

Aufenthaltes in Gent in Belgien bewohnte ich elegante Junggesellenzimmer in der Hauptstrasse. Mein Arbeitszimmer aber lag nach einer engen Seitengasse und hatte während des Tages kein Licht. Für den Chemiker, der die Tagesstunden im Laboratorium verbringt, war dies kein Nachteil. Da sass ich und schrieb an meinem Lehrbuch; aber es ging nicht recht; mein Geist war bei anderen Dingen. Ich drehte den Stuhl nach dem Kamin und versank in Halbschlaf. Wieder gaukelten die Atome vor meinen Augen. Kleinere Gruppen hielten sich diesmal bescheiden im Hintergrund. Mein geistiges Auge, durch wiederholte Gesichte ähnlicher Art geschärft, unterschied jetzt grössere Gebilde von mannigfacher Gestaltung. Lange Reihen, vielfach dichter zusammengefügt; alles in Bewegung, schlangenartig sich win-

dend und drehend. Und siehe, was war das? Eine der Schlangen erfasste den eigenen Schwanz und höhnisch wirbelte das Gebilde vor meinen Augen. Wie durch einen Blitzstrahl erwachte ich; auch diesmal verbrachte ich den Rest der Nacht um die Konsequenzen der Hypothese auszuarbeiten."

[89] Vgl. [86], S. 1308.

[90] K. Kibkalt: Max von Pettenkofer, Gedächtnisrede zur Feier seines 125. Geburtstages gehalten in der öffentlichen Sitzung der Bayerischen Akademie der Wissenschaften am 19. Januar 1944. Verlag der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, München 1944.

[91] Vgl. [86], S. 1304.

[92] Vgl. [22], S. 28.

## Kriterien für Wirkungsgrad, Stabilität und Kapazität abiotischer photochemischer Solarenergiespeicher<sup>[\*\*]</sup>

Von Hans-Dieter Scharf, Jörg Fleischhauer, Hans Leismann, Ingrid Ressler, Wolfgang Schleker und Robert Weitz<sup>[\*]</sup>

Die Anwendung einfacher photochemischer Reaktionen zur Speicherung von Solarenergie in Form chemischer Energie metastabiler Produkte ist vielfach in Erwägung gezogen worden, um beispielsweise „einfache Thermosolartechniken“ zu ergänzen und weiterzuentwickeln. Die bisher vorgeschlagenen Kriterien für die Eignungsprüfung eines abiotischen photochemischen Systems sind jedoch im wesentlichen qualitativer Art, so daß ein Vergleich der Systeme untereinander nicht hinreichend genau möglich ist. In diesem Beitrag wird gezeigt, wie eine zweckdienliche Relativierung auf der Basis von zeitunabhängigen Meßgrößen gelingt und aus der Sicht der Photochemie eine vergleichende Beurteilung bekannter Reaktionen möglich wird. Hier werden beispielhaft folgende typische Reaktionen verglichen: die [2 + 2]-Photocycloadditionen von Norbornadien, 2,3-Norbornadiendicarbonsäure-dimethylester und Dicyclopentadienon, die Photoisomerisierung von *trans*- zu *cis*-Diacetylundigo, die Photodissoziation von Nitrosylchlorid sowie photokatalytische Redoxreaktionen. Mengenbedarf und Speicherleistung sind bei *trans*-Diacetylundigo bei weitem am günstigsten. Nachteilig ist bei letzterem jedoch vor allem, daß die energiereiche *cis*-Form nach kurzer Zeit bei höherer Temperatur rückisomerisiert.

### 1. Einleitung

Die Nutzung der Sonnenenergie für wirtschaftliche Zwecke entwickelt sich zu einem der vorrangigen Ziele der Forschung aller Industrienationen. Untersucht wird vor allem die Umwandlung der Strahlungsenergie der Sonne in

1. Niedertemperatur-Brauchwärme (Thermosolartechnik),
2. mechanische Energie (thermomechanische Sonnenkraftwerke),
3. elektrische Energie (Solarzellentechnik, photovoltaische Prozesse etc.),
4. chemische Energie (Produktion von „Brennstoff“).

Die Methoden zu den Punkten 1 und 2 sowie die Solarzellentechnik sind bereits zur Technologiereife entwickelt, doch wird ihre Anwendung aus den folgenden Gründen erschwert: a) Die Sonneneinstrahlung hat nur eine geringe Energiedichte<sup>[1]</sup>, d. h. Kollektorsysteme erfordern viel Platz

und sind teuer, b) das Energieangebot ist zeitlich unregelmäßig, c) Standorte mit hoher Sonneneinstrahlung liegen oft geographisch ungünstig.

Um die Sonnenenergie unabhängig von Zeit und Ort nutzen zu können, ist es notwendig, mit dem Sonnenlicht „Brennstoff“ (freie chemische Energie) zu erzeugen. Weltweit werden zur Zeit die Grundlagen der folgenden Teilgebiete erforscht:

- 4.1. Thermochemische Spaltung von H<sub>2</sub>O<sup>[2]</sup>, NH<sub>3</sub><sup>[3]</sup>, SO<sub>3</sub><sup>[4]</sup> bei hohen Temperaturen (> 500 °C)
- 4.2. Modellsysteme zur Photosynthese<sup>[5-7]</sup> (künstliche Membranen<sup>[8]</sup>, Micellen<sup>[9]</sup>, organisierte Systeme aus monomolekularen Schichten<sup>[10]</sup>)
- 4.3. Photoelektrochemie an Halbleiterelektroden<sup>[11]</sup> (Erzeugung von elektrischer und/oder chemischer Energie)
- 4.4. Photogalvanische Zellen<sup>[12]</sup>
- 4.5. Photochemische Redoxsysteme (z. B. Wasserphotolyse<sup>[13]</sup>)
- 4.6. Photochemische unimolekulare Solarenergiespeicherung in energiereichen anorganischen oder organischen Molekülen.

Einen Überblick zu den Punkten 4 vermitteln drei neuere Studien<sup>[14-16]</sup>.

[\*] Prof. Dr. H.-D. Scharf, Prof. Dr. J. Fleischhauer, Dr. H. Leismann, Dipl.-Chem. I. Ressler, Dipl.-Chem. W. Schleker, Dipl.-Chem. R. Weitz  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

[\*\*] Auszugsweise vorgetragen auf der Tagung der GDCh-Fachgruppe „Photochemie“ in Mülheim/Ruhr am 23. November 1978 unter dem Titel „Solarenergienutzung – eine Herausforderung an die Photochemie?“

Aus allen Unterlagen wird ersichtlich, daß die abiotische Umwandlung von Sonnenenergie in eine für den Menschen brauchbare Energieform auf Schwierigkeiten stößt. Vor allem fehlt es an geeigneten Speicherverfahren zur Überbrückung der Zeit, in der die Sonne nicht oder nur selten scheint.

Das bisher einzige Beispiel für die Langzeitspeicherung der Sonnenenergie liefert die Natur mit der Photosynthese. Wenn man davon absieht, daß grüne Pflanzen die fossilen Energieträger gebildet haben und auch verzehrt werden können, sind sie allerdings kein idealer Energiespeicher für den Menschen, denn ihr Anbau erfordert große Mengen Wasser und Dünger und ist sehr arbeitsintensiv.

Da die Effizienz der Sonnenenergiespeicherung bei der Photosynthese ca. 6–8%<sup>[17,18]</sup> beträgt, nach thermodynamischen Berechnungen aber 15–20%<sup>[17,19]</sup> photochemisch speicherbar sind, sucht der Chemiker nach synthetischen Verbindungen, die durch Absorption der Sonnenstrahlung energiereiche Produkte bilden, deren Energieinhalt später unter Rückgewinnung der Ausgangsverbindungen abrufbar ist.

Als Vorteil gegenüber der Speicherung von Solarenergie in der Molekularbewegung in kondensierten Phasen sowie in Phasenumwandlungsenthalpien („einfache Thermosolar-techniken“) wird der Wegfall aufwendiger Isolierungen, die „Ernte“ und Rückgewinnung von gespeicherter Energie auch im Winter und bei diffusem Licht sowie die Tatsache angesehen, daß die auf diese Weise pro Gramm Substanz speicherbare Energie zwei- bis fünfmal so hoch sein kann wie die Wärme, die in einem Gramm Wasser beim Erhitzen von 20 auf 70 °C gespeichert wird ( $\approx 209$  J). Dies wäre besonders für die Produktion von Niedertemperatur-Brauchwärme von Vorteil.

Es sind viele photochemische Systeme (Teilgebiete 4.5. und 4.6.) vorgeschlagen worden<sup>[20–30]</sup>, die diesen Zweck erfüllen können, doch wurden bei ihnen bisher die Effizienz der Energiespeicherung, der Mengenbedarf und die Stabilität der Systeme nicht konsequent und quantitativ miteinander verglichen. Das ist aber wünschenswert, um die zum Teil sehr optimistisch dargestellten empirischen Befunde zu relativieren und bereits bekannte und auch neue Systeme fundiert vergleichen zu können.

Deshalb sollen hier für photochemische Speichersysteme der Teilgebiete 4.5. und 4.6. Vergleichskriterien auf der Basis von Quantenausbeuten, Reaktionsenthalpien, Absorptionsspektren und Ausmaß an Nebenreaktionen aufgestellt und angewendet werden, soweit die benötigten Meßdaten verfügbar sind.

## 2. Prinzip photochemischer Speichersysteme in homogener Phase

Ausgehend von einer Verbindung A ist zur Speicherung von Photonenenergie in Form der chemischen Energie eines Produktes B ein Lichtabsorber erforderlich, dessen Termschema in Abbildung 1 vereinfacht dargestellt ist. Dieser Lichtabsorber kann entweder die Verbindung A selber oder ein Sensibilisator (Sens) oder ein Photokatalysator (Cat) sein.

Nach diesem Termschema lassen sich die meisten in der Literatur vorgeschlagenen thermoreversiblen Photoreaktionen

nen<sup>[20–30]</sup> auf drei einfache Reaktionstypen zurückführen (Abb. 2).

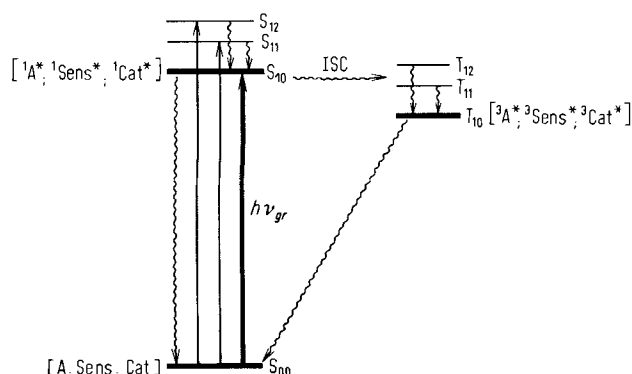


Abb. 1. Photophysikalische Aktivierungs- und Desaktivierungsprozesse der Lichtabsorber (alternativ A, Sens oder Cat). A = Ausgangsverbindung, Sens = Sensibilisator, Cat = Photokatalysator,  $S_{00}$  = Singulettgrundzustand von A oder Sens oder Cat,  $S_{10}$  = erster angeregter Singulettzustand ( $^1A^*$ ,  $^1\text{Sens}^*$ ,  $^1\text{Cat}^*$ ),  $S_{11}$ ,  $S_{12}$  = höhere Schwingungszustände von  $S_1$ ,  $T_{10}$  = erster angeregter Triplettzustand ( $^3A^*$ ,  $^3\text{Sens}^*$ ,  $^3\text{Cat}^*$ ),  $T_{11}$ ,  $T_{12}$  = höhere Schwingungszustände von  $T_1$ , ISC = Spinsystemwechsel („Inter-System Crossing“),  $h\nu_{gr}$  = Energie eines Photons, das zur Anregung von A oder Sens oder Cat aus  $S_{00}$  in  $S_{10}$  führt (Grenzenergie).  $\rightarrow$  = optische Übergänge,  $\rightsquigarrow$  = strahlungslose Übergänge.

