

Gleichgewichtsdiskussion zweier Photoredox-Systeme

Gion Calzaferri * und Hans-Rudolf Grüniger

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bern, Schweiz

(Z. Naturforsch. 32a, 1036–1041 [1977]; eingegangen am 4. Juli 1977)

*Chemical Equilibria of two Photoredox Systems
(Photoredox Systems), Thionin Type and Iodine Type*

One of the main features in which reversible photoredox systems differ from each other is their stoichiometry. It is interesting to compare thionin type and iodine type reactions, which are two principally different systems: Absorption of one photon causes in the former transfer of one electron, while in the latter two electrons are exchanged. The dependence of the normalized concentrations versus the reduction degree differs completely in the two systems. Our comparison shows how valuable information is obtained by a careful inspection of the equilibrium situation.

1. Einleitung

Der erste Schritt in photogalvanischen Zellen ist eine Photoredoxreaktion. Würden die Folgereaktionen ohne Energieverlust ablaufen, so wäre der größtmögliche Wirkungsgrad η_{\max} für die Umwandlung von Lichtenergie in elektrochemische Energie nur durch diesen ersten Schritt begrenzt. In Wirklichkeit gibt es eine Anzahl weiterer Verlustmechanismen. Diese sollen hier nicht zur Sprache kommen, da sie zum Teil bereits von anderen Autoren diskutiert worden sind¹. Es gibt zahlreiche Vorschläge zur Konstruktion photogalvanischer Zellen und es werden in der Literatur auch einige Probleme, die bei der praktischen Nutzung auftreten, diskutiert^{1, 2}. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, wie, ausgehend von einer sorgfältigen Analyse der Gleichgewichtslage des homogenen Dunkelsystems, wertvolle Information grundsätzlicher Art abgeleitet werden kann. Probleme der Elektrodenkinetik – die weitgehend von der gewählten Anordnung abhängen – oder mechanistische Überlegungen werden nicht zur Sprache kommen. Um einige Begriffe festzulegen, betrachten wir zunächst folgende vereinfachte Situation (Abb. 1 a): Ein Molekül A absorbiere ein Lichtquant und werde im elektronisch angeregten Zustand zu einem Akzeptor A* gegenüber einer zweiten Verbindung D. Dadurch kann D von A* oxidiert werden. Das elektronisch angeregte Teilchen A* wirkt als Oxidationsmittel, weshalb wir diese Reaktion als Photooxidation bezeichnen. Wie lange die Ladungstrennung aufrecht erhalten bleibt, hängt von der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger für die Rückreaktion

gehend von einer sorgfältigen Analyse der Gleichgewichtslage des homogenen Dunkelsystems, wertvolle Information grundsätzlicher Art abgeleitet werden kann. Probleme der Elektrodenkinetik – die weitgehend von der gewählten Anordnung abhängen – oder mechanistische Überlegungen werden nicht zur Sprache kommen. Um einige Begriffe festzulegen, betrachten wir zunächst folgende vereinfachte Situation (Abb. 1 a): Ein Molekül A absorbiere ein Lichtquant und werde im elektronisch angeregten Zustand zu einem Akzeptor A* gegenüber einer zweiten Verbindung D. Dadurch kann D von A* oxidiert werden. Das elektronisch angeregte Teilchen A* wirkt als Oxidationsmittel, weshalb wir diese Reaktion als Photooxidation bezeichnen. Wie lange die Ladungstrennung aufrecht erhalten bleibt, hängt von der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger für die Rückreaktion

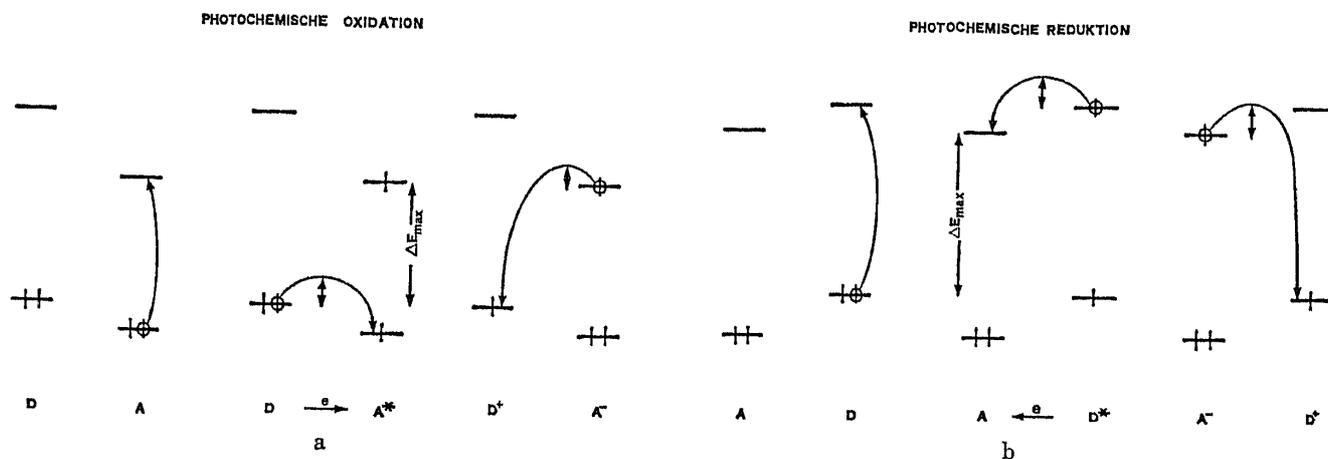
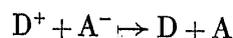


