_2^B + \varphi_3^B) \epsilon_B^B / (\varphi_1^A \cdot \epsilon_A^A) \quad (9)$$

c. Unterscheidung zwischen Photofolge- und -parallelreaktion

Beide Reaktionstypen ergeben die gleiche Form des Extinktionsdiagrammes mit zwei linear unabhängigen Teilschritten, falls keine thermischen Reaktionen überlagert sind. Wie man allerdings aus Tabelle 1 entnehmen kann, unterscheiden sich die Elemente der $\langle \lambda \rangle$ -Matrix für beide Reaktionstypen, so daß die Annahme eines falschen Mechanismus auch zu fehlerhaften Ergebnissen führt. Eine Unterscheidung wird allerdings möglich, sobald dem ersten Schritt eine thermische Rückreaktion überlagert ist. Als Beispiel wurde Azoxybenzol untersucht. Je nach Lösungsmittel liegt eine Photoparallellreaktion in Methanol (s. Abb. 3a) mit unterschiedlicher Steigung von photochemischem und thermischem Reaktionsschritt oder in Cyclohexan eine Photofolgereaktion mit gleicher Anfangssteigung der Photoreaktion und der Dunkelrückreaktion (s. Abb. 3b) vor [17].

d. Kombinierte thermische und photochemische Reaktionen

Sind den photochemischen Reaktionsschritten noch thermische überlagert, so wird Gl. (A22) wesentlich komplizierter, da bei Berücksichtigung der thermischen Re-

aktion für den Endpunkt der Reaktion ($t = \infty$) sich F_∞ nicht mehr verkürzt. Für eine reversible Photoisomerisierung mit thermischer Rückreaktion $B \rightarrow A$ erhält man statt

$$A \xrightleftharpoons{h\nu} B \quad \int dE = -Q \cdot I \cdot \int E \cdot F_t \cdot dt + Q \cdot I \cdot E_\infty \int F_t \cdot dt \quad (10)$$

folgende Gl. (11)

$$A \xleftarrow{k_2} B \quad \int dE = -Q \cdot I \cdot \int E F_t dt + R \cdot I \cdot E_0 \int F_t \cdot dt - k_2 \int E dt + [F_\infty (Q \cdot I \cdot E_\infty - R E_0) + k_2 E_\infty] \int dt, \quad (11)$$

wobei

$$Q = R_1 + R_2 = \epsilon_A^A \cdot \varphi_1^A + \epsilon_B^B \cdot \varphi_2^B \quad (12)$$

und

$$R = \frac{\epsilon_B}{\epsilon_A} R_1 + R_2 \quad (13)$$

sind. In diesem Fall ist es sinnvoller, die Gleichung

$$\int dE = -Q \cdot I \cdot \int E \cdot F_t dt + R \cdot I \cdot E_0 \int F_t dt - k_2 \int E dt + k_2 E_0 \int dt \quad (14)$$

zu wählen, die auf eine dreikonstantige reduziert werden kann:

$$\int dE = -Q \cdot I \cdot \int E \cdot F_t dt + R \cdot I \cdot E_0 \int F_t dt + k_2 \int (E_0 - E) dt. \quad (15)$$

Ändert sich die Extinktion bei der Bestrahlungswellenlänge nicht, so kann F konstant

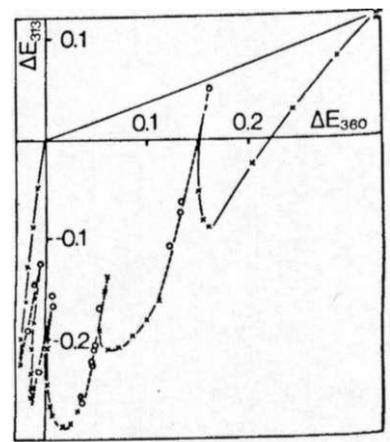
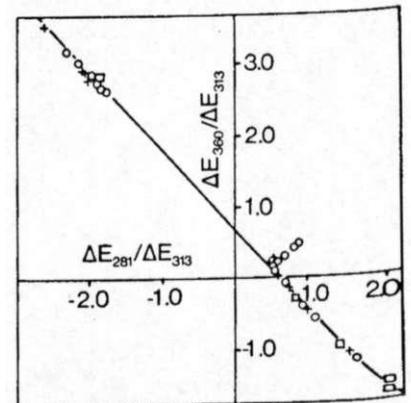