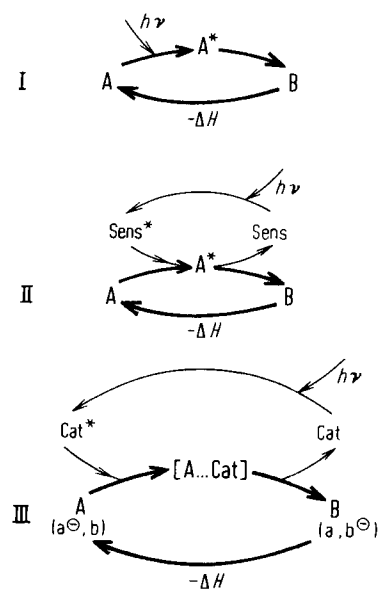


Abb. 2. Vereinfachte Schemata thermoreversibler Photoreaktionen (Typ I, II und III). B = energiereiches Photoprodukt im Grundzustand,  $A^*$  = angeregter Singulett- oder Triplettzustand der Ausgangsverbindung A,  $\text{Sens}^*$  bzw.  $\text{Cat}^*$  = singulett- oder triplettangeregter Sensibilisator bzw. Photokatalysator,  $(a^\ominus, b)$  bzw.  $(a, b^\ominus)$  = A bzw. B als Redoxpaare,  $[A \dots \text{Cat}]$  = Elektronenübertragungskomplex,  $\Delta H$  = Enthalpieunterschied der Grundzustände von B und A.

In den Fällen I und II wird die Ausgangsverbindung A durch ein Photon oder durch  $\text{Sens}^*$  in einen angeregten Zustand  $A^*$  überführt und reagiert dann zur energiereicheren Verbindung B. Im Fall III sind A und B komplementäre Redoxpaare. Das Redoxpaar A ( $a^\ominus, b$ ) reagiert mit dem angeregten Photokatalysator ( $\text{Cat}^*$ ) über einen Elektronenübertragungskomplex zum Redoxpaar B ( $a, b^\ominus$ ). In allen drei Fällen soll sich der „Brennstoff“ B bei Bedarf unter Energiegewinnung wieder in A umwandeln.

### 3. Wirkungsgrad abiotischer photochemischer Solar-energiespeicher

Abbildung 3 zeigt die spektrale Energieverteilung der Sonnenstrahlung<sup>[31]</sup> für mehrere Einfallswinkel. Für die photochemische Energiespeicherung steht im Gegensatz zur rein thermischen nur der Wellenlängenbereich b) bis etwa 700 nm zur Verfügung; dies ist die maximale Grenzwellenlänge bisher bekannter photochemischer Reaktionen.

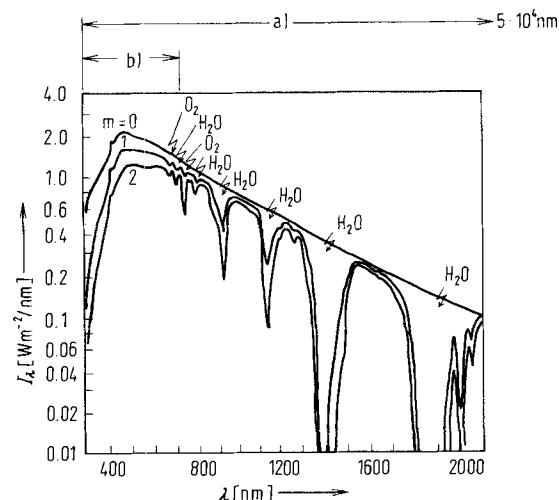


Abb. 3. Sonnenspektrum [31] für mehrere Einfallswinkel  $\delta$  zur Erdoberfläche.  $m=0$ : Sonneneinstrahlung außerhalb der Atmosphäre (AM0-Spektrum), terrestrische Sonnenspektren:  $m=1 \triangleq \delta=0^\circ$  (AM1-Spektrum),  $m=2 \triangleq \delta=60^\circ$  (AM2-Spektrum). a) = thermisch nutzbarer Bereich des Sonnenspektrums [29], b) = photochemisch nutzbarer Bereich des Sonnenspektrums.  $I_\lambda$  = Strahlungsleistung pro Fläche und Wellenlängenintervall bei der Wellenlänge  $\lambda$ .

Dieser Bereich umfaßt nur etwa 50%<sup>[29]</sup> der eingestrahnten Energie. Zur quantitativen Beurteilung der Effizienz von Photoreaktionen dient der Wirkungsgrad  $\eta_w$ , der wie folgt definiert werden kann:

$$\eta_w = \frac{n \cdot \Delta \bar{H}}{I_B \cdot F \int_0^\infty I_\lambda d\lambda} \quad (1)$$

Dabei bedeutet  $n$  die Menge an B (in mol), die bei der Photoreaktion  $A \rightarrow B$  in der Bestrahlungszeit  $t_B$  entsteht,  $\Delta \bar{H}$  ist die Differenz der molaren Standardenthalpien für die Grundzustände von A und B ( $\Delta \bar{H} = \bar{H}_B - \bar{H}_A$ )<sup>[32]</sup>,  $I_\lambda$  ist die in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit pro Wellenlängeneinheit auftreffende Sonnenenergie bei der Wellenlänge  $\lambda$  (vgl. Abb. 3), und  $F$  ist die Auffangfläche der Reaktionszelle. Somit ist  $\eta_w$  das Verhältnis von gespeicherter Enthalpie zur eingestrahnten Energie. Aufbauend auf Arbeiten von Porter und Archer<sup>[33,34]</sup> sowie Bolton<sup>[35]</sup>, die unter Berücksichtigung älterer Befunde<sup>[36,39]</sup> die Effizienz photochemischer Systeme formuliert haben, läßt sich der Wirkungsgrad  $\eta_w$  [Gl. (1)] unter bestimmten Annahmen (z. B. nicht ortsabhängige Konzentrationen in der Zelle, was durch Rühren immer erreicht werden kann, und nahezu zeitunabhängige Konzentrationen, d. h. kurze Bestrahlungszeiten) als Produkt aus vier Faktoren darstellen (siehe Abschnitt 11):

$$\eta_w = \eta_E \cdot \phi_B^A \cdot \eta_a \cdot \eta_{abs} \quad (2)$$

Diese Faktoren werden in den nächsten Abschnitten besprochen.

#### 3.1. Energieumwandlungsfaktor $\eta_E$ und Quantenausbeute $\phi_B^A$

Der Energieumwandlungsfaktor  $\eta_E$  ist das Verhältnis der gespeicherten molaren Enthalpie ( $\Delta \bar{H}$ ) zur Energie eines mols Photonen der Grenzwellenlänge  $\lambda_{gr}$ :

$$\eta_E = \frac{\Delta \bar{H}}{h \cdot c \cdot N_A / \lambda_{gr}} \leq 1 \quad (3)$$

$h$  ist das Plancksche Wirkungsquantum,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $N_A$  die Avogadro-Konstante und  $\lambda_{gr}$  die zum 0-0-Übergang von A oder Sens oder Cat gehörende Wellenlänge (Grenzwellenlänge, vgl. Abb. 1). Der zweite Faktor in Gleichung (2),  $\phi_B^A$ , ist die Quantenausbeute<sup>[40]</sup> der Photoreaktion.  $\phi_B^A$  enthält bei sensibilisierten Prozessen den Effizienzfaktor der Energieübertragung<sup>[41]</sup>. Es wird angenommen, daß  $\phi_B^A$  von der Wellenlänge  $\lambda$  für  $\lambda \leq \lambda_{gr}$  unabhängig ist.  $\phi_B^A \cdot \eta_E$  entspricht dem von Calvert formulierten „Q-Faktor“<sup>[42]</sup>.

#### 3.2. Nutzbarer Bruchteil $\eta_a$ der einfallenden Energie

In Gleichung (2) ist  $\eta_a$  der von Archer<sup>[34]</sup> für einen idealen Konverter (d. h.: vollständige Absorption) näher untersuchte Faktor, der von ihr als „available energy“<sup>[34]</sup> und von Flynn und Trivich als „useful energy“<sup>[36]</sup> bezeichnet wird:

$$\eta_a = \frac{\int_0^{\lambda_{gr}} I_\lambda \cdot (\lambda / \lambda_{gr}) \cdot d\lambda}{\int_0^\infty I_\lambda d\lambda} < 1 \quad (4)$$

Dieser Faktor ist gleich dem Verhältnis der Energie eines mols Photonen (=1 Einstein) der Grenzwellenlänge  $\lambda_{gr}$ , multipliziert mit der Menge der Photonen (in Einstein), die im Bereich  $\lambda \leq \lambda_{gr}$  zur Verfügung stehen, zur gesamten eingestrahnten Sonnenenergie (vgl. Abb. 3). Das Produkt  $\eta_E \cdot \phi_B^A \cdot \eta_a$  wurde von Porter und Archer<sup>[33,34]</sup> als Maß der Effizienz der Sonnenenergiespeicherung benutzt.

Zur Verdeutlichung des Faktors  $\eta_a$  ist in den Abbildungen 4a–4d für vier exemplarische Grenzwellenlängen  $\lambda_{gr}$  die jeweils ausgenutzte Energie (dunkle Fläche) der „vergeudeten“ Energie (schraffierte + karierte Fläche) gegenübergestellt. Die Photonen, deren Energie durch die schraffierte Fläche dargestellt ist, werden nicht absorbiert. Die als karierte Fläche gezeichnete Energie geht verloren, weil das angeregte Molekül in den  $S_{10}$ -Zustand relaxiert (vgl. Abb. 1). Man erkennt, daß  $\eta_a$  (dunkle Fläche/Gesamtfläche) stets kleiner 1 ist und bei 1500 nm (vgl. Abb. 4c und 5) den größten Wert besitzt.

Dies erklärt sich dadurch, daß von kleinen  $\lambda_{gr}$  zu größeren  $\lambda_{gr}$  die Zahl der unterhalb  $\lambda_{gr}$  eingestrahnten Photonen zunimmt, die zu  $\lambda_{gr}$  gehörende Grenzenergie  $\epsilon_{gr}$  jedoch abnimmt. Bis zur Wellenlänge  $\lambda_{gr}^{max}$  ist der erste Faktor größer als der zweite. Bei  $\lambda_{gr} > 1500$  nm wird die Zunahme der eingestrahnten Photonen jedoch von der Abnahme der Grenzenergie  $\epsilon_{gr}$  überholt, und  $\eta_a$  nimmt wieder ab. Photochemische Reaktionen mit signifikantem  $\Delta \bar{H}$ -Unterschied zwischen den Reaktionspartnern oberhalb 700 nm sind bisher nicht bekannt, d. h. der in Abbildung 5 bei 700 nm angegebene  $\eta_a$ -Wert ist noch nicht überschritten worden.