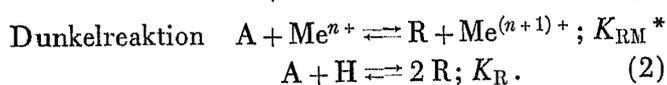
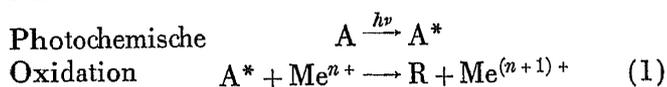
Abb. 1. Schematische Darstellung einer bimolekularen Photooxidation a) und Photoreduktion b).

ab. Auf ähnliche Weise läßt sich die in Abb. 1 b dargestellte Photoreduktion beschreiben. Aus diesen Abbildungen geht die wichtige Tatsache, daß bei der Entnahme des Elektrons das Einelektronenniveau absinkt bzw. bei der Aufnahme eines Elektrons ansteigt, nicht hervor.

Ein Hauptmerkmal, durch das sich reversible Photoredoxsysteme unterscheiden, ist ihre Stöchiometrie. Es sollen zwei Systeme einander gegenübergestellt werden: nämlich Systeme vom Thionintyp, bei denen mit einem Photon höchstens ein Redoxäquivalent freigesetzt werden kann, und Systeme vom Iodtyp, bei denen mit einem Photon zwei Redoxäquivalente freigesetzt werden können.

2. Systeme vom Thionintyp

Systeme vom Thionintyp werden durch folgendes Minimalschema beschrieben:



Durch Aufnahme der Energie eines Photons wird die lichtabsorbierende Verbindung A in einen elektronisch angeregten Zustand A* übergeführt. A* besitzt ein anderes Redoxpotential als A und kann als Oxidations- oder Reduktionsmittel gegenüber einem Partner wirken. Wirkt A* als Oxidationsmittel gegenüber einem Meⁿ⁺, so wird es zu R redu-

* K_{RM} ist so definiert, daß die p_H-Abhängigkeit dieser Reaktion berücksichtigt wird.

ziert³. In einer darauf folgenden Dunkelreaktion kann die einfach reduzierte Form R vom Me⁽ⁿ⁺¹⁾⁺ wieder oxidiert werden. Häufig ist zusätzlich die Disproportionierung 2 R → A + H zu beobachten. In einigen Systemen dürften weitere Dunkelreaktionen, wie man sie z. B. bei den Chinoxalinen kennt, eine Rolle spielen^{4, 5}. Solche Reaktionen, die für die Kinetik und das reversible Verhalten sehr wichtig sein können⁵, spielen bei den in der vorliegenden Arbeit angestellten Überlegungen eine untergeordnete Rolle. Zunächst interessiert uns die Frage, welche Aussagen aus einer Diskussion der Gleichgewichte (c) und (d) für das ganze photochemische System abgeleitet werden können. Dazu ist es nützlich, den Reduktionsgrad r des Systems folgendermaßen zu definieren^{**}:

$$r = \frac{R + 2 H + \text{Me}^{n+}}{2 G_0 + M_0}; \quad 1 \geq r \geq 0. \quad (3)$$

G₀ steht für die Gesamtkonzentration an A, R und H, und M₀ für die Gesamtkonzentration an Meⁿ⁺ und Me⁽ⁿ⁺¹⁾⁺.

$$\begin{aligned} G_0 &:= A + R + H \\ M_0 &:= \text{Me}^{n+} + \text{Me}^{(n+1)+} \\ S_0 &:= 2 G_0 + M_0. \end{aligned}$$

Der Reduktionsgrad r ist ein Maß für die Anzahl Reduktionsäquivalente, die dem System relativ zu A = G₀ und Me⁽ⁿ⁺¹⁾⁺ = M₀ zugeführt wurden. Wenn wir vom Druck, vom Lösungsmittel und von S₀ ab-

** Die von L. Michaelis eingeführte Definition des Reduktionsgrades bezieht sich nur auf das durch K_R beschriebene Gleichgewicht und ist zur Behandlung der hier vorliegenden Probleme ungeeignet^{5, 6}.