Abb. 3: Extinktionsdiagramme der Photoreaktionen des Azoxybenzols mit überlagelter thermischer Reaktion; (a) Photoparallellreaktion in Methanol, (b) Photofolgereaktion in Cyclohexan

gesetzt werden, und man erhält eine nur zweikonstantige Gleichung

$$\int dE = -(Q \cdot I \cdot \bar{F} + k_2) \int E dt + E_0(R \cdot I \cdot \bar{F} + k_2) \int dt. \quad (16)$$

Es konnte gezeigt werden [2], daß mit den üblichen Messungen die Gl. (11) bzw. (14) nicht mehr mit genügender Genauigkeit gelöst werden konnten, sogar wenn die thermische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante vorgegeben wird.

Schlußbemerkung

Photochemische Reaktionen lassen sich prinzipiell nach den gleichen Verfahren auswerten wie die thermischen. Allerdings können ihre Zeit-Differentialgleichungen außer bei Totalabsorption nicht mehr geschlossen gelöst werden, da der photokinetische Faktor über die Extinktion bei der Bestrahlungswellenlänge ebenfalls von der Reaktionszeit abhängt. Es treten außerdem zusätzliche Probleme auf, falls nicht alle Reaktionsprodukte spektral bekannt sind, da in den Lösungen der Differentialgleichungen immer die Extinktionskoeffizienten bei der Bestrahlungswellenlänge enthalten sind. Produkt- oder Gesamtquantenausbeuten sind zwar einfacher zu bestimmen, gestatten aber keine Information über einzelne Reaktionsschritte, so daß es unmöglich wird, verschiedene Photoreaktionen zu vergleichen und Effekte z. B. in Abhängigkeit vom Lösungsmittel bei komplizierteren Mechanismen zu studieren. Die geschilderten Methoden sind die Voraussetzung für die Untersuchungen von Substituenteneffekten [9], bei mechanistischen Untersuchungen [2, 23], bei dem Vergleich verschiedener Reaktortypen [1] und auch bei biologischen Problemstellungen [25].

Notwendig sind photometrisch sehr exakte Messungen bei mehreren Wellenlängen zu sehr vielen Reaktionszeiten, möglichst mit prozeßgesteuerten Anlagen [12], und die spektrale Kenntnis der Reaktanden. Daher erscheint eine Kombination von spektroskopischen (hohe photometrische Ge-

nauigkeit) und chromatographischen (Trennung des Reaktionsgemisches in Einzelkomponenten) Verfahren in der Zukunft besonders interessant, ebenso wie jede andere Möglichkeit, direkt Konzentrations-Zeit-Kurven zu registrieren.