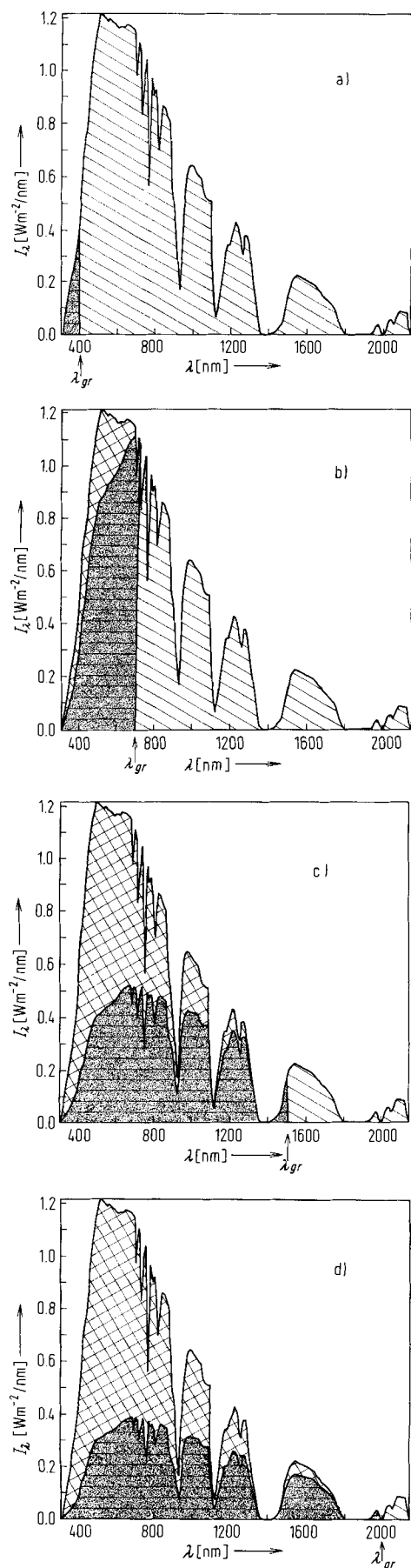


Abb. 4. Ausnutzbare Energie (▨), nicht absorbierte Energie (▤) und durch Relaxation in den  $S_{10}$ -Zustand „verlorene“ Energie (▧) des Sonnenspektrums AM2 bei vier exemplarischen Grenzwellenlängen [a)  $\lambda_{gr} = 400$ , b) 700, c) 1500, d) 2000 nm]. Die dunkle Fläche wird von der Kurve  $I_A \cdot \lambda / \lambda_{gr}$  begrenzt [vgl. Gl. (4)]. Definition der Parameter siehe Abb. 3.

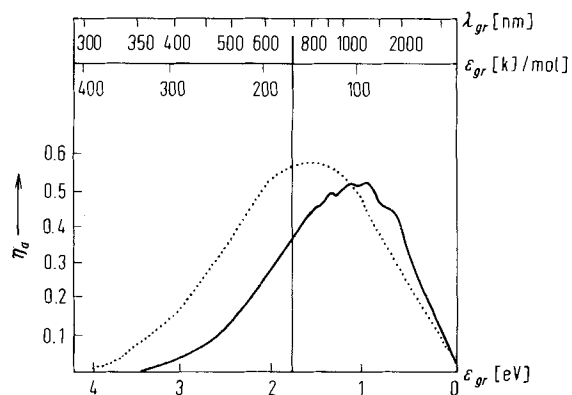


Abb. 5. Nutzbarer Bruchteil  $\eta_d$  der Sonneneinstrahlung AM2 [31] (—) und der diffusen Komponente des Tageslichtes [34] (···) als Funktion der zur Wellenlänge  $\lambda_{gr}$  gehörenden Grenzeenergie  $\epsilon_{gr}$ . 700 nm ist die maximale Grenzwellenlänge der bisher bekannten photochemischen Reaktionen. – Hier kommt nicht zum Ausdruck, daß die Intensität des diffusen Tageslichtes nur ca. 1% der Intensität der direkten Sonnenstrahlung beträgt.

### 3.3. Absorptionsausbeute $\eta_{abs}$

$\eta_{abs}$  [vgl. Gl. (2)] ist der Anteil der angebotenen Photonen der Wellenlänge  $\lambda \leq \lambda_{gr}$ , der durch A (oder Sens oder Cat) absorbiert wird.

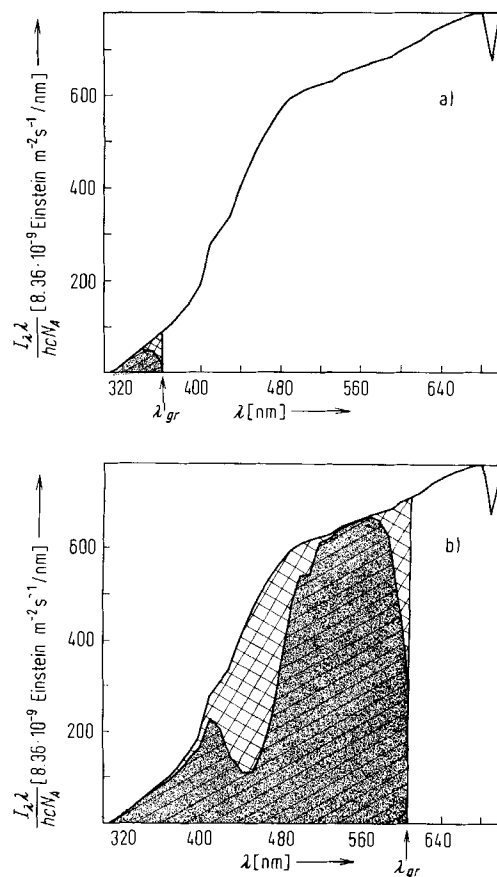


Abb. 6. a) Von Norbornadien (1a)/Acetophenon ( $\lambda_{gr} = 366$  nm) und b) von *trans*-Diacetyldiindigo (5a) ( $\lambda_{gr} = 610$  nm) bei einer Maximalextinktion von 3 zwischen  $\lambda = 300$  nm und  $\lambda_{gr}$  absorbierte Photonen (▨) und insgesamt von der Sonneneinstrahlung AM2 in diesem Wellenlängenbereich angebotene Photonen (▤). Die dunkle Fläche wird von der Kurve  $\frac{I_A \cdot \lambda}{h \cdot c \cdot N_A} (1 - 10^{-E_A})$  begrenzt [vgl. Gl. (5)] für  $E_{A\lambda} = E_\lambda$ .

$$\eta_{abs} = \frac{\int_0^{\lambda_{gr}} I_{\lambda} \cdot \lambda \cdot (E_{A\lambda}/E_{\lambda})(1 - 10^{-E_{\lambda}}) d\lambda}{\int_0^{\lambda_{gr}} I_{\lambda} \cdot \lambda \cdot d\lambda} \leq 1 \quad (5)$$

Dabei ist  $E_{A\lambda}$  die wellenlängenabhängige Extinktion von A (oder Sens oder Cat) und  $E_{\lambda}$  die wellenlängenabhängige Gesamtextinktion. Seinen optimalen Wert von 1 nimmt  $\eta_{abs}$  dann an, wenn alle Sonnenstrahlung von A (oder Sens oder Cat) allein ( $E_{A\lambda} = E_{\lambda}$ ) und vollständig ( $10^{-E_{\lambda}} = 0$ ) absorbiert wird.

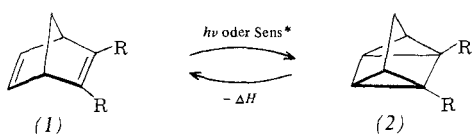
In den Abbildungen 6a und 6b sind für Norbornadien (1a)/Acetophenon und *trans*-Diacetylin-digo (5a) die von der Sonnenstrahlung zwischen  $\lambda = 300$  nm und  $\lambda_{gr}$  angebotenen Photonen (Gesamtfläche) den tatsächlich absorbierten (dunkle Fläche) gegenübergestellt.  $\eta_{abs}$  ist das Verhältnis der dunklen Fläche zur Gesamtfläche. Obwohl *trans*-Diacetylin-digo (5a) aus dem Sonnenspektrum wesentlich mehr Photonen absorbiert (50%) als Norbornadien (1a)/Acetophenon (0.8%), sind die  $\eta_{abs}$ -Werte vergleichbar (0.7 bzw. 0.8), da sie sich definitionsgemäß nur auf den Bereich bis  $\lambda_{gr}$  beziehen.

Damit sind die notwendigen Faktoren für den Wirkungs-grad eines abiotischen photochemischen Solarenergiespei-chers definiert, und es ist möglich, Beispiele vergleichend zu betrachten.

#### 4. Beispiele photochemischer Solarenergiespeicher

Im folgenden ist eine Auswahl derjenigen Systeme zusam-mengestellt, die in der Literatur für besonders vielverspre-chend gehalten werden. Die Wirkungsgrade  $\eta_w$  dieser Systeme (siehe Tabellen 2 und 3 sowie Abb. 8) wurden unter Zu-grundelegung der nach unserer Meinung zuverlässigsten Li-teraturdaten nach Gleichung (2) berechnet.

##### 4.1. Intramolekulare [2 + 2]-Cycloadditionen: Norbornadien/Quadricyclan



(a), R = H; (b), R = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

(a):  $\Delta\bar{H} = -110 \text{ kJ/mol} \pm -1.2 \text{ kJ/g}$  [43]

(b):  $\Delta\bar{H} = -77 \text{ kJ/mol} \pm -0.39 \text{ kJ/g}$  [44]

Verb.	(1a) [45]	(1b) [95]	(2a) [46]	(2b)
phys. Daten				
Fp [°C]	-19.1	—	—	55–58
Kp [°C/Torr]	89.5/760	134–135/10	108/760	—
$\delta_1^{20}$	0.9064	—	—	—
$n_D^{20}$	1.4702	—	1.4804	—

Das photochemische System (1)/(2), R = H, CO<sub>2</sub>R', ist seit langem bekannt<sup>[23,46–60]</sup> und sowohl durch direkte Bestrah-lung als auch in Gegenwart von Sensibilisatoren<sup>[23,24,52–54]</sup> sehr genau untersucht worden. Für seine Eignung als Solar-energiespeicher wird oft der große Enthalpieunterschied  $\Delta\bar{H}$

zwischen den Valenzisomeren (1a) und (2a) genannt; bei (1b) und (2b) ist er allerdings (bezogen auf 1 g) um zwei Drittel geringer.

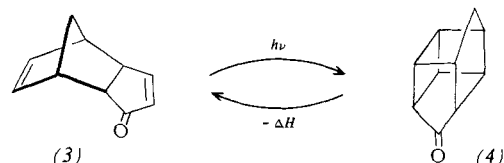
Die Umwandlung von (2a) in (1a) ist bei Raumtemperatur und darunter vernachlässigbar gering, soweit Metallspuren und -ionen ausgeschlossen werden können. Die Halbwerts-zeit für diese Reaktion in flüssiger Phase bei 140 °C beträgt 14 h<sup>[46,61]</sup>. (2b) ist bis zum Schmelzpunkt vollkommen stabil. Die Geschwindigkeitskonstante der thermischen Rückiso-merisierung von (2a) in der Gasphase beträgt  $K = 10^{12.81} \exp(-140.3 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}$ <sup>[62]</sup>.

Man kennt heute Tetraarylporphyrin-Metall-Katalysato-ren hoher Effizienz, die frei<sup>[57]</sup> oder polymergebunden<sup>[60]</sup> eine quantitative Rückisomerisierung von (2a) zu (1a) unter Freisetzung der chemischen Energie als Wärme ermögli-chen. Dieser Befund würde zumindest modellartig eine zeit-lich versetzte „Ernte“ der Energie (Sommer) von ihrer effek-tiven Nutzung (Winter) gewährleisten. Eine Reihe von Nachteilen sind jedoch nicht zu übersehen. So zeigen die in Tabelle 1 aufgeführten Absorptionsdaten des Systems (1a)/(2a), daß die zur Anregung notwendigen Wellenlängen nicht in der Sonnenstrahlung enthalten sind, die die Erdoberfläche erreicht (vgl. Abb. 3). Sie liegen im UV-Bereich. Selbst die mit freiem<sup>[46,50,52]</sup> oder polymergebundenem<sup>[24]</sup> Acetophe-non sensibilisierte Reaktion (1a) → (1b) benötigt sehr kurz-welliges Licht (vgl. Abb. 6a und 4a).

Andere Sensibilisatoren<sup>[50,52]</sup> erwiesen sich als nicht effi-zient genug<sup>[63]</sup>. Die CuCl-CT-Komplexe von (1a)<sup>[23,53]</sup> so-wie die Komplexe mit Cu<sup>I</sup>-Phosphan-Liganden<sup>[54]</sup> haben eine größere Chance, Strahlung aus der kurzwelligen Flanke des Sonnenspektrums (vgl. Abb. 3) zu absorbieren.