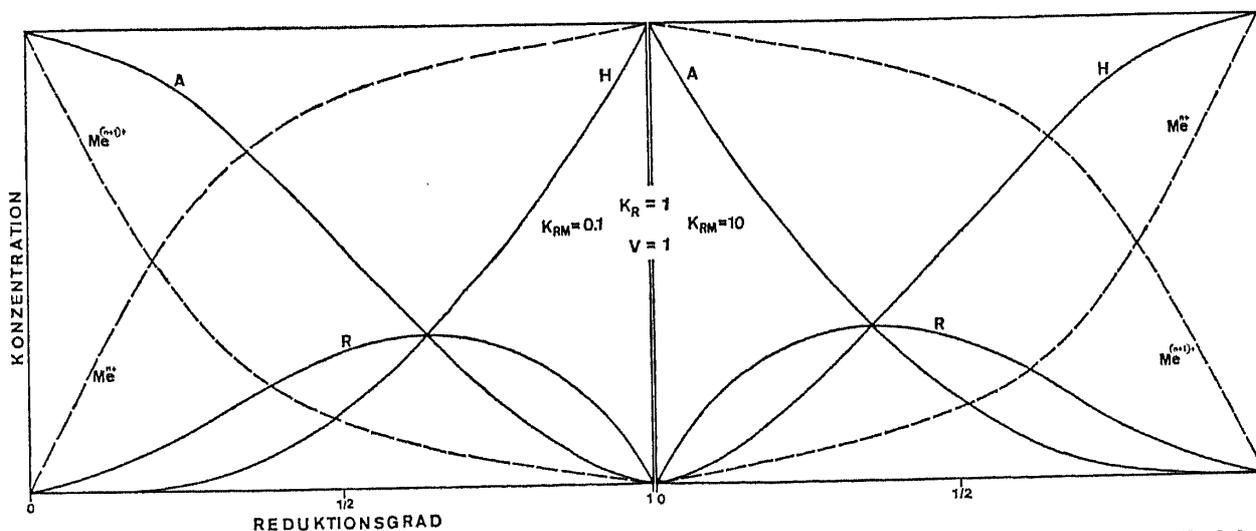


Abb. 2. Darstellung der Konzentrationen von A, R, H, Meⁿ⁺ und Me⁽ⁿ⁺¹⁾⁺ im Gleichgewicht in Funktion des Reduktionsgrades r.

sehen, so besitzt das Gleichgewichtssystem (2) vier wesentliche Freiheitsgrade⁷:

- den Reduktionsgrad r ,
- das Verhältnis $v = M_0/G_0$,
- den p_H ,
- und die Temperatur T .

Es ist interessant, den Verlauf der Gleichgewichtskonzentrationen von A, R, H, Me^{n+} und $Me^{(n+1)+}$ in Abhängigkeit des Reduktionsgrades r mit K_R und K_{RM} als Parameter zu untersuchen^{***}. In Abb. 2 sind diese Konzentrationen für $K_R = 1$, $K_{RM} = 10^{\pm 1}$ und $v = 1$ aufgetragen.

In Abb. 3 sind neben den Gleichgewichtskonzentrationen auch die Gleichgewichtspotentiale

$$E_{A/R} = E_{A/R}^0 + (RT/F) \ln(A/R)$$

$$E_{Me^{(n+1)+}/Me^{n+}} = E_{Me^{(n+1)+}/Me^{n+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{Me^{(n+1)+}}{Me^{n+}} \quad (4)$$

ingezeichnet. Die beiden Kurven $E_{A/R}(r)$ und $E_{Me^{(n+1)+}/Me^{n+}}(r)$ wurden der Übersichtlichkeit halber um ΔE voneinander getrennt, da im Gleichgewicht $E_{A/R}(r)$ gleich $E_{Me^{(n+1)+}/Me^{n+}}(r)$ ist. In dieser Abbildung ist die Gleichgewichtskonstante K_R sehr groß gewählt, weshalb zwei deutlich ausgeprägte Potentialsprünge auftreten. Um das Verhalten des Systems unter Belichtung zu diskutieren, ist es notwendig,

^{***} Die Berechnung dieser Kurven erfolgte nach einer früher beschriebenen Methode⁷.