Literatur

- [1] ANDRE, J. C., M. BOUCHY, J. KOSSANYI: Computer analysis of mixing problems arising in consecutive photochemical reactions, *J. Photochem.* 22, 213-221 (1983)
- [2] BÄR, R., G. GAUGLITZ, R. BENZ, J. POLSTER, P. SPANG, H. DÜRR: Photokinetische Untersuchungen an den photochromen Systemen der Dihydroindolizine, *Z. Naturforsch.* 39a, 662-667 (1984)
- [3] FISCHER, E.: The Calculation of Photostationary States in Systems A*B When Only A Is Known, *J. Phys. Chem.* 71, 3704 (1967)
- [4] FRANK R., G. GAUGLITZ: Messung von Bestrahlungsintensitäten mit chemischen Actinometern, *Chemie, Anlagen + Verfahren*, Juli 1974, 19-22
- [5] GAUGLITZ, G.: Azobenzene as a Convenient Actinometer for the Determination of Quantum Yields of Photoreactions, *J. Photochem.* 5, 41-47 (1976)
- [6] GAUGLITZ G.: Möglichkeiten der kinetischen Untersuchung von thermischen und photochemischen Reaktionen, Teil I: Reaktionsspektrum, Zahl der Teilreaktionen, *GIT Fachz. Lab.* 26, 205-215 (1982)
- [7] GAUGLITZ, G.: Teil II: Aufstellen der Konzentrations-Zeit-Gesetze, Bestimmung der Reaktionsordnung, *GIT Fachz. Lab.* 26, 597-611 (1982)
- [8] GAUGLITZ, G. S. HUBIG: Photokinetische Grundlagen moderner chemischer Actinometer, *Z. Phys. Chem. N. F.* 139, 237-246 (1984)
- [9] GAUGLITZ, G., R. GOES, W. STOOSS, R. RAUE: Determination of Partial Photochemical Quantum Yields of Reversible Photoisomerizations of Stilbene-1 Derivatives, *Z. Naturforsch. A*, im Druck
- [10] GAUGLITZ, G., T. KLINK, W. SCHMID: High pressure liquid chromatography in photokinetics, *J. Photochem.* 22, 285 (1983)
- [11] GAUGLITZ, G., T. KLINK, W. SCHMID: Untersuchungen der Photochemie von Polyenen mit Hilfe von mikroprozessor-gesteuerter HPLC, *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 318, 298-299 (1984)
- [12] GAUGLITZ, G., T. KLINK, A. LORCH: Möglichkeiten In Analytik und Kinetik durch mikroprozessorgesteuerte UV/VIS-Spektrometer, *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 319, 364-370 (1984)
- [13] GAUGLITZ, G., T. KLINK, W. SCHMID: Dynamische Mehrkomponentenanalyse von unbekanntem Reaktanden bei photochemischen Reaktionen durch HPLC-Messungen, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, Im Druck
- [14] HELLER, H. G., J. R. LANGAN: A New Reusable Chemical Actinometer, *EPA-Newsletter*, Oct. 81, 71
- [15] JUNGSMANN, H., H. GÜSTEN, D. SCHULTE-FROHLINDE: Die photochemische Cyclisierung monosubstituierter Stilbene, *Chem. Ber.* 101, 2690 (1968)
- [16] KLINK, T.: Vorteile der mikroprozessorgesteuerten HPLC bei photokinetischen Untersuchungen, Dissertation, Tübingen 1984; Publikation in Vorbereitung
- [17] MAUSER, H., G. GAUGLITZ, F. STIER: Zur Photochemie des Azoxybenzols, *Liebigs Ann. Chem.* 739, 84-94 (1970)
- [18] MAUSER, H.: Formale Kinetik, Bertelsmann Universitätsverlag, Düsseldorf 1974
- [19] MAUSER, H.: Zur Berechnung des Stoffumsatzes bei Photoreaktionen, *Z. Naturforsch.* 30c, 157-160 (1975)
- [20] MAUSER, H., J. POLSTER: Zur kinetischen Analyse von linearen Dunkelreaktionen und Photoreaktionen, *Z. Phys. Chem. N. F.* 138, 87-105 (1983)
- [21] PERKAMPUS, H. H.: Private Mitteilung
- [22] BLANC, J., D. L. ROSS: A Procedure for Determining the Absorption Spectra of Mixed Photochromic Isomers Not Requiring Their Separation, *J. Phys. Chem.* 72, 2817 (1968)
- [23] RAU, H.: Further evidence for rotation in the pi, pi* and Inversion in the n, pi photoisomerization of azobenzenes, *J. Photochem.* 26, 221-225 (1984)
- [24] SHETLAR, M. D.: Refractive Index Effects on Exposure and Dose of Photochemical Systems Contained in Cylindrical Cells, *Mol. Photochem.*, 5, 287-309 (1973)
- [25] SMITH, K. C.: Ultraviolet Radiation Effects on Molecules and Cells, in the science in photobiology, Plenum Press, New York 1977
- [26] URSIN, B.: Die Photofolgerreaktion der 1-(chloro)l-2-(X' Pyridyl)-ethene, Dissertation, Düsseldorf 1984
- [27] WYMAN, G. M.: A New Method for Calculating the Absorption Spectra of the Components of Photochromic Systems A*B, *Mol. Photochem.* 6, 81 (1974)