Obwohl (1a) ein technisches Produkt ist<sup>[64]</sup>, schränken die folgenden Nachteile seine Verwendbarkeit als Solar-energiespeicher weiter ein: Die Substanz ist brennbar und nicht mit Wasser mischbar. (1a) bildet mit Luftsauer-stoff irreversibel ein Copolymerisat<sup>[65]</sup>, das photochemisch nicht mehr reagiert. Nach Roquette<sup>[67]</sup> entstehen bei der Pho-tolyse von (1a) in der Gasphase (und auch in geringem Maße in der Lösung) Cyclopentadien, Acetylen und Toluol. Arene sensibilisieren nach Hammond et al.<sup>[50]</sup> zwar die Reaktion (2)  $\xrightarrow{h\nu}$  (1), nicht aber den umgekehrten Vorgang. Eine Anrei-cherung von Toluol kann die Quantenausbeute der photo-chemischen Bildungsreaktion von (2) stark beeinträchtigen – ein Effekt, der bisher nicht überprüft wurde.

##### 4.2. Intramolekulare [2 + 2]-Cycloadditionen: *endo*-Dicyclo-pentadienon/Bishomocubanon



$\Delta\bar{H} = -68.6 \text{ kJ/mol} \pm -0.5 \text{ kJ/g}$  [22]

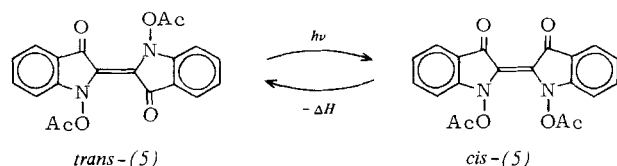
Verb.	(3) [68]	(4) [63]
phys. Daten		
Fp [°C]	80	122–126

Das *endo*-Dicyclopentadienon (3) (*endo*-Tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]deca-4,8-dien-3-on) hat gegenüber dem photochemisch zu 1,3-Bishomocuban cyclisierbaren Grundkohlenwasserstoff *endo*-Dicyclopentadien<sup>[69]</sup> zwei Vorteile für die Verwendung als Speichersystem für Solarenergie: 1. Der  $n\pi^*$ -Übergang von (3)<sup>[22]</sup> liegt an der kurzwelligen Kante des Sonnenspektrums (Tabelle 1, Abb. 3). 2. Während auf Dicyclopentadien Anregungsenergie intermolekular von einem Sensibilisator übertragen werden muß<sup>[69]</sup>, besitzt (3) einen „intramolekularen Sensibilisator“, die Carbonylgruppe, wodurch die Quantenausbeute gegenüber dem Grundkohlenwasserstoff erhöht ist.

Die Quantenausbeute der Bildung des Bishomocubanon (4) (Pentacyclo[5.3.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>4,8</sup>]deca-6-on) ist wellenlängenabhängig. Das führt dazu, daß die erzielbare chemische Ausbeute bei 330–380 nm >99%, bei 305 nm nur 90% beträgt<sup>[22]</sup>. (4) ist bis 295 °C stabil<sup>[22]</sup>.

Auch dieses System hat erhebliche Nachteile, die seine Verwendbarkeit erheblich beeinträchtigen. Bei größeren Konzentrationen von (3) wird intermolekulare [2 + 2]-Cycloaddition beobachtet. Die katalytische Rückreaktion (4) → (3) verläuft bei 140 °C nur zu 95%<sup>[22]</sup>. (3) ist kein technisches Produkt, und es ist wie (4) nicht wasserlöslich. 1,3-Bishomocuban wird vom Iridiumkomplex Ir(CO)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> ohne Nebenproduktbildung zu *endo*-Dicyclopentadien rückisomerisiert<sup>[70]</sup>; ähnliche katalytische Untersuchungen von (4) sind nicht bekannt.

#### 4.3. *cis-trans*-Isomerisierungen: *trans*-Diacetylundigo/*cis*-Diacetylundigo

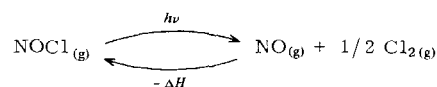


$\Delta H = -34 \text{ kJ/mol} \approx -0.1 \text{ kJ/g}$  [28]  
*trans*-(5), Fp = 245–250 °C [71]

*N,N'*-disubstituierte Indigoderivate wurden von Schwerzel et al.<sup>[28]</sup> als kombiniertes Solarenergiespeichersystem vorgeschlagen. Dabei wird die Energie zum kleineren Teil als chemische Energie des Isomers *cis*-(5), zum größeren Teil aber in der Molekularbewegung in der Lösung gespeichert. Vorteile des Systems sind das Absorptionsspektrum, das sich sehr gut mit dem photochemisch wirksamen Bereich des Sonnenspektrums deckt (siehe Abb. 6b und 3), die bekannte Lichtechtheit der Indigofarbstoffe und die quantitativ verlaufende katalytische Rückreaktion *cis*-(5) → *trans*-(5)<sup>[28]</sup>

Nachteilig ist die geringe Quantenausbeute  $\phi_B^A$  der photochemischen *cis-trans*-Isomerisierung (siehe Tabelle 2). Die photochemisch speicherbare Energie (0.1 kJ/g) beträgt nur etwa die Hälfte der Wärme, die in Wasser beim Erhitzen von 20 auf 70 °C gespeichert wird (0.209 kJ/g), und die Löslichkeit der Indigofarbstoffe ist in den meisten Solventien sehr gering. Ein weiterer Nachteil ist die geringe Beständigkeit der energiereichen *cis*-Form, die nach kurzer Zeit bei höherer Temperatur rückisomerisiert<sup>[28]</sup>

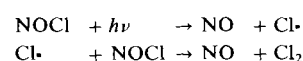
#### 4.4. Photodissoziationen: Nitrosylchlorid



$\Delta H = -37.6 \text{ kJ/mol} \approx -0.58 \text{ kJ/g}$  [21]

Verb.	NOCl	NO	Cl <sub>2</sub>
phys. Daten [21]			
Fp [°C]	-64.5	-136.6	-100.9
Kp [°C/760 Torr]	-5.8	-151.9	-36.4

Die Photodissoziation von Nitrosylchlorid ist sehr gut bekannt<sup>[72]</sup> und sowohl für photochemische Synthesen<sup>[73]</sup> als auch für die Speicherung von Solarenergie vorgeschlagen worden<sup>[21, 26]</sup>. Es handelt sich um eine Kettenreaktion:



Sowohl die Quantenausbeute  $\phi_B^A$  der Reaktion (Tabelle 2) als auch die Lage der Grenzwellenlänge (Tabelle 1) sind außergewöhnlich günstig. Die Rückreaktion ist spontan; damit die Photodissoziation fortschreitet, müssen Edukt und Produkte getrennt werden<sup>[72]</sup>. Die außerordentlich aggressiven Substanzen stellen allerdings hohe Anforderungen an die Qualität der Leitungssysteme.

#### 4.5. Photokatalytische Redoxreaktionen: Oxidation von Chlorid zu Chlor

Photoredoxreaktionen in homogener Lösung zur katalytischen Spaltung von Wasser oder anderen kleinen Molekülen werden in neuerer Zeit verstärkt untersucht<sup>[13]</sup>.

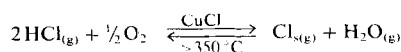
Das zentrale Problem ist dabei die photochemische Stabilität der Katalysatorsysteme, die in den meisten Fällen auf komplexgebundenen Edelmetall-Ionen, vor allem des Rhodiums und des Rutheniums, basieren.

Diese Reaktionen leiten über zu photoelektrochemischen<sup>[74]</sup> und -galvanischen Systemen<sup>[12]</sup> sowie zu Membrantechniken zur Ladungstrennung auf der Basis organisierter Systeme aus monomolekularen Schichten<sup>[10]</sup>.

Zur Bestimmung der Effizienzkriterien wurde aus der Fülle der publizierten Beispiele ein photokatalytisches Redoxsystem vom Typ III (siehe Abb. 2) gewählt. Dieses System basiert auf der photokatalytischen Oxidation von Chlorid zu Chlor<sup>[75–77]</sup>. Der Wert dieses Systems liegt außer in der Tatsache der Speicherung von Photonenenergie als chemische Energie des Chlors noch darin, daß es sich um einen potentiellen chemischen Prozeß mit alternativer Energieführung handelt:

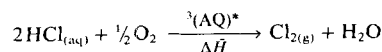
Chlorwasserstoff kann mit Sauerstoff nach Deacon<sup>[78]</sup> in der Gasphase über CuCl zu Chlor oxidiert werden. Alternativ zu diesem exothermen Prozeß, der bisher technisch noch nicht realisiert werden konnte<sup>[79]</sup>, läßt sich Salzsäure mit Sauerstoff photokatalytisch zu Chlor oxidieren.

## Deacon-Prozeß:



$$\Delta H = -59 \text{ kJ/mol}$$

## Photokatalytischer Prozeß:



$$\Delta H = +49 \text{ kJ/mol} \pm 0.56 \text{ kJ/g}$$

Als Photokatalysatoren kommen in wäßriger Salzsäure lösliche Anthrachinonderivate (AQ) wie (6) oder (7) infrage, die im Triplett-Anregungszustand  $^3(\text{AQ})^*$  mit Chlorid-Ionen eine Redoxreaktion eingehen<sup>[75, 76]</sup>. In Gegenwart von Sauerstoff durchläuft der Anthrachinonphotokatalysator einen Cyclus (siehe Abb. 7) und steht danach für weitere Reaktionscyclen zur Verfügung<sup>[77]</sup>. Das gebildete Chlor wird mit dem in die Lösung eingeleiteten Luft- oder Sauerstoffstrom ausgetragen.

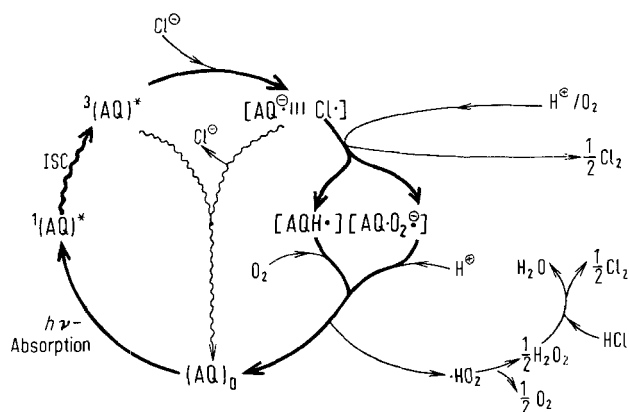
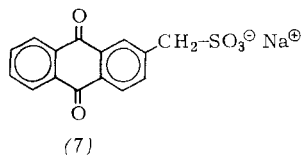
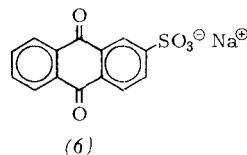


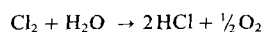
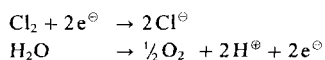
Abb. 7. Reaktionsschaltplan von Anthrachinonderivaten (AQ) bei der photokatalytischen Chlorid-Oxidation in Gegenwart von Sauerstoff.  $(\text{AQ})_0$  = AQ im Grundzustand,  $^1(\text{AQ})^*$  bzw.  $^3(\text{AQ})^*$  = AQ im 1. angeregten Singulett- bzw. Triplettzustand, ISC = Spinsystemwechsel („Inter-System Crossing“),  $[\text{AQ}^{\bullet-}][\text{Cl}^\bullet]$  = Radikal-Ion-Paar nach Elektronenübertragung,  $[\text{AQH}^\bullet]$  = Anthrasemichinonradikal von AQ,  $[\text{AQO}_2^{\bullet-}]$  = Sauerstoffaddukt des AQ-Radikalanions als alternatives Zwischenprodukt.

Das Hauptproblem bei der photokatalytischen Chlorid-Oxidation liegt in der Photostabilität des Anthrachinonderivates, welches in einer Konzentration von etwa  $10^{-3}$  mol/l verwendet wird.