einen möglichst günstigen Reduktionsgrad r_0 als Ausgangslage für die Photooxidation zu wählen. Die ungefähre Lage von r_0 ist im allgemeinen durch die Bedingungen festgelegt, daß $Me_0^{(n+1)+}$ wegen der Rückreaktion $Me^{(n+1)+} + R \rightarrow Me^{n+} + A$ minimal gehalten werden sollte, und daß es günstig ist, die Bedingung $A_0 \approx G_0$ möglichst gut zu erfüllen. Unter Belichtung bewegen sich die einzelnen Reaktionspartner in den mit den Pfeilen gekennzeichneten Richtungen. Dabei gilt es zu beachten, daß sich der Reduktionsgrad r_0 nicht ändert, da dem Gesamtsystem keine Reduktionsäquivalente zu- oder abgeführt werden. Entsprechend den Konzentrationsänderungen werden die chemischen Potentialdifferenzen $\Delta G_{Me^{(n+1)+}/Me^{n+}}$ und $\Delta G_{A/R}$ aufgebaut. Um mit einem linearen Maßstab arbeiten zu können, wurde in Abb. 3 das Verhältnis $v = M_0/G_0 = 5$ klein gewählt, weshalb $\Delta G_{Me^{(n+1)+}/Me^{n+}}$ nicht vernachlässigbar ist. Damit die Photooxidation mit großer Quantenausbeute abläuft, muß dieses Verhältnis in Systemen vom Thionintyp viel größer gewählt werden, so daß $\Delta G_{Me^{(n+1)+}/Me^{n+}}$ gegenüber $\Delta G_{A/R}$ vernachlässigt werden kann. Weil nur Lichtabsorption von A zu einer Photooxidation führen kann, muß in photogalvanischen Zellen die Bedingung erfüllt sein, daß die Lösung nie wesentlich von A verarmen darf. Das hat zur Folge, daß in Zellen, bei denen man Strom ziehen möchte, nur der erste Potentialsprung ausgenutzt werden kann. Wird mit μ das chemische Potential und mit Δ der photochemische Umsatz bezeich-

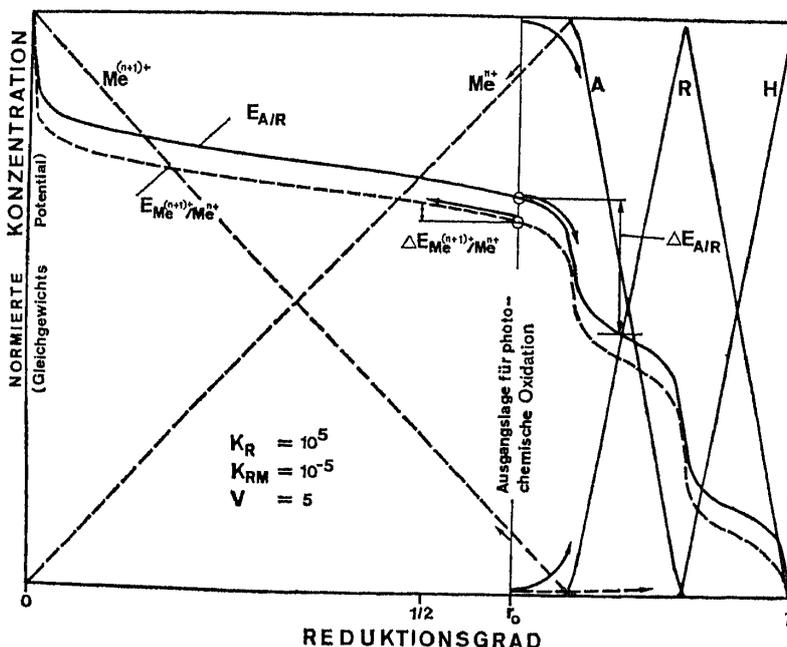


Abb. 3. Darstellung der normierten Konzentrationen von A, R, H, Me^{n+} und $Me^{(n+1)+}$ im Gleichgewicht in Funktion des Reduktionsgrades r . Zusätzlich sind die Gleichgewichtspotentiale $E_{A/R}$ und $E_{Me^{(n+1)+}/Me^{n+}}$ gegen r aufgetragen. Die beiden Kurven $E_{A/R}(r)$ und $E_{Me^{(n+1)+}/Me^{n+}}(r)$, die im Gleichgewicht identisch sind, wurden der Übersichtlichkeit halber um ΔE voneinander getrennt aufgetragen. Eine besonders günstige Ausgangslage des Reduktionsgrades für eine Photooxidation des Me^{n+} ist mit r_0 gekennzeichnet. Die Pfeile geben die Richtungen an, in die sich die Reaktionspartner bei Belichtung bewegen. Dabei gilt es zu beachten, daß der Reduktionsgrad r_0 unter Belichtung nicht verändert wird, da bezogen auf das Gesamtsystem keine Reduktionsäquivalente zu- oder abgeführt werden. Für das Redoxpotential ist die Gesamthöhe des Bildes auf 1 Volt normiert. Dies gilt auch für die Abbildungen 4 und 5.