Anhang I

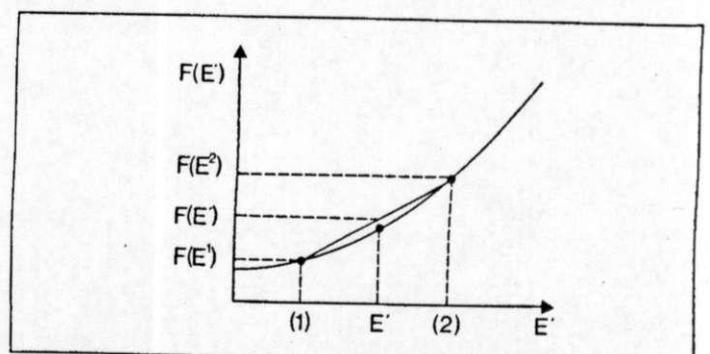
$$(F)^{-1} = F(E') = \frac{E'}{1 - 10^{-E'}} \quad (A1)$$

$$F(E') = F(E^1) + \frac{F(E^2) - F(E^1)}{E^2 - E^1} (E' - E^1) \quad (A2)$$

mit Lambert-Beer:

$$a' - a^1 = \frac{E' - E^1}{\epsilon_A - \epsilon_B} \quad \text{und} \quad a_\infty = 0 \quad (A3)$$

mit Gl. (4)



$$\int \frac{E'}{1-10^{-E'}} \frac{da}{a} = -I \cdot \varphi_1^A \cdot \epsilon_A' \cdot \int dt$$

und aus (A2)

$$\begin{aligned} F(E') &= F(E^1) + \frac{F(E^2) - F(E^1)}{a^2 - a^1} (a' - a^1) \\ &= \frac{F(E^1) \cdot a^2 - F(E^2) \cdot a^1}{a^2 - a^1} + \frac{(F(E^2) - F(E^1)) a'}{a^2 - a^1} \\ &= \alpha + \beta a' \end{aligned}$$

mit (A4)

$$\int_1^2 \alpha \frac{da}{a} + \beta \int_1^2 da = -I \cdot \varphi_1^A \cdot \epsilon_A' \cdot \int dt$$

$$\frac{F(E^1) a^2 - F(E^2) a^1}{a^2 - a^1} \ln \frac{a^2}{a^1} + \frac{F(E^2) - F(E^1)}{a^2 - a^1} (a^2 - a^1) = -I \cdot \varphi_1^A \cdot \epsilon_A' \cdot \int dt$$

$$I_0 = - \frac{1}{1000 \cdot \epsilon_A' \cdot \varphi_1^A \cdot \Delta t}$$

$$\cdot \left[\frac{F(E^1) a^2 - F(E^2) a^1}{\Delta a} \cdot \ln \frac{a^2}{a^1} + F(E^2) - F(E^1) \right] \quad (A7)$$

(A4) gilt allgemein für $A \xrightarrow{h\nu} B$; $a_\infty = 0$; $\epsilon_B', \epsilon_B \neq 0$, $\lambda \neq \lambda'$ (Beobachtungs- \neq Bestrahlungswellenlänge)

(A5) - falls $\epsilon_B = \epsilon_B' \neq 0$ ($\lambda = \lambda'$); völlig entsprechende Gl. zu (A7),
- falls $\epsilon_B = 0$, $\epsilon_B' \neq 0$, $\lambda \neq \lambda'$ muß 2,303 in Gl. (A7) berücksichtigt werden, falls über Extinktionsmessung ausgewertet wird
- falls $\epsilon_B = \epsilon_B' = 0$ ($\lambda = \lambda'$) über Extinktionsmessung: $E_\infty = 0$ (Ableitung über natürliche Einheiten)

$$\dot{E} = -I \cdot \varphi_1^A \cdot \epsilon_A \cdot E \frac{1 - e^{-E}}{E}$$

$$(A6) \int_1^2 \frac{dE}{1 - e^{-E}} = - \int_1^2 \frac{dE}{e^{-E} - 1} = -I \cdot \varphi_1^A \cdot \epsilon_A \int dt$$

$$= - \left(\frac{E}{-1} - \ln(e^{-E} - 1) \right) \Big|_1^2 = E^2 - E^1 + \ln \frac{e^{-E^2} - 1}{e^{-E^1} - 1}$$

$$\ln \frac{1 - e^{-E^2}}{1 - e^{-E^1}} = \ln \frac{e^{E^2} - 1}{e^{E^1} - 1} = -I \cdot \varphi_1^A \cdot \epsilon_A \int dt$$

umgerechnet auf dekadische Extinktion

$$\ln(10^{E^2} - 1) = \ln(10^{E^1} - 1) - 1000 \cdot I_0 \cdot \varphi_1^A \cdot 2,303 \cdot \epsilon_A \cdot \Delta t \quad (A8)$$