Beispielsweise werden Anthrachinonsulfonate wie (6) aus dem ersten angeregten Singulettzustand  $^1(\text{AQ})^*$  relativ schnell zu den entsprechenden Chloranthrachinonen photo-substituiert<sup>[76, 80]</sup>, und das Anthrachinon-2-methylsulfonat (7)<sup>[75]</sup> wird langsam an der Methylengruppe oxidiert. Diese Abbauprodukte können die Reaktion aufgrund ihrer Unlöslichkeit in wäßriger Salzsäure nicht mehr katalysieren. Schwerpunkt weiterer Forschung ist die Synthese photostabiler Katalysatoren des Anthrachinontyps.

Die im Sinne einer Energiespeicherung nötige Bruttoreaktion von B zu A (siehe Abb. 2, Typ III)



ist noch nicht verifiziert worden.

Eine alternative Möglichkeit der Nutzung der gespeicherten chemischen Energie in Chlor wäre durch eine elektrochemische Brennstoffzelle mit Wasserstoff als Elektronendonator möglich.

Tabelle 1. UV/VIS-Daten von Komponenten ausgewählter photochemischer Speichersysteme. s = Schuler.

Verbindung	$\lambda_{\text{gr}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	$\epsilon_{\text{max}}$ [mol <sup>-1</sup> l cm <sup>-1</sup> ]
(1a)		205 s 214 s 220 s 235	2100 [23, 81] 1480 870 200 [23]
(2a)		205	400 [49]
Acetophenon (Sensibilisator)	366 [83]	243 280 313	13000 [82] 1020 [84] 60
(1a) als CuCl-Komplex	388 [85]	253 300 s	7900 [53] 1000
(1b)	334 [26]	238 275 s	3800 [86] 1500
(2b)		220	3000 [87]
(3)	366 [26]	278	39 [63]
(4)		297	39 [63]
trans-(5)	610 [88]	570	6300 [28]
cis-(5)		430	3800 [28]
		505 s	3500
NOCl	600 [26]	334 478 600	32 [21] 6 3
NO			
Cl <sub>2</sub>		334	80 (Cl <sub>2</sub> ) [21]
(7) (Katalysator)	420 [89]	333	5100 [75]

Tabelle 2 zeigte für alle besprochenen Systeme die Komplementarität der Faktoren in Gleichung (2). Dabei ist zu erkennen, daß der Q-Faktor<sup>[42]</sup> zur Charakterisierung der Effizienz eines photochemischen Solarenergiespeichers<sup>[26, 30]</sup> nicht hinreichend ist, ja zu falschen Schlußfolgerungen führt, z. B. bei Norbornadien (1a) mit Acetophenon und Nitrosylchlorid.

Tabelle 2. Wirkungsgrade  $\eta_{\text{w(eff)}}$  und Q-Faktoren ausgewählter photochemischer Speichersysteme.  $\eta_{\text{obs}} = 1$ .

System [a]	$\eta_{\text{F}}$	$\Phi_{\text{h}}$	$\eta_{\text{a}}$	Q-Faktor [%] [b]	$\eta_{\text{w(eff)}} \cdot 100$ [%] [c]
(1a)/(2a) mit Acetophenon in $\text{CHCl}_3$	0.33	0.9 [52]	0.008	30	0.23
(1a)/(2a) als CuCl-Komplex in $\text{CHCl}_3$	0.35	0.4 [23]	0.015	14	0.21
(1b)/(2b) in $\text{CH}_3\text{CN}$	0.22	0.5 [87]	0.0015	11	0.02
(3)/(4) in $\text{CH}_3\text{CN}$	0.21	0.4 [22]	0.008	8	0.07
trans-(5)/cis-(5)	0.17	0.2 [28]	0.273	3.5	0.95
$\text{NOCl}_{(\text{g})}/\text{NO}_{(\text{g})} + \frac{1}{2}\text{Cl}_{2(\text{g})}$	0.19	1.0 [21, 26]	0.261	19	4.93
$2\text{HCl}_{(\text{aq})} + \frac{1}{2}\text{O}_2/\text{Cl}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}$	0.17	0.15 [75]	0.040	2.6	0.10
(7) als Katalysator					

[a] Die UV-Spektren der Verbindungen (1)-(4) und (7) wurden für die Berechnung von  $\eta_{\text{w}}$  auf Lochstreifen (Cary 14) aufgenommen und mit einem Dietz-Rechner (Mincal 621/8) weiterverarbeitet. Die UV-Spektren der anderen Verbindungen wurden aus der Literatur [21, 28] entnommen. [b] Der Q-Faktor wurde nach Jones [26, 30] als  $\Delta H \cdot \Phi_{\text{h}} \cdot 100 / \epsilon_{\text{gr}}$  bestimmt;  $\epsilon_{\text{gr}} = N_A \cdot h \cdot c / \lambda_{\text{gr}}$ .  $Q = \Phi_{\text{h}} \cdot \eta_{\text{F}} \cdot 100$ . [c] Berechnet für  $\eta_{\text{obs}} = 1$ .

5. Wirkungsgrad der Energiespeicherung bei der Photosynthese

Effizienzwerte für den Photosyntheseprozess – zum Vergleich mit den Werten in Tabelle 2 – können unter folgenden Voraussetzungen abgeschätzt werden:

- 1. Man betrachtet nur die chemische Bruttoreaktion<sup>[25,35]</sup>  
 $CO_2 + H_2O \rightarrow \frac{1}{6}C_6H_{12}O_6 + O_2$
- 2. Der Energiegewinn beträgt 470 kJ pro assimiliertem mol  $CO_2$ , entsprechend dem Heizwert der gebildeten Glucose<sup>[18]</sup> oder  $\Delta H = 467 \text{ kJ/mol}$ <sup>[25,35]</sup>.
- 3. Es werden ungefähr 10 Einstein zur Assimilation eines mols  $CO_2$  benötigt<sup>[18]</sup>, das heißt die Quantenausbeute beträgt  $\approx 0.1$ <sup>[90]</sup>.
- 4. Die Grenzwellenlänge ist 700 nm, das heißt  $\epsilon_{gr} = 180 \text{ kJ/mol}$  und  $\eta_a = 0.36$  entsprechend Abbildung 5.

Hieraus ergibt sich formal für den Energieumwandlungsfaktor  $\eta_E$  ein Wert von 2.6. Dieser Wert ist deshalb größer als 1 (vgl. Abschnitt 3.1), weil es sich um einen Mehrphotonenprozess handelt und ein nicht genau abschätzbarer Anteil an energieliefernden Dunkelreaktionen am Photosyntheseprozess beteiligt ist. Q ist gleich 26% und  $\eta_{w(opt)} \cdot 100 = 8\%$ . Dieser Wert für den Wirkungsgrad ist hoch, verglichen mit den Werten für die abiotischen Systeme, verringert sich aber unter natürlichen Wachstumsbedingungen auf 0.1–0.3%<sup>[17,42]</sup>

6. Abhängigkeit des Wirkungsgrades  $\eta_w$  von den Absorptions-Parametern des Lichtabsorbers

Tabelle 2 zeigt die  $\eta_{w(opt)}$ -Werte der untersuchten Systeme, das heißt den Wirkungsgrad [Gl. (2)] unter der Bedingung quantitativer Absorptionsausbeute ( $\eta_{abs} = 1$ ).

Die Abhängigkeit von  $\eta_w$  vom Produkt aus Konzentration des Lichtabsorbers und Schichtdicke der Absorptionszelle ist Abbildung 8 zu entnehmen.

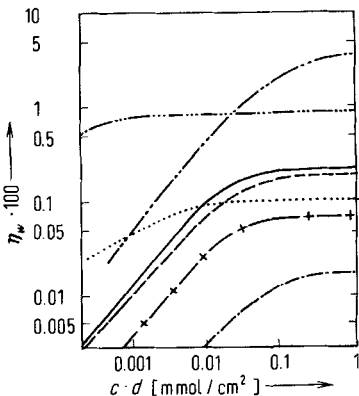


Abb. 8. Abhängigkeit des Wirkungsgrades  $\eta_w$  von der Menge des Lichtabsorbers pro Fläche.  $c$  = Konzentration des Lichtabsorbers,  $d$  = Schichtdicke der Absorptionszelle. —  $\hat{=}$  (1a)/(2a) mit Acetophenon, - - -  $\hat{=}$  (1a)/(2a) als CuCl-Komplex, ·····  $\hat{=}$  (1b)/(2b), —+—  $\hat{=}$  (3)/(4), - · - ·  $\hat{=}$  trans-(5)/cis-(5), — — —  $\hat{=}$  NOCl/NO +  $\frac{1}{2}Cl_2$ , .....  $\hat{=}$  (7) als Katalysator.

Hieraus ist zu ersehen, daß der Wirkungsgrad  $\eta_w$  eines photochemischen Speichersystems auch von den Absorptionsparametern des Lichtabsorbers abhängt [vgl. Gl. (5)]. Mit  $\eta_{abs}$  läßt sich die notwendige Menge der Ausgangsverbindung, des Sensibilisators und des Katalysators berechnen,

wodurch sich die Wirtschaftlichkeit der Systeme beurteilen läßt.

Tabelle 3 zeigt, daß eine Speicherung von 0.05% der eingestrahlten Sonnenenergie bei kleinstem Materialaufwand durch trans-Diacetylindigo trans-(5) möglich ist. Vom Dienon (3) ist die 2000fache Menge erforderlich; mit dem Ester (1b) können 0.05% überhaupt nicht erreicht werden. Auch im Bereich optimaler  $\eta_w$ -Werte bietet das Diacetylindigosystem (5) die weitaus besten Speichermöglichkeiten. Der sehr große Unterschied zwischen trans-(5) (2.9 g/m<sup>2</sup>) und NOCl (1500 g/m<sup>2</sup>) ist auf die Verschiedenheit der Extinktionskoeffizienten zurückzuführen [ $\epsilon_{max}(trans-(5)) / \epsilon_{max}(NOCl) \approx 200$ , siehe Tabelle 1].

Tabelle 3. Mengenbedarf und optimale Speicherleistung ausgewählter photochemischer Speichersysteme. Der Mengenbedarf ist für einen festen  $\eta_w$ -Wert von 0.0005 und für einen substanzspezifischen Wert von  $0.9 \cdot \eta_{w(opt)}$  berechnet. Die Speicherleistung bezieht sich nur auf den substanzspezifischen Wert.

System	Mengenbedarf [g/m <sup>2</sup> ]		Speicherleistung [a]	
	für $\eta_w = 0.0005$	für $\eta_w = 0.9 \cdot \eta_{w(opt)}$	[mW/g] [b]	[g/m <sup>2</sup> h] [c]
(1a)/(2a) [91]	92	92	2.25	0.63
Acetophenon als Sens.	5.4	118	1.75	
(1a)/(2a) [92]	6.6	105	1.8	0.57
CuCl	7.1	113	1.7	
(1b)/(2b)		520	0.035	0.17
(3)/(4)	50.5	84.1	0.75	0.48
trans-(5)/cis-(5)	0.025	2.9	294.8	28.0
NOCl <sub>(g)</sub> /NO <sub>(g)</sub> + $\frac{1}{2}Cl_{2(g)}$	0.83	1500	2.96	27.5
(7) als Katalysator [d]	3.6	34.7	2.6	0.58

[a] Bezogen auf 100 W/m<sup>2</sup> [1] des AM2-Spektrums [31]. [b] Bezogen auf Verbindung A oder Sensibilisator oder Katalysator. [c] Bezogen auf das (die) energiereiche(n) Produkt(e) B. [d] System 2HCl<sub>(aq)</sub> +  $\frac{1}{2}O_2$ /Cl<sub>2(g)</sub> + H<sub>2</sub>O.