net, so können diese Aussagen formelmäßig auf folgende Art dargestellt werden:

$$\Delta G^{(1)} = \mu_R + \mu_{\text{Me}^{(n+1)+}} - \mu_A - \mu_{\text{Me}^{n+}}, \quad (5)$$

$$\Delta G^{(2)} = 2 \mu_R - \mu_A - \mu_H. \quad (6)$$

Es ist nützlich anzunehmen, das Gleichgewicht $A + H \rightleftharpoons 2R$ sei innerhalb des interessierenden Zeitmaßstabs immer eingestellt. Diese Annahme vereinfacht die folgende Diskussion, ohne daß wesentliche Aussagen verloren gehen.

Werden die Ausgangskonzentrationen bei r_0 mit dem Index (0) gekennzeichnet, und beschreibt Δ_H den photochemisch erzeugten Anteil an H und Δ den Verlust an A, so gilt:

$$\Delta G^{(1)} = -RT \ln K_{\text{RM}} \quad (7)$$

$$+ RT \ln \frac{(R_0 + \Delta - \Delta_H) (\text{Me}_0^{(n+1)+} + \Delta)}{(A_0 - \Delta) (\text{Me}_0^{n+} - \Delta)},$$

$$0 = -RT \ln K_R + RT \ln \frac{(R_0 + \Delta - \Delta_H)^2}{(A_0 - \Delta) (H_0 + \Delta_H)}. \quad (8)$$

Diese beiden Gleichungen können durch Auflösen von (8) nach $(R_0 + \Delta - \Delta_H)/(A_0 - \Delta)$ und durch Einsetzen des Ergebnisses in (7) umgeformt werden zu:

$$\Delta G^{(1)} = -RT \ln \frac{K_{\text{RM}}}{K_R} \quad (9)$$

$$+ RT \ln \frac{H_0 + \Delta_H}{R_0 + \Delta - \Delta_H} \frac{\text{Me}_0^{(n+1)+} + \Delta}{(\text{Me}_0^{n+} - \Delta)}.$$

Calvert hat den Wirkungsgrad Q für die Umwandlung von monochromatischem Licht der Wellenlänge λ bei der Temperatur T mit

$$Q = \Phi (\Delta G_T^0 / E_\lambda) \quad (10)$$

angegeben⁸. E_λ ist die Energie des Lichtes pro Einstein bei der Wellenlänge λ , Φ ist die Quantenausbeute und ΔG_T^0 die Änderung der freien molaren Enthalpie zwischen den Ausgangsprodukten und den photochemisch erzeugten Endprodukten. Für nicht-monochromatisches Licht kann diese Formel leicht sinngemäß abgeändert werden. Anwendung des Ausdrucks (10) auf (9) würde bedeuten, daß der Betrag des zweiten Gliedes in (9) einen viel kleineren Wert annimmt, als der Betrag des ersten Gliedes. Diese Bedingung ist im allgemeinen nicht erfüllt. In photogalvanischen Zellen vom Thionintyp kann Gl. (10) trotzdem als Abschätzung für den größtmöglichen Wirkungsgrad verwendet werden. Es ist

zwar möglich, $|\Delta G_T^{(1)}|$ -Werte zu erzielen, die größer sind als $|\Delta G_T^0|$. Wie man leicht aus Abb. 3 erkennen kann, sind diese jedoch mit einem so geringen Stoffumsatz verbunden, daß eine Leistungsnutzung nicht in Frage kommt. Für den Fall, daß $K_R \gg 1$ ist, tritt anstelle von Gl. (9) der einfachere Ausdruck (7). Damit folgen die Näherungsformeln (11) für die größtmögliche auswertbare chemische Potentialdifferenz in Systemen vom Thionintyp:

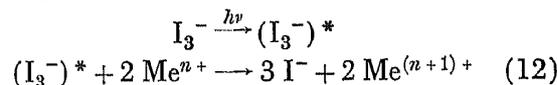
$$\Delta G_{25^\circ}^{\text{max}} \approx -1.36 \cdot \log (K_{\text{RM}}/K_R) \text{ [kcal/Mol]} \quad (11)$$

$$\Delta G_{25^\circ}^{\text{max}} \approx -1.36 \cdot \log K_{\text{RM}}.$$

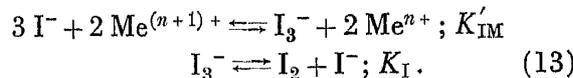
3. Systeme vom Iodtyp

Wie bereits erwähnt, sind Photoredoxsysteme bekannt, bei denen mit einem Photon zwei Redoxäquivalente freigesetzt werden^{9, 10}:

Photochemische Redoxreaktion



Dunkelreaktion



Wiederum soll der Reduktionsgrad r als Maß für die Anzahl Redoxäquivalente dienen, die relativ zu $\text{Me}^{(n+1)+} = M_0$ und $3 \text{I}_3^- = I_0$ zugeführt werden. Dabei steht M_0 für die Gesamtkonzentration an Metallionen und I_0 für die gesamte Iodmenge:

$$\begin{aligned} M_0 &:= \text{Me}^{n+} + \text{Me}^{(n+1)+}, \\ I_0 &:= \text{I}^- + 2 \text{I}_2 + 3 \text{I}_3^-. \end{aligned} \quad (14)$$

Folgende Definition erweist sich als zweckmäßig:

$$r := \frac{\text{Me}^{n+} + \text{I}^-}{M_0 + I_0}; \quad 0 \leq r \leq 1. \quad (15)$$

Mit v wird das Verhältnis M_0 zu I_0 bezeichnet:

$$v := M_0 / I_0. \quad (16)$$

Um das System (12), (13) in Funktion der drei wichtigen Freiheitsgrade r , v und M_0 zu diskutieren, ist es praktisch, folgende Normierung der Konzentrationen vorzunehmen:

$$\begin{aligned} \text{MO} &:= M_0 / e_c = 1 \\ [e_c] &:= \text{Mol/lit}. \end{aligned} \quad (17)$$

Es sei nun der Übersichtlichkeit halber angenommen, das Gleichgewicht $\text{I}_3^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + \text{I}^-$ liege so stark

auf der linken Seite, daß die Konzentration von I_2 in allen folgenden Betrachtungen vernachlässigbar ist. Diese Annahme schränkt die Gültigkeit der Überlegungen nicht ein und kann in speziellen Fällen ohne weiteres fallengelassen werden. Aufgrund der Definition (17) folgt:

$$K'_{IM} = \frac{[Me^{n+}]^2 [I_3^-]}{[Me^{(n+1)+}]^2 [I^-]^3} = \frac{MN^2 e_c^2 I_3 e_c}{MN I^2 e_c^2 I I^3 e_c^3}$$

$$= \frac{K_{IM}}{e_c^2}, \quad (18)$$

$$K_{IM} = K'_{IM} e_c^2. \quad (19)$$

Wird der, aufgrund von Gl. (17) normierte, durch Lichteinstrahlung erzeugte, Umsatz an I_3^- mit D bezeichnet, so gilt für die photochemisch erzeugte Änderung der freien Gibbs'schen Enthalpie $\Delta G^{(1)}$:

$$\Delta G^{(1)} = -RT \ln K_{IM} \quad (20)$$

$$+ RT \ln \frac{(MN - 2D)^2 (I_3 - D)}{(MN I + 2D)^2 (I I + 3D)^3}.$$

Analog wie bei den Systemen vom Thionintyp könnte, unter der Bedingung, daß zwei ideale Elektroden zur Verfügung stünden¹⁰⁻¹³, von denen eine nur für das I_3^-/I^- und die andere nur für das $Me^{(n+1)+}/Me^{n+}$ reversibel wären, die Potentialdifferenz

$$\Delta E = \Delta G^{(1)} / 2F \quad (21)$$

zwischen diesen beiden Elektroden gemessen werden. ΔG_T^0 ist also kein geeignetes Maß mehr für die Berechnung von Q . Es ist unbedingt notwendig, Gleichung (20) numerisch auszuwerten. Analog wie in den Abb. 2 und 3 sind in Abb. 4 und 5 die normierten Gleichgewichtskonzentrationen der Reaktionspartner Me^{n+} , $Me^{(n+1)+}$, I^- und I_3^- sowie das Gleichgewichtspotential $E_{Me^{(n+1)+}/Me^{n+}}$ in Funktion des Reduktionsgrades dargestellt. Im Gegensatz zu den Abb. 2 und 3 wurden zusätzlich die aus Gl. (20) berechneten Potentialdifferenzen — ausgehend von drei verschiedenen Reduktionsgraden — die bei dem photochemischen Umsatz ΔI_3^- entstehen, eingezeichnet. Aufgrund der Nernst'schen Gleichung ist es möglich, beliebig große Potentialdifferenzen zu erzielen. In dem in den Abb. 4 und 5 stark abfallenden Bereich ist dies wiederum mit sehr geringem Stoffumsatz verbunden, weshalb in einer photogalvanischen Zelle in diesem Potentialbereich auch kein interessanter Stromumsatz möglich ist.