Anhang II

Nach Gl. (4) für $A \xrightarrow{h\nu} B$

$$\dot{a} = -I \cdot \epsilon_A' \cdot \varphi_1^A \cdot \frac{1 - 10^{-E'}}{E'} \cdot a(t)$$

oder allgemein

$$\dot{c} = I \cdot F \cdot \omega^* \cdot \phi_c^* \cdot c \quad (A9)$$

wobei

$$\dot{c} = \begin{pmatrix} \dot{a} \\ \dot{b} \\ \dot{c} \\ \vdots \\ \dot{n} \end{pmatrix}^* \quad \text{und} \quad c = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ \vdots \\ n \end{pmatrix} \quad \text{die Vektoren der Konzentrationen aller Reaktionspartner}$$

$$I \cdot F = 1000 \cdot 2,303 \cdot I_0 \cdot \frac{1 - 10^{-E'}}{2,303 \cdot E'} \quad (A10)$$

$\omega^* = \nu^T$ die transponierte Matrix der stöchiometrischen Koeffizienten

ϕ_c^* die Matrix der Reaktionskonstanten mit den Elementen

$\phi_{ki} = \epsilon_i' \varphi_k^i$, erhalten aus dem Matrixschema (s. Teil I)

ϵ_i' sind die Extinktionskoeffizienten der Reaktanden i bei der Bestrahlungswellenlänge λ'

φ_k^i die partiellen photochemischen Quantenausbeuten des k -ten Reaktionsteilschrittes für den i -ten Stoff, der die Photoreaktion einleitet.

* sowohl ω^* als auch ϕ_c^* sind normalerweise singuläre Matrizen, d. h. Innerhalb der DGL (A9) bestehen noch lineare Abhängigkeiten, diese werden über Massenerhaltung $\sum a_i = a_0$ und Zusammenhänge der Reaktionsschritte eliminiert.

Diese Reduktion kann über die Zeitgesetze direkt oder systematisch besser über das Matrixschema und die Reaktionslaufzahl

durchgeführt werden. Dadurch erhält man ω und ϕ_c als reguläre Matrizen. Die Reaktionslaufzahl für den k -ten Teilschritt ist

$$x_k = \frac{\Delta a_k}{\omega_{Ak}} = \frac{\Delta b_k}{\omega_{Bk}} = \dots \quad (A11)$$

dabei muß für den allgemeinen Zusammenhang nach l. c.

$$c - c_0 = \omega^* x^* \rightarrow c = c_0 + \omega^* x^* \quad (A12)$$

$$\dot{c} = \omega^* \cdot \dot{x}^* \quad (A13)$$

die transponierte stöchiometrische Koeffizientenmatrix eingesetzt werden. Es gilt nach l. c.

$$\dot{x}^* = I \cdot F \cdot \phi_c^* \cdot c \quad (A14)$$

Zunächst lineare Abhängigkeiten zwischen den Reaktionsschritten beseitigt:

$$\dot{x} = I \cdot F \cdot \phi_c' \cdot c \quad (A15)$$

dann lineare Zusammenhänge der Konzentrationen über $a_0 = \sum a_i$

$$\dot{x} = I \cdot F \cdot \phi_c' \cdot a_0 + I \cdot F \cdot \phi_c' \cdot \omega \cdot x = I \cdot F \cdot \dot{x}_0 + I \cdot F \cdot \phi_x \cdot x \quad (A16)$$

Da nach (A13) auch $\dot{a} = \omega \dot{x}$

$$\dot{a} = \omega \cdot \dot{x} = I \cdot F \cdot \omega \cdot \dot{x}_0 + I \cdot F \cdot \omega \cdot \phi_x \cdot x \quad (A17)$$

mit

$$a = a_0 + \omega \cdot x \quad \text{bzw.} \quad x = \omega^{-1} (a - a_0)$$

wird

$$\dot{a} = I \cdot F \cdot \omega \cdot \dot{x}_0 + I \cdot F \cdot \omega \cdot \phi_x \cdot \omega^{-1} (a - a_0) \quad (18)$$