Lichtabsorber mit kleineren Extinktionskoeffizienten müssen also in größeren Mengen pro Flächeneinheit verwendet werden, um eine optimale Ausnutzung der eingestrahlten Energie zu erreichen. Dadurch wird aber der pro Gramm Ausgangsverbindung speicherbare Energieanteil verringert (siehe Tabelle 3, dritte Spalte). So wird z. B. die eingesetzte Menge an trans-Diacetylindigo 100fach besser ausgenutzt als die entsprechende Menge an NOCl.

Betrachtet man die optimal erreichbare Produktion an energiereicher Substanz B (Tabelle 3, letzte Spalte), so ist bei trans-Diacetylindigo und NOCl die 50fache Menge gegenüber den anderen Systemen zu erwarten, was allerdings bei NOCl mit sehr hohem Materialaufwand erkauft werden muß (Tabelle 3, zweite Spalte).

Die erforderliche Substanzmenge läßt sich senken, wenn man einem System während der Speicherung Energie entnimmt. Es werden Cyclen entsprechend den Abbildungen 2 und 9 durchlaufen. Hierbei spielen die Stabilität des Lichtabsorbers und das Ausmaß an Nebenreaktionen eine wichtige Rolle.

7. Zur Stabilität photochemischer Speichersysteme A/B

7.1. Typ I und II

Abbildung 9 zeigt die Möglichkeiten der Ausgangsverbindung A und des Produktes B, den Speichercyclus aufrechtzuerhalten oder ihn zu durchbrechen.



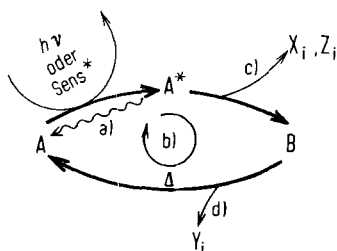
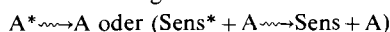


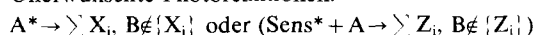
Abb. 9. Cyclus bezüglich der Energiespeicherung und -entnahme im System A/B (vgl. Abb. 2, I und II). Die Ausgangsverbindung A wird durch Absorption eines Photons oder durch Wechselwirkung mit dem angeregten Sensibilisator Sens\* zu A\* angeregt, und es entsteht das Produkt B. (Weitere Erklärung siehe Text.)

a) Desaktivierung:

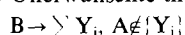


b) Gewünschter Cyclus

c) Unerwünschte Photoreaktionen:



d) Unerwünschte thermische Reaktionen:



Die Lebensdauer eines Speichersystems A/B hängt vom Anteil der Nebenreaktionen  $X_i$  (oder  $Z_i$ ) und  $Y_i$  ab, d. h. von der Wahrscheinlichkeit  $\phi_A$ , mit der das Molekül A nach Absorption eines Photons (oder Wechselwirkung mit Sens\*) und Ablauf der möglichen Prozesse a) bis d) dem System wieder zur Verfügung steht.

Mit den Meßwerten  $\phi_A^1$  [siehe Gl. (2) und <sup>[40,93]</sup>], der Ausbeute der Rückreaktion  $\eta_\Delta$  und der Wahrscheinlichkeit  $\phi_{-A}$  aller Photoreaktionen von A nach Absorption eines Photons (oder bei Wechselwirkung mit Sens\*) sowie unter der Voraussetzung, daß A thermostabil ist, ergibt sich für  $\phi_A$ :

$$\phi_A = 1 - \phi_{-A} + \phi_A^1 \eta_\Delta \quad (6)$$

Für das Molekül A ist diese Wahrscheinlichkeit 1 vor Absorption des ersten Photons (oder Wechselwirkung mit Sens\*); sie ist  $(\phi_A)^n$  nach der n-ten Absorption eines Photons (oder Wechselwirkung mit Sens\*). Der Ausdruck

$$P_A = \sum_{n=0}^{\infty} (\phi_A)^n = 1/(1 - \phi_A), \quad \phi_A < 1 \quad (7)$$

beschreibt dann die Summe aller Wahrscheinlichkeiten, mit denen ein Molekül A nacheinander für die erneute Absorption eines Photons (oder Wechselwirkung mit Sens\*) im Sinne von Abbildung 9 zur Verfügung steht; das ist aber zugleich die Summe aller Photonen (oder aller Sens\*-Moleküle), mit denen A reagieren kann. Durch Einsetzen von Gleichung (6) in den Ausdruck für  $P_A$  folgt

$$P_A = 1/(\phi_{-A} - \phi_A^1 \eta_\Delta) \quad (8)$$

als mittlere Zahl der möglichen Anregungsprozesse von A durch ein Photon oder ein Sens\*-Molekül.

## 7.2. Typ III

Ein analoges Maß für die Photostabilität eines Katalysators, der einen Prozeß entsprechend Typ III in Abbildung 2 beschleunigen soll, ergibt sich aus Gleichung (8), wenn man in Abbildung 9 das lichtabsorbierende Molekül A durch den

Katalysator Cat ersetzt. Unter der Voraussetzung, daß Cat nur Cat\* und irreversible Abbauprodukte  $X_i$  bildet ( $\eta_\Delta = 0$ ), erhält man

$$P_{Cat} = 1/\phi_{-Cat} \quad (9)$$

als mittlere Zahl der möglichen Absorptionsprozesse eines Moleküls Cat.

Diese Gleichung gilt auch für die Stabilität eines Sensibilisators Sens im cyclischen System II (vgl. Abb. 2) und allgemein für die Photostabilität von lichtabsorbierenden Substanzen (z. B. Lichtechtheit von Farbstoffen). So beträgt dieser Wert für das Chlorophyllmolekül in einem Blatt ca.  $10^{5[17]}$ , was einer Abbau-Quantenausbeute von  $10^{-5}$  entspricht.

## 8. Zur Zahl der möglichen Speichercyclen

### 8.1. Typ I und II

Da der effektive Speichercyclus pro Anregungsprozeß mit der Wahrscheinlichkeit  $\phi_B^1 \eta_\Delta$  (Abb. 9) abläuft, ergibt sich für die mittlere Zahl der mit A zu erreichenden Cyclen

$$P_{cy} = P_A \cdot \phi_B^1 \eta_\Delta \quad (10)$$

Unter Verwendung von Gleichung (8) erhält man dann

$$P_{cy} = 1 / \left( \frac{\phi_{-A}}{\phi_B^1 \eta_\Delta} - 1 \right) \quad (11)$$

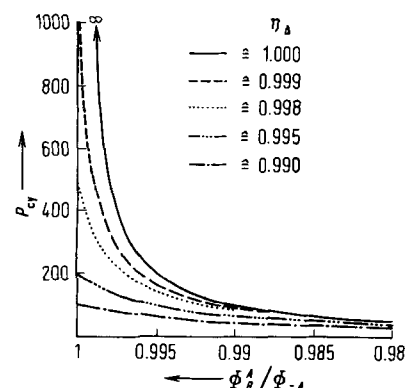


Abb. 10. Abhängigkeit der Zahl der erreichbaren Speichercyclen  $P_{cy}$  von der Ausbeute der Photoreaktion bzw. der thermischen Rückreaktion. Definition der Parameter siehe Abschnitt 7.1:  $\phi_B^1/\phi_{-A}$  ist die chemische Ausbeute der Photoreaktion.

Aus Abbildung 10 geht hervor, wie „sauber“ sowohl die thermische als auch die photochemische Reaktion verlaufen müssen, damit wesentlich mehr als 100 Speichercyclen möglich sind. Auch die von Jones zu Vergleichszwecken angenommene Cyclenzahl von  $100^{[26]}$  kann z. B. nur unter den folgenden Bedingungen erreicht werden:

- Der photochemische Schritt verläuft ohne Nebenreaktion ( $\phi_B^1/\phi_{-A} = 1$ ) und die thermische Reaktion mit einer Ausbeute von  $\geq 99\%$  ( $\eta_\Delta \geq 0,99$ ), oder
- sowohl die photochemische als auch die thermische Reaktion verlaufen mit einer Ausbeute von  $\geq 99,5\%$  (d. h.  $\phi_B^1/\phi_{-A}$  und  $\eta_\Delta \geq 0,995$ ), oder
- die thermische Reaktion verläuft quantitativ ( $\eta_\Delta = 1$ ) und die photochemische Reaktion mit einer Ausbeute  $\geq 99\%$  ( $\phi_B^1/\phi_{-A} \geq 0,99$ ).

## 8.2. Typ III

Läßt sich kein geschlossener Cyclus entsprechend Typ I und II formulieren, so kann man im Fall einer photokatalysierten Reaktion aus Gleichung (9) die folgende Beziehung ableiten

$$P_B = P_{cat} \cdot \phi_B^A \quad (12)$$

wobei  $P_B$  die mittlere Zahl der mit dem Photokatalysator Cat erzeugten Produktmoleküle B ist, wenn A in hinreichender Menge vorliegt.

## 9. Zur Kapazität von photochemischen Energiespeichern

### 9.1. Typ I und II

Multipliziert man die mittlere Zahl der Speichercyclen  $P_{cy}$  mit der pro Cyclus gespeicherten und wieder freigesetzten Energie  $\Delta H$ , so erhält man den Maximalwert der mit dem Speichercyclen (Abb. 9) bis zur Zerstörung von A umsetzbaren Energie:

$$W_{max} = P_{cy} \cdot \Delta H \quad (13)$$

### 9.2. Typ III

Analog zu Gleichung (13) ist für Systeme vom Typ III

$$W_{max}^{cat} = P_B \cdot \Delta H \quad (14)$$

der Maximalwert der mit Cat bis zu dessen Zersetzung im Produkt zu speichernden Energie. Gleichung (14) gilt auch für Sensibilisatoren, die photochemisch abgebaut werden.

Da in der Literatur Quantenausbeuten potentieller Solar-energiespeichersysteme nicht hinreichend präzise oder gar nicht angegeben sind (z. B.  $\phi_{-A}$ ), ist ein Vergleich der in Abschnitt 4 aufgeführten Systeme bezüglich der Stabilität und Kapazität schwierig. Setzt man Literaturwerte in Gleichung (13) unter der Bedingung ein, daß  $\eta_A$  der optimalen Ausbeute der Rückreaktion und  $\phi_B^A/\phi_{-A}$  der chemischen Ausbeute der Photoreaktion entspricht, so erhält man die in Tabelle 4 angegebenen Werte für  $W_{max}$ .

Aus diesen  $W_{max}$ -Werten geht hervor, daß bei genügend großer Photo- und Thermostabilität der Verbindungen der Verbrennungswert von Kohlenhydraten ( $C_6H_{12}O_6$ : 15 600 J/g) durch „Pumpen“ erreicht werden kann.

Tabelle 4. Abschätzung der Cyclenzahl  $P_{cy}$  und der Speicherkapazität  $W_{max}$  einiger abiotischer Systeme (Erläuterungen siehe Text).

System	$\eta_A$	$\phi_B^A/\phi_{-A}$	$P_{cy}$	$W_{max}$ [J/g]
(1a)/(2a) mit Acetophenon [93]	1 [50]	1 [55]	„∞“ [a]	„∞“ [a]
(1a)/(2a) als CuCl-Komplex	0.9 [23]	1 [55]	9	10710
(3)/(4)	0.98 [22]	0.95 [22]	13	6110
trans-(5)/cis-(5)	1 [28]	1 [28]	„∞“ [a]	„∞“ [a]

[a] Nach Abb. 10 schwanken diese Werte extrem stark bei minimaler Änderung der Ausbeuteparameter.

## 10. Schlußbetrachtung

Die Anwendung der hier aufgestellten Kriterien auf ein potentielles photochemisches System vom Typ I, II oder III ermöglicht es, seine Speicherfähigkeit für Sonnenenergie in Form chemischer Energie abzuschätzen, wobei die photochemische und die chemische Stabilität des Systems berücksichtigt werden.