Ein Bereich, in dem über eine konstante Potentialdifferenz Strom gezogen werden könnte, ist in Abb. 4 mit (1/2, 1/2) markiert. Vor allem von

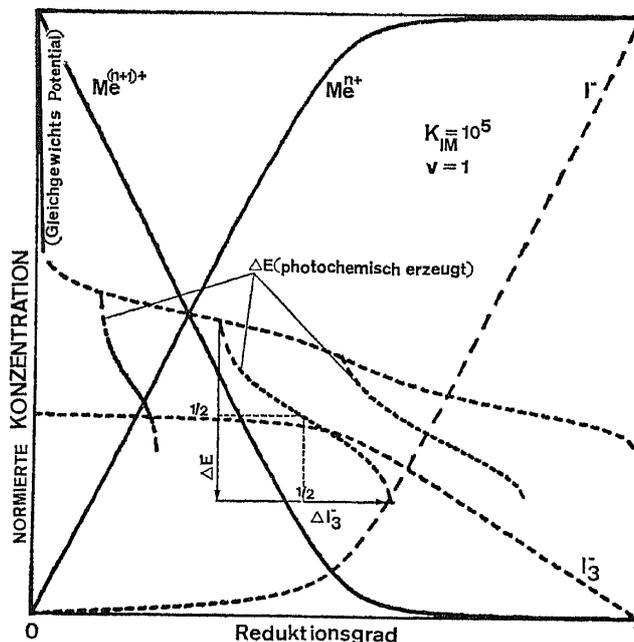


Abb. 4. In dieser Abbildung sind, ähnlich wie in Abb. 3, die normierten Gleichgewichtskonzentrationen der Reaktionspartner Me^{n+} , $Me^{(n+1)+}$, I^- und I_3^- sowie das Redoxpotential $E_{Me^{(n+1)+}/Me^{n+}}$ für die Gleichgewichtskonstante $K_{IM} = 10^5$ und das Verhältnis $v=1$ in Funktion des Reduktionsgrades r dargestellt. Zudem wurde die aus Gl. (20) berechnete Potentialdifferenz — ausgehend von drei verschiedenen Reduktionsgraden —, die bei dem photochemischen Umsatz ΔI_3^- erzeugt wird, eingezeichnet.

Gerischer wurden die Elektrodenprobleme, die für eine derartige Zelle zu lösen sind, diskutiert¹¹. Da K_{IM} quadratisch von der Normierungskonstanten e_c abhängt, wird ihr Wert bei einer Änderung der Gesamtkonzentration von z. B. zwei Zehnerpotenzen um vier Zehnerpotenzen verändert. Die Auswirkungen einer derartigen Änderung für $K_{IM} = 10^{\pm 2}$ und $v = 1/2$ sind in Abb. 5 veranschaulicht. Es ist also je nach Ausgangskonzentration und Reduktionsgrad auch bei einem System, das im Prinzip eine interessante Photoredoxreaktion eingeht, ohne weiteres möglich, daß diese aufgrund ungünstig gewählter Gleichgewichtsverhältnisse nicht beobachtet werden kann. Damit ist gezeigt, wie wichtig in manchen Fällen die Diskussion der thermischen Gleichgewichtssituation für das Verständnis des photochemischen Verhaltens eines Systems ist.

Herrn Prof. Dr. E. Schumacher danken wir herzlich für die Unterstützung dieser Arbeit. Sie wurde finanziert im Rahmen des Projektes Nr. 099-0.76.04 des Schweizerischen Nationalfonds.

H. R. G. dankt für ein Doktorandenstipendium des Stipendienfonds der Basler Chemischen Industrie zur Unterstützung von Doktoranden auf dem Gebiete der Chemie.