Zur Zeit $t \rightarrow \infty$ wird $\dot{a}_\infty = 0$, somit

$$\begin{aligned} \dot{a} &= I \cdot F \cdot \omega \cdot \phi_x \cdot \omega^{-1} (a - a_\infty) \\ &= I \cdot F \cdot \omega \cdot \phi_c \cdot \omega \cdot \omega^{-1} (a - a_\infty) \\ &= I \cdot F \cdot \omega \cdot \phi_c (a - a_\infty) = I \cdot F \cdot \phi \cdot (a - a_\infty) \end{aligned}$$

wobei

$$\omega \cdot \omega^{-1} = \text{Einheitsmatrix}$$

$$\omega \cdot \phi_c = \phi$$

$$\phi_c \cdot \omega = \phi_x$$

(A19)

(A20a)

(A20b)

Nach Teil II (A15) gilt für die gemessenen Extinktionen zu jedem Zeitpunkt (dabei werden kleine q für die Zusammenhänge der Ex-

tinktionskoeffizienten verwendet, um sie von auf Quantenausbeuten bezogenen Größen zu unterscheiden)

$$E = q(a - a_\infty)$$

wobei E_0 und linear abhängige Konzentrationen eliminiert wurden. Nach Teil II (A8) gilt für die Reaktion

$$\dot{E} = I \cdot F \cdot Z(E - E_\infty)$$

und Gl. (II, A20) mit

$$Z = q \cdot \phi \cdot q^{-1} = \begin{pmatrix} Z_{11} & \dots & Z_{1r} \\ \vdots & & \vdots \\ Z_{r1} & \dots & Z_{rr} \end{pmatrix}$$

Tab. 1: Vergleich von thermischen und photochemischen Reaktionen

	thermisch	photochemisch	Eigenwerte
$A \rightarrow B$	$k = -k_1$	$\phi = (-\epsilon'_A \phi_1^A)$	$r_1 = -\epsilon'_A \phi_1^A$
$A \rightleftharpoons B$	$= -(k_1 + k_2)$	$= -(\epsilon'_A \phi_1^A + \epsilon'_B \phi_2^B)$	$r_1 = -(\epsilon'_A \phi_1^A + \epsilon'_B \phi_2^B)$
$A \rightarrow B \rightarrow C$	$= \begin{pmatrix} -k_1 & 0 \\ k_1 & -k_2 \end{pmatrix}$	$= \begin{pmatrix} -\epsilon'_A \phi_1^A & 0 \\ \epsilon'_A \phi_1^A & -\epsilon'_B \phi_2^B \end{pmatrix}$	$r_1 = -\epsilon'_A \phi_1^A$ $r_2 = -\epsilon'_B \phi_2^B$
$A \rightleftharpoons B \rightarrow C$	$= \begin{pmatrix} -k_1 & k_2 \\ k_1 & -(k_2 + k_3) \end{pmatrix}$	$= \begin{pmatrix} -\epsilon'_A \phi_1^A & \epsilon'_B \phi_2^B \\ \epsilon'_A \phi_1^A & -\epsilon'_B (\phi_2^B + \phi_3^B) \end{pmatrix}$	
$A \rightarrow B \rightleftharpoons C$	$= \begin{pmatrix} -k_1 & 0 \\ k_1 - k_3 & -(k_2 + k_3) \end{pmatrix}$	$= \begin{pmatrix} -\epsilon'_A \phi_1^A & 0 \\ (\epsilon'_A \phi_1^A - \epsilon'_C \phi_3^C) & -(\epsilon'_B \phi_2^B + \epsilon'_C \phi_3^C) \end{pmatrix}$	$r_1 = \epsilon'_A \phi_1^A$ $r_2 = \epsilon'_B \phi_2^B + \epsilon'_C \phi_3^C$
$A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$	$= \begin{pmatrix} -(k_1 + k_3) & k_2 \\ k_1 & -k_2 \end{pmatrix}$	$= \begin{pmatrix} -\epsilon'_A (\phi_1^A + \phi_3^A) & \epsilon'_B \phi_2^B \\ \epsilon'_A \phi_1^A & -\epsilon'_B \phi_2^B \end{pmatrix}$	