Die Faktoren  $\eta_w$  [Gl. (1) und (2)],  $P_{cy}$  [Gl. (10) und (11)] sowie  $W_{max}$  [Gl. (13) und (14)] werden aus zeitunabhängigen Meßwerten gewonnen, für die zum Teil noch präzise Meßtechniken erarbeitet werden müssen. Sie sind vom Ansatz her Optimalwerte, die das Langzeitverhalten der betrachteten Systeme nicht oder nur indirekt berücksichtigen. Mit diesen Faktoren läßt sich jedoch von vornherein entscheiden, ob und wieviel experimenteller Aufwand gerechtfertigt erscheint.

Dabei ist für ein System oder einen Lichtabsorber das chemische Problem ähnlich wie das Problem der Lichtechtheit bei Farbstoffen. Solange eine prinzipielle Eignung durch Grundlagenforschung noch nicht gesichert ist, sollten ökonomische Aspekte wie wohlfeile Ausgangsprodukte etc., Umweltfaktoren sowie technologische Überlegungen in erster Näherung unberücksichtigt bleiben.

## 11. Anhang

Für die Intensität  $I_A(x)$  des Sonnenlichtes pro Wellenlängeneinheit in der Entfernung  $x$  vom Eintrittsfenster der Küvette gilt nach dem Lambert-Beerschen Gesetz

$$I_A(x) = I_A \cdot 10^{-e_{iA}x} \quad (15)$$

$$\text{mit } e_{iA} = \sum_i c_i(t) \cdot \epsilon_{iA} \quad (16)$$

[ $c_i(t)$  ist die zeitabhängige Konzentration der i-ten Substanz und  $\epsilon_{iA}$  ihr wellenlängenabhängiger molarer dekadischer Exkursionskoeffizient.] Die Gesamttextinction in der Küvette der Länge  $d$  ist

$$E_A = e_A \cdot d \quad (17)$$

Im Volumenelement  $F \cdot \Delta x$  wird pro Zeit- und Wellenlängeneinheit die folgende Energie absorbiert:

$$I_A \cdot 10^{-e_{iA}x} \cdot e_{iA} \cdot \ln 10 \cdot F \cdot \Delta x \quad (18)$$

Auf die Substanz A entfällt dabei der Anteil

$$I_A \cdot 10^{-e_{iA}x} \cdot e_{iA} \cdot c_A(t) \cdot \ln 10 \cdot F \cdot \Delta x \quad (19)$$

Erreicht man z. B. durch Rühren, daß die Konzentration ortsunabhängig ist, so erhält man aus Gleichung (19) durch Summierung über alle Volumenelemente zwischen 0 und  $d$  die von der Substanz A in der Küvette absorbierte Energie pro Wellenlängen- und Zeiteinheit:

$$(e_{iA} \cdot c_A(t)/e_A) I_A \cdot F \cdot (1 - 10^{-E_A}) = (E_{iA}/E_A) I_A \cdot F \cdot (1 - 10^{-E_A}) \quad (20)$$

$$\text{mit } E_{iA} = e_{iA} \cdot c_A(t) \cdot d \quad (21)$$

Division von Gleichung (20) durch  $h \cdot c \cdot N_A/\lambda$  ergibt die von A bei der Wellenlänge  $\lambda$  pro Zeit- und Wellenlängeneinheit absorbierte Menge der Lichtquanten (in Einstein; 1 Einstein

= 1 mol Lichtquanten). Anschließend Multiplikation mit der Quantenausbeute  $\phi_A$  liefert dann die pro Zeit- und Wellenlängeneinheit entstandene Menge der Substanz B (in mol) bei der Wellenlänge  $\lambda$ . Integration von  $t=0$  bis  $t=t_B$  und von  $\lambda=0$  bis  $\lambda=\infty$  ergibt

$$\int_0^{t_B} dt \int_0^\infty d\lambda (E_{AA}/E_A) I_A \cdot F \cdot \phi_A \cdot (1 - 10^{-E_A}) \lambda / (h \cdot c \cdot N_A) = n \quad (22)$$

$n$  = Menge der entstandenen Substanz B (in mol).

Hält man die Konzentration zeitlich konstant (Zutropfen von A, Entfernen von B) oder betrachtet nur kleine Umsätze ( $n$  klein), so kann man über die Zeit integrieren und erhält

$$t_B = n \cdot h \cdot c \cdot N_A / \left( F \int_0^\infty I_A \cdot (1 - 10^{-E_A}) \cdot \lambda (E_{AA}/E_A) \phi_A d\lambda \right) \quad (23)$$

Unter der Annahme, daß  $\phi_A$  für  $\lambda \leq \lambda_{gr}$  wellenlängenunabhängig ist und für  $\lambda > \lambda_{gr}$  verschwindet ( $\lambda_{gr}$  = Grenzwellenlänge, vgl. Abb. 1), d. h.

$$\begin{aligned} \phi_A &= \phi_B^A & \text{für } \lambda \leq \lambda_{gr} \\ \phi_A &= 0 & \text{für } \lambda > \lambda_{gr} \end{aligned} \quad (24)$$

erhält man aus Gleichung (23)

$$t_B = n \cdot h \cdot c \cdot N_A / \left( F \cdot \phi_B^A \int_0^{\lambda_{gr}} I_A \cdot \lambda \cdot (E_{AA}/E_A) (1 - 10^{-E_A}) d\lambda \right) \quad (25)$$

und damit nach Umformung aus Gleichung (1) die Gleichungen (2) (siehe Abschnitt 3) und (26) für den Wirkungsgrad  $\eta_w$ :

$$\eta_w = n \cdot \Delta H / \left( t_B \cdot F \int_0^\infty I_A d\lambda \right) \quad (1)$$

$$\begin{aligned} &= \Delta H \cdot \phi_B^A \int_0^{\lambda_{gr}} I_A \cdot \lambda \cdot (E_{AA}/E_A) (1 - 10^{-E_A}) d\lambda / \left( h \cdot c \cdot N_A \int_0^\infty I_A d\lambda \right) \\ &= \frac{\Delta H}{h \cdot c \cdot N_A / \lambda_{gr}} \cdot \phi_B^A \cdot \frac{\int_0^{\lambda_{gr}} I_A \cdot \lambda \cdot d\lambda}{\int_0^{\lambda_{gr}} I_A \cdot \lambda \cdot (E_{AA}/E_A) (1 - 10^{-E_A}) d\lambda} \cdot \frac{\int_0^{\lambda_{gr}} I_A \cdot \lambda \cdot d\lambda}{\int_0^{\lambda_{gr}} I_A \cdot \lambda \cdot d\lambda} \quad (26) \end{aligned}$$

$$\eta_w = \eta_E \cdot \phi_B^A \cdot \eta_{gr} \cdot \eta_{abs} \quad (2)$$

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bewilligung des Labordatensystems. Dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes NRW sei für finanzielle Unterstützung gedankt. Die Stiftung Volkswagenwerk stellte das UV-Spektrometer Cary 14 zur Verfügung. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Sachmittel, der Deutschen Shell AG für Norbornadien.

Eingegangen am 23. Februar 1979 [A 285]

- [1] 100 W/m<sup>2</sup> ergibt sich für Mittel- und Nordeuropa als Jahresmittel über 24 Stunden pro Tag; siehe [15], dort S. 77.
- [2] M. M. Eisenstadt, K. E. Cox, Sol. Energy 17, 59 (1975); K. F. Knoche: Vorträge N 267 der Rhein.-Westf. Akademie der Wissenschaften. Westdeutscher Verlag, Opladen 1977.
- [3] O. M. Williams, P. O. Carden, Sol. Energy 22, 191 (1979).
- [4] T. A. Chubb, Sol. Energy 17, 129 (1975); Mil. Eng. 68, 456 (1976); W. E. Wentworth, E. Chen, Sol. Energy 18, 205 (1976); H. W. Prengle, Jr., Chi Hua Sun, ibid. 18, 561 (1976).
- [5] M. Calvin, Acc. Chem. Res. 11, 369 (1978).
- [6] M. Aizawa, M. Hirano, S. Suzuki, Electrochim. Acta 23, 1185 (1978).

- [7] G. Porter, Pure Appl. Chem. 50, 263 (1978).
- [8] H. Ti Tien, B. Karvaly in J. R. Bolton: Solar Power and Fuels. Academic Press, New York 1977, S. 167.
- [9] A. Hengelein, M. Grätzel in J. R. Bolton: Solar Power and Fuels. Academic Press, New York 1977, S. 53; J. Kiwi, M. Grätzel, Angew. Chem. 90, 900 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 860 (1978).
- [10] H. Kuhn, J. Photochem. 10, 111 (1979).
- [11] H. Gerischer in J. R. Bolton: Solar Power and Fuels. Academic Press, New York 1977, S. 77.
- [12] W. J. Albery, A. W. Foulds, J. Photochem. 10, 41 (1979).
- [13] A. Fujishima, K. Honda, Nature 238, 37 (1972); S. Paleocrassas, Sol. Energy 16, 45 (1974); V. Balzani, L. Moggi, F. Manfrin, F. Bolletta, M. Gleria, Science 189, 852 (1975); M. Wrighton, D. S. Ginley, P. T. Wolczanski, A. B. Ellis, D. L. Morse, A. Linz, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 72, 1518 (1975); D. G. Witten, F. R. Hopf, F. H. Quina, G. Sprintschnik, H. W. Sprintschnik, Pure Appl. Chem. 49, 379 (1977); H. Maruska, A. K. Ghosh, Sol. Energy 20, 44 (1978); J. M. Lehn, J. P. Sauvage, Nouv. J. Chim. 1, 449 (1978); N. Sutin, J. Photochem. 10, 19 (1979).
- [14] N. Lichtin: The Current State of Knowledge of Photochemical Formation of Fuel. Report of a Workshop. Boston University's Osgood Hill Conference Center, Sept. 1974.
- [15] Solar-Energy, a UK-Assessment. UK Section of the International Solar Energy Society, The Royal Institution, 21 Albemarle Street, London W1X 4BS, 1976.
- [16] S. Claessen, W. Engström: Solar Energy - Photochemical Conversion and Storage. Lyber Tryck, Stockholm 1977.
- [17] J. R. Bolton, Science 202, 705 (1978).
- [18] P. Böger, Naturwissenschaften 65, 407 (1978).
- [19] M. Almgren, Photochem. Photobiol. 27, 603 (1978); R. T. Ross, T.-L. Hsiao, J. Appl. Phys. 48, 4783 (1977).
- [20] S. Levine, H. Halter, F. Mannis, Sol. Energy 2, 11 (1958).
- [21] R. J. Marcus, H. C. Wohlers, Sol. Energy 5, 44 (1961).
- [22] G. Jones II, B. R. Ramachandran, J. Org. Chem. 41, 798 (1976).
- [23] D. P. Schwendiman, C. Kutal, Inorg. Chem. 16, 719 (1977); C. Kutal, D. P. Schwendiman, P. Grutsch, Sol. Energy 19, 651 (1977).
- [24] R. R. Hautala, J. Little, E. Sweet, Sol. Energy 19, 503 (1977).
- [25] J. R. Bolton, Sol. Energy 20, 181 (1978).
- [26] G. Jones II, T. E. Reinhardt, W. R. Bergmark, Sol. Energy 20, 241 (1978).
- [27] T. Mukai, Y. Yamashita, Tetrahedron Lett. 1978, 357.
- [28] R. E. Scherz, R. J. Barlett, J. R. Kelly, N. E. Klostermann, R. A. Nathan, B. E. Sherwood, G. H. Stickford, R. E. Wyatt: Poster-Beitrag, 2nd Conference on Solar Energy Conversion. Cambridge (England), Aug. 1978.
- [29] E. Schuhmacher, Chimia 32, 193 (1978).
- [30] G. Jones II, Sh. Chiang, P. T. Xuan, J. Photochem. 10, 1 (1979).
- [31] AM2-Spektrum entnommen aus: Handbook of Geophysics. Kap. 16-19. United States Air Force, McMillan Company, New York 1960.
- [32] Anstelle von  $\Delta H$  (= in Form von Wärme abrufbare, gespeicherte Energie) sollte man bei Redoxsystemen, die Energie in anderer Form liefern können,  $\Delta G$  einsetzen.
- [33] G. Porter, M. D. Archer, Interdisc. Sci. Rev. 1, 119 (1976).
- [34] M. D. Archer, Sol. Energy 20, 167 (1978).
- [35] J. R. Bolton, J. Solid State Chem. 22, 3 (1977).
- [36] D. Trivich, P. A. Flynn in F. Daniels, J. A. Duffie: Solar Energy Research. Thames & Hudson, London 1955.
- [37] J. J. Loferski, J. Appl. Phys. 27, 777 (1956).
- [38] W. Shockley, H. J. Queisser, J. Appl. Phys. 32, 510 (1961).
- [39] M. Wolf, Energy Convers. 11, 63 (1971).
- [40] Messung und Definition photochemischer Quantenausbeuten siehe H. Mauser: Formale Kinetik. Bertelsmann Universitätsverlag 1974, S. 133 ff.; H.-D. Scharf, J. Fleischhauer in Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Band 4/5a, Teilband 1. Thieme, Stuttgart 1976. - Der hier gewählte Ausdruck  $\phi_B^A$  steht für das Verhältnis der Zahl der erzeugten Moleküle B zur Zahl der von A (oder Sens oder Cat) absorbierten Photonen. Das ist zugleich die Wahrscheinlichkeit der Bildung von B nach Absorption eines Photons durch A (oder Sens oder Cat).
- [41] H. Leismann, H. W. Gaidetzka, J. Berix, J. Mattay, H.-D. Scharf, Tetrahedron Lett. 1976, 3927.
- [42] J. G. Calvert in A. M. Zarem, D. D. Erway: Introduction to the Utilization of Solar Energy. McGraw-Hill, New York 1963.
- [43] K. B. Wiberg, H. A. Connon, J. Am. Chem. Soc. 98, 5411 (1976).
- [44] D. S. Kabakoff, J. C. G. Bünzli, J. F. M. Oth, W. B. Hammond, J. A. Berson, J. Am. Chem. Soc. 97, 1510 (1975).
- [45] N. A. Belikova, L. G. Vol'fon, K. V. Kuznetsova, N. N. Mel'nikov, A. I. Person, A. F. Plate, M. A. Pryanishnikova, Zh. Prikl. Khim. 33, 454 (1960).
- [46] G. S. Hammond, N. J. Turro, A. Fischer, J. Am. Chem. Soc. 83, 4675 (1961).
- [47] S. J. Cristol, R. L. Snell, J. Am. Chem. Soc. 76, 5000 (1954) [für (1)/(2), R = COOH].
- [48] S. J. Cristol, R. L. Snell, J. Am. Chem. Soc. 80, 1950 (1958) [für (1)/(2), R = COOH].
- [49] W. G. Dauben, R. L. Curgill, Tetrahedron 15, 197 (1961).
- [50] G. S. Hammond, P. Wyatt, C. D. DeBoer, N. J. Turro, J. Am. Chem. 86, 2532 (1964).
- [51] H. Prinzbach, J. Rivier, Tetrahedron Lett. 1967, 3713.
- [52] S. Murov, G. S. Hammond, J. Phys. Chem. 72, 3797 (1968).

