

PHOTOCHEMIE

VON
HERBERT STAUDE

Professor für physikalische Chemie an der Universität Frankfurt/M.



BIBLIOGRAPHISCHES INSTITUT · MANNHEIM

INHALTSVERZEICHNIS

I. Einleitung

1. Abgrenzung des Gebietes der Photochemie	9
2. Beziehung zwischen Licht und Chemie	11
3. Geschichtlicher Überblick	11
4. Bedeutung der Photochemie	13

II. Die photochemischen Grundgesetze

1. Das Grotthus-Drapersche Absorptionsgesetz	15
2. Das Bunsen-Roscoesche Gesetz	16
3. Das Stark-Einsteinsche photochemische Äquivalentgesetz	17
4. Lambert-Beersches Gesetz	26
a) Allgemeine Beziehungen	26
b) Das Lambertsche Gesetz	27
c) Das Beersche Gesetz	29

III. Aufbau und Deutung der Molekülspektren

1. Empirische Ergebnisse	31
a) Allgemeines	31
b) Grobstruktur der Spektren im Sichtbaren und im UV	33
c) Feinstruktur der Banden im Sichtbaren und im UV	37
d) Spektren im Ultrarot	40
e) Intensitätsverteilung	41
2. Systematik der Molekülzustände	42
3. Molekülmodelle und Termberechnung	47
a) Schwingungszustände	47
α) Der harmonische Oszillator	47
β) Der anharmonische Oszillator	52
b) Rotationszustände	55
α) Der starre Rotator	55
β) Der unstarre Rotator	59
c) Rotations-Schwingungszustände	60
α) Der schwingende Rotator	60

β) Der symmetrische Kreisel	62
d) Der Raman-Effekt	65
4. Vergleich mit der Erfahrung	66
5. Elektronenzustände und Elektronenübergänge	69
a) Allgemeines	69
b) Schwingungsstruktur der Elektronenbanden	71
α) Allgemeine Beziehungen	71
β) Anregung einzelner Bandenzüge in Emission (Resonanzspektrum)	73
c) Rotationsstruktur der Elektronenbanden	73
d) Kanten, Abschattierung	75
e) Kopplung von Rotation und Elektronenbewegung	77
f) Entkopplungserscheinung, Λ -Verdopplung	79
6. Symmetrieeigenschaften der Elektroneneigenfunktionen	80
a) Positive und negative Rotationsterme	80
b) Gerade und ungerade Terme	81
c) Symmetrische und antisymmetrische Terme	81
7. Intensitätsverhältnisse	83
a) Verteilung der Molekeln auf die Ausgangszustände	83
b) Die Übergangswahrscheinlichkeit	86
c) Intensitätsverteilung im Bandensystem	91
d) Intensitätswechsel (Einfluß des Kernspins)	93
e) Isotopie-Effekt	94
8. Die Potentialkurven	94
a) Die Dissoziation	94
b) Das Franck-Condon-Prinzip	99
c) Die Prädissoziation	105
IV. Lichtabsorption und Primärprozeß bei einigen photochemisch wichtigen Stoffen	112
V. Das Verhalten der Gebilde des Primärprozesses (Atome, angeregte Atome, angeregte Moleküle, Radikale)	
1. Im gasförmigen Zustand	121
a) Der Druckeinfluß	121
b) Photochemische Sensibilisierung	123
c) Das Prinzip von Franck und Cario	124
2. Verhalten angeregter Gebilde in flüssiger Phase	127
3. Reaktionen mit Atomen	128

VI. Ausgewählte Beispiele photochemischer Reaktionen

1. Allgemeine Bemerkungen	130
2. Reaktionen im Gaszustand	133
a) Die Zersetzung von H ₂ und HBr	133
b) Die Bildung von HBr	134
c) Die Bildung von HCl	137
d) Aliphatische Aldehyde	140
3. Reaktionen in flüssigem Zustand	142
a) Allgemeines; Prinzip von Franck und Rabinowitsch	142
b) Beispiele	143
4. Heterogene Reaktionen	145
a) Der photographische Prozeß	145
b) Die Assimilation	147
Nachwort	155
Verzeichnis der Abbildungen	156
Sachregister	157