Anhang III

Nach Lambert-Beer

$$E_\lambda = d(\epsilon_{\lambda A} \cdot a + \epsilon_{\lambda B} \cdot b + \epsilon_{\lambda C} \cdot c) = E_{\lambda 0} + d(\epsilon_B - \epsilon_A) \cdot b + d(\epsilon_C - \epsilon_A) \cdot c \quad (A25)$$

$$E_{\lambda 0} = d \cdot \epsilon_{\lambda A} \cdot a_0 \quad (A26)$$

Dreieck in Abb. 1 ist Vektorraum der Vektoren \vec{u} , \vec{v}_1 , \vec{v}_2 , aus denen bei bekannten $\epsilon_{\lambda A}$, $\epsilon_{\lambda B}$, $\epsilon_{\lambda C}$ über die Ecken des Dreiecks

$$\vec{E}_0 = \vec{\epsilon}_A \cdot a_0, \quad \vec{E}_B = \vec{\epsilon}_B \cdot a_0, \quad \vec{E}_C = \vec{\epsilon}_C \cdot a_0 \quad (A27)$$

berechnet werden können, wobei $\vec{\epsilon}_A$, $\vec{\epsilon}_B$, $\vec{\epsilon}_C$ die Resultierenden der entsprechenden Vektoren der Extinktionskoeffizienten für zwei Wellenlängen sind.

$$\begin{aligned} \vec{u} &= \vec{E}_0 - \vec{E} = \vec{v}_1 + \vec{v}_2 \\ &= \vec{\epsilon}_A \cdot a_0 - (\vec{\epsilon}_A \cdot a_0 + (\vec{\epsilon}_B - \vec{\epsilon}_A) \cdot b + (\vec{\epsilon}_C - \vec{\epsilon}_A) \cdot c) \end{aligned}$$

$$\vec{u} = -[(\vec{\epsilon}_B - \vec{\epsilon}_A) \cdot b + (\vec{\epsilon}_C - \vec{\epsilon}_A) \cdot c] \quad (A28)$$

Außerdem gilt

$$\overline{AB} = |\vec{E}_B| - |\vec{E}_0| = |(\vec{\epsilon}_B - \vec{\epsilon}_A)| \cdot a_0$$

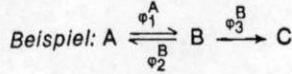
$$\overline{AC} = |\vec{E}_C| - |\vec{E}_0| = |(\vec{\epsilon}_C - \vec{\epsilon}_A)| \cdot a_0$$

und

$$\frac{|\vec{v}_1|}{\overline{AB}} = \frac{|\vec{\epsilon}_B - \vec{\epsilon}_A| \cdot b}{|\vec{\epsilon}_B - \vec{\epsilon}_A| \cdot a_0} \quad \text{und} \quad \frac{|\vec{v}_2|}{\overline{AC}} = \frac{|\vec{\epsilon}_C - \vec{\epsilon}_A| \cdot c}{|\vec{\epsilon}_C - \vec{\epsilon}_A| \cdot a_0} \quad (A29)$$

Da a_0 bekannt ist, können a , b , c für jeden Reaktionszeitpunkt berechnet werden.

Beispiele zu All



	A	B	C	\dot{x}
x_1^*	-1	1	0	$\varepsilon'_A \varphi_1^A \cdot a$
x_2^*	1	-1	0	$\varepsilon'_B \varphi_2^B \cdot b$
x_3^*	0	-1	1	$\varepsilon'_B \varphi_3^B \cdot b$

Reduktion der
Reaktionsschritte

$$x_1 = x_1^* - x_2^*$$

$$x_2 = x_3^*$$

	A	B	C	\dot{x}
x_1	-1	1	0	$\varepsilon'_A \varphi_1^A a - \varepsilon'_B \varphi_2^B \cdot b$
x_2	0	-1	1	$\varepsilon'_B \varphi_3^B \cdot b$

$$v' = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} \quad \omega' = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 1 & -1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

und

$$\phi'_c = \begin{pmatrix} \varepsilon'_A \varphi_1^A & -\varepsilon'_B \varphi_2^B & 0 \\ 0 & \varepsilon'_B \varphi_3^B & 0 \end{pmatrix}$$

Reduktion der
Konzentrationen
(c eliminiert)