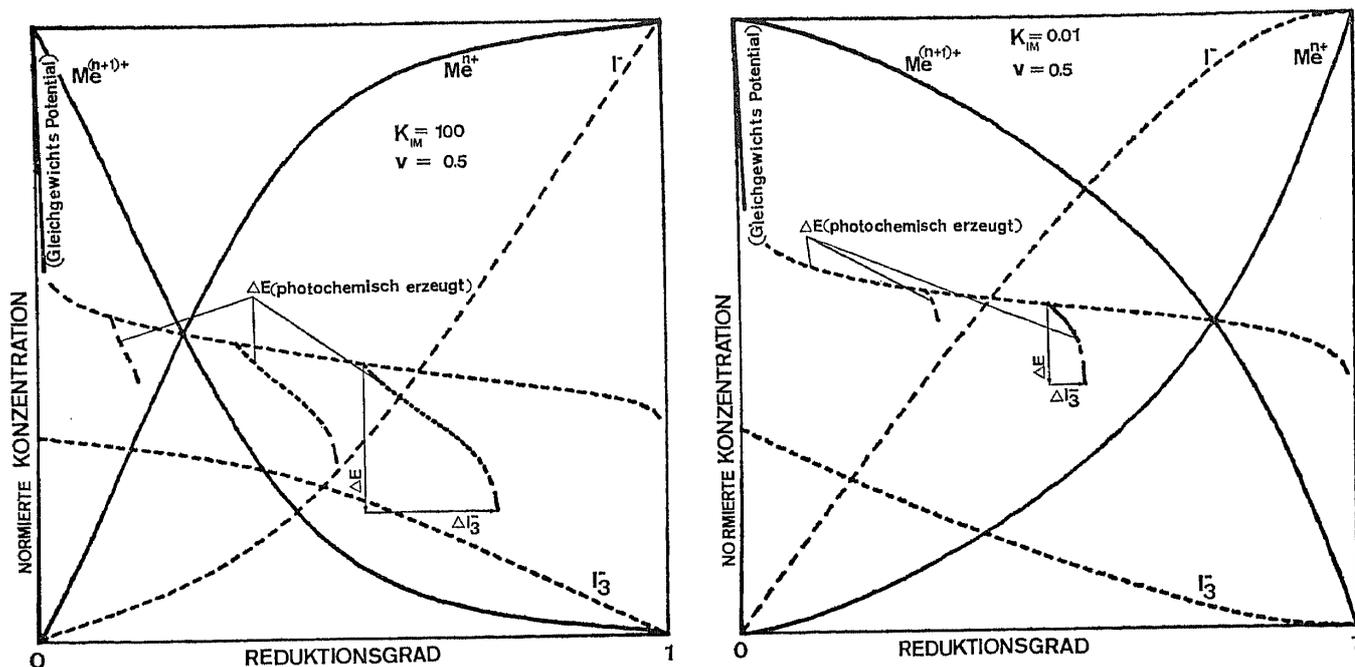


Abb. 5. Beschreibung: vgl. die Abbildung 3. Man beachte, daß das Jodsystein im Gegensatz zum Thioninsystem keine Symmetrie aufweist.

- ¹ M. D. Archer, *J. Appl. Electrochem.* **5**, 17 [1975]; M. D. Archer u. J. Albery-Oxford (im Druck); R. Gomer, *Electrochim. Acta* **20**, 13 [1975]; G. Calzaferri u. H. R. Grüniger, *Chimia* **31**, 58 [1977]; B. Sulzberger, Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität Bern, 1977.
- ² Chin-Tung Lin u. N. Sutin, *J. phys. Chem.* **80**, 97 [1976]; M. Eisenberg u. H. P. Silverman, *Electrochim. Acta* **5**, 1 [1961]; G. H. Brown, *Photochromism in Techniques of Chemistry*, John Wiley-Intersci., New York 1971; *Specialists Periodical Reports*, Vol. 6 und 7, Chemical Society, London 1975 und 1976.
- ³ E. Rabinowitch, *J. Chem. Phys.* **8**, 551 [1940].
- ⁴ M. Schellenberg u. R. Steinmetz, *Helv.* **52**, 431 [1969]; M. Schellenberg, *Helv.* **53**, 1151 [1970].
- ⁵ G. Calzaferri, Diss. Nr. 680, Institut für anorganische Chemie der Universität Freiburg (CH), 1971; G. Calzaferri u. Th. Dubler, *Ber. Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie* **76**, 1143 [1972].
- ⁶ L. Michaelis, *Chem. Review* **16**, 243 [1935].
- ⁷ Th. Dubler, C. Maissen u. G. Calzaferri, *Z. Naturforsch.* **31b**, 569 [1976].
- ⁸ J. G. Calvert, *Ohio J. Sci.* **53**, 293 [1953]; J. G. Calvert, in "Introduction to the Utilisation of Solar Energy", ed. A. M. Zarem and D. D. Erway, McGraw-Hill, New York 1963.
- ⁹ E. K. Rideal u. E. G. Williams, *J. Chem. Soc.* **127**, 258 [1925].
- ¹⁰ G. Calzaferri, Symposium Report on Photosynthetic Oxygen Evolution, Tübingen 1977 (im Druck).
- ¹¹ H. Gerischer, in *Physical Chemistry, An Advanced Treatise*, Vol. IXA, Edited by H. Eyring, Academic Press, New York 1970.
- ¹² D. Elliot, D. L. Zellmer u. H. A. Laitinen, *J. Electrochem. Soc.* **117**, 1343 [1970].
- ¹³ K. J. Vetter, *Elektrochemische Kinetik*, Springer-Verlag, Heidelberg 1961.