- [53] D. P. Schwendiman, C. Kutal, J. Am. Chem. Soc. 99, 5677 (1977).  
 [54] P. A. Grutsch, C. Kutal, J. Am. Chem. Soc. 99, 6460 (1977).  
 [55] H. Hogeveen, H. C. Volger, J. Am. Chem. Soc. 89, 2486 (1967).  
 [56] H. C. Volger, H. Hogeveen, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 86, 1066 (1967).  
 [57] J. Manassen, J. Catal. 18, 38 (1970).  
 [58] H. Hogeveen, B. J. Nusse, Tetrahedron Lett. 1973, 3667.  
 [59] H. Hogeveen, B. J. Nusse, Tetrahedron Lett. 1974, 159.  
 [60] R. B. King, E. M. Sweet, J. Org. Chem. 44, 385 (1979).  
 [61] K. C. Bishop III, Chem. Rev. 76, 461 (dort 467) (1976).  
 [62] M. Frey, J. Chem. Soc. 1964, 365.  
 [63] R. C. Cookson, J. Hudec, R. O. Williams, J. Chem. Soc. C 1967, 1382.  
 [64] Shell Development Company.  
 [65] G. Bernhard, F. Korte, Angew. Chem. 77, 133 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 149 (1965).  
 [66] F. Wilkinson, J. T. Dubois, J. Chem. Phys. 39, 377 (1963); A. Gupta, G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc. 98, 1218 (1976).  
 [67] B. C. Roquette, J. Am. Chem. Soc. 85, 3700 (1963).  
 [68] K. Alder, F. H. Flock, Chem. Ber. 87, 1916 (1954).  
 [69] G. O. Schenck, R. Steinmetz, Chem. Ber. 96, 520 (1963).  
 [70] J. Blum, C. Zlotogorski, H. Schwarz, G. Höhne, Tetrahedron Lett. 1978, 3501.  
 [71] D. Vorländer, J. v. Pfeiffer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52, 325 (1919).  
 [72] G. B. Kistiakowsky, J. Am. Chem. Soc. 52, 102 (1930).  
 [73] E. Müller, Pure Appl. Chem. 16, 153 (1968).  
 [74] H. Gerischer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 1046 (1976); H. Tributsch, Nachr. Chem. Tech. Lab. 26, 509 (1978).  
 [75] H.-D. Scharf, R. Weitz, Tetrahedron, im Druck.  
 [76] A. Eckert, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58, 318 (1925); 60, 1691 (1927).  
 [77] H.-D. Scharf, R. Weitz: 12th Jerusalem Symposium on Catalysis in Chemistry and Biochemistry, Jerusalem, Apr. 1979. Reidel/Elsevier, Dordrecht 1979.  
 [78] W. F. Engel, M. I. Waale, S. Müller, Chem. Ind. (London) 1962, 76.  
 [79] F. R. Minz, R. Schliebs, Chem. Unserer Zeit 12, 135 (1978).  
 [80] O. P. Studzinskii, N. I. Ritshchev, A. V. El'tsov, A. V. Devekki, Zh. Org. Khim. 4, 774 (1972).  
 [81] C. F. Wilcox, S. Winstein, W. G. MacMillan, J. Am. Chem. Soc. 82, 5450 (1960). UV-Spektrum in Ethanol.  
 [82] Aus: Handbook of Chemistry and Physics, 56. Aufl. CRC-Press, Cleveland (Ohio) 1975/76.  
 [83] Als  $\lambda_{gr}$  wurde die langwelligste Schulter des UV-Spektrums in  $\text{CHCl}_3$  genommen.  
 [84] Eigene Messung in  $\text{CHCl}_3$ .  
 [85]  $\lambda_{gr}$  bei  $\epsilon = 0.01$ .  
 [86] G. Kaupp, H. Prinzbach, Justus Liebigs Ann. Chem. 725, 52 (1969).  
 [87] G. Kaupp, H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta 52, 956 (1969).  
 [88]  $\lambda_{gr}$  bei 10%  $\epsilon_{\text{max}}$ .  
 [89] Als  $\lambda_{gr}$  wurde das langwelligste Maximum des Phosphoreszenz-Anregungsspektrums bei 77 K [75] genommen.  
 [90] R. Govindjee, E. Ralinowitch, Govindjee, Biochem. Biophys. Acta 162, 539 (1968); Govindjee, R. Govindjee in Govindjee: Bioenergetics of Photosynthesis, Academic Press, New York 1975.  
 [91] [Norbornadien (1a)] = 0.02 mol/l; dieser Wert reicht für eine Energietransferausbeute > 99%, aus [94], wenn man voraussetzt, daß die Triplettlebensdauer des Acetophenons ca.  $6 \cdot 10^{-7}$  s beträgt [66] und die Energieübertragung diffusionskontrolliert verläuft. Zu Vergleichszwecken wird hier eine Schichtdicke  $d = 5$  cm angenommen; das entspricht einem Volumen von  $50 \text{ l/m}^2$ .  
 [92] Hier wird unter der Annahme, daß  $\text{CuCl}$  zu > 99% komplexiert wird [53], die stöchiometrische Menge an Norbornadien (1a) angesetzt.  
 [93] Für die sensibilisierte Reaktion muß hier optimaler Energietransfer angenommen werden. Es muß gelten [94]:  $K_{\text{ET}} \cdot [A] \gg 1/\tau_{\text{Sens}}^*$ ;  $K_{\text{ET}}$  = Geschwindigkeitskonstante der Energieübertragung von  $\text{Sens}^*$  auf A,  $\tau_{\text{Sens}}^*$  = Lebensdauer des Sensibilisators im angeregten Zustand.  
 [94] H. D. Scharf, H. Leismann, H. W. Gaidetzka: Bimolekulare Photoreaktionen in Lösung, Aufklärung von Reaktionsmechanismen mit Hilfe von Konzentrations- und wellenlängenabhängigen Produktquantenausbeuten. Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 2748, Westdeutscher Verlag, Opladen 1978.  
 [95] O. Diels, K. Alder, Justus Liebigs Ann. Chem. 490, 236 (1932).

## Die Geschwindigkeit des reaktiven Abbaus anthropogener Emissionen in der Atmosphäre<sup>[\*\*]</sup>

Von Heinz Georg Wagner und Reinhard Zellner<sup>[\*]</sup>

Anthropogene Emissionen, z. B.  $\text{SO}_2$ , CO,  $\text{NO}_x$  und Kohlenwasserstoffe, sind eine Störung des natürlichen Gleichgewichts der Atmosphäre. Das Ausmaß dieser Störung wächst global aufgrund der direkten oder indirekten photochemischen „Selbstreinigung“ der Atmosphäre nicht wesentlich über das natürliche „Rauschen“ hinaus. Regional aber ergeben sich zum Teil deutlich überhöhte Konzentrationen dieser Spurenstoffe; sie werden durch Radikal-Reaktionen mit sehr unterschiedlicher, aber stoffspezifischer Geschwindigkeit abgebaut.

### 1. Einleitung

Die Zusammensetzung der natürlichen Atmosphäre ist bestimmt durch ein dynamisches Gleichgewicht zwischen ihren Komponenten und den Massenaustausch mit Hydro- und Biosphäre<sup>[1]</sup>. Vom Menschen verursachte – „anthropogene“ – Emissionen sind eine Störung dieses Gleichgewichts. Menge und Art der emittierten Stoffe sind im allgemeinen örtlich und zeitlich sehr verschieden, so daß die Umwelt auch unterschiedlich beeinflusst wird. Während global bisher alle Emissionen (mit Ausnahme von  $\text{CO}_2$ <sup>[2]</sup>) nicht

wesentlich über das natürliche „Rauschen“ hinauswachsen, sind lokal und regional zum Teil deutliche Überhöhungen zu erkennen.

Tabelle 1. Globale Emissionen und charakteristische Konzentrationen einiger atmosphärischer Spurengase. R = Überhöhung (Konzentrationsverhältnis).

	Emittierte Menge [ $10^6 \text{ t a}^{-1}$ ]		Konzentration [ppm]		R
	natürlich	anthropogen	reine Luft	verunreinigte Luft	
$\text{CO}_2$	1000000	14000	320	400	1.3
CO	33	300	0.1	60	600
$\text{CH}_4$	1600	50	1.5	2.5	1.7
$\text{NO}_x$	1090	53	0.001	0.2	200
$\text{SO}_2$	5	70	0.0002	0.2	1000

Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der globalen Emissionen einiger wichtiger Spurengase<sup>[3, 4]</sup>, aufgeteilt in

[\*] Prof. Dr. H. Gg. Wagner, Dr. R. Zellner  
 Institut für Physikalische Chemie der Universität  
 Tammannstraße 6, D-3400 Göttingen

[\*\*] Nach einem Plenarvortrag anlässlich der ACHEMA 79, am 18. Juni 1979 in Frankfurt/Main.