	A	B	\dot{x}
x_1	-1	1	$\varepsilon'_A \varphi_1^A a - \varepsilon'_B \varphi_2^B \cdot b$
x_2	0	-1	$\varepsilon'_B \varphi_3^B \cdot b$

$$v = \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \omega = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\phi_c = \begin{pmatrix} \varepsilon'_A \varphi_1^A & -\varepsilon'_B \varphi_2^B \\ 0 & \varepsilon'_B \varphi_3^B \end{pmatrix}$$

nach (A20a)

$$\phi = \omega \cdot \phi_c = \begin{pmatrix} -\varepsilon'_A \varphi_1^A & \varepsilon'_B \varphi_2^B \\ \varepsilon'_A \varphi_1^A & -\varepsilon'_B (\varphi_2^B + \varphi_3^B) \end{pmatrix}$$

$$c = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}^* \quad x^* = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}^*$$

$$v^* = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} \quad \omega^* = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\phi_c^* = \begin{pmatrix} \varepsilon'_A \varphi_1^A & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon'_B \varphi_2^B & 0 \\ 0 & \varepsilon'_B \varphi_3^B & 0 \end{pmatrix}$$

$$\phi^* = \omega^* \cdot \phi_c^* = \begin{pmatrix} -\varepsilon'_A \varphi_1^A & \varepsilon'_B \varphi_2^B & 0 \\ \varepsilon'_A \varphi_1^A & -\varepsilon'_B (\varphi_2^B + \varphi_3^B) & 0 \\ 0 & \varepsilon'_B \varphi_3^B & 0 \end{pmatrix}$$

gibt

$$\begin{pmatrix} \dot{a} \\ \dot{b} \\ \dot{c} \end{pmatrix}^* = \dot{c} = I \cdot F \cdot \omega^* \cdot \phi_c^* \cdot \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}^*$$

$$\dot{a} = I \cdot F \cdot (-\varepsilon'_A \varphi_1^A \cdot a + \varepsilon'_B \varphi_2^B \cdot b)$$

$$\dot{b} = I \cdot F \cdot (\varepsilon'_A \varphi_1^A \cdot a - \varepsilon'_B (\varphi_2^B + \varphi_3^B) \cdot b)$$

$$\dot{c} = I \cdot F \cdot \varepsilon'_B \varphi_3^B \cdot b$$

$$\dot{a} = I \cdot F \cdot \begin{pmatrix} -\varepsilon'_A \varphi_1^A & \varepsilon'_B \varphi_2^B \\ \varepsilon'_A \varphi_1^A & -\varepsilon'_B (\varphi_2^B + \varphi_3^B) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

oder

$$\dot{a}' = I \cdot F \cdot \begin{pmatrix} -(\varepsilon'_A \varphi_1^A + \varepsilon'_B \varphi_2^B) & -\varepsilon'_B \varphi_2^B \\ -\varepsilon'_B \varphi_3^B & -\varepsilon'_B \varphi_3^B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ c \end{pmatrix} + I \cdot F \cdot a_0 \begin{pmatrix} \varepsilon'_B \varphi_2^B \\ \varepsilon'_B \varphi_3^B \end{pmatrix}$$

mit q nach Teil II, Gl. (A15) ergibt sich

$$q \cdot \phi = \begin{pmatrix} \varepsilon'_A \varphi_1^A (\varepsilon_{1B} - \varepsilon_{1A}) & \varepsilon'_B [\varphi_2^B (\varepsilon_{1A} - \varepsilon_{1B}) - \varphi_3^B (\varepsilon_{1B} - \varepsilon_{1C})] \\ \varepsilon'_A \varphi_1^A (\varepsilon_{2B} - \varepsilon_{2A}) & \varepsilon'_B [\varphi_2^B (\varepsilon_{2A} - \varepsilon_{2B}) - \varphi_3^B (\varepsilon_{2B} - \varepsilon_{2C})] \end{pmatrix}$$

und

$$\text{Spur} = Z_{11} + Z_{22} = -(\varepsilon'_A \varphi_1^A + \varepsilon'_B (\varphi_2^B + \varphi_3^B))$$

$$\text{Determinante} = Z_{11} \cdot Z_{22} - Z_{12} Z_{21} = \varepsilon'_A \varphi_1^A \cdot \varepsilon'_B \varphi_3^B$$

aus denen die Eigenwerte $r_{1,2}$ in diesem Mechanismus nicht einfach dargestellt werden können.