

deactivation. The extrapolated lifetime of $^3A^*$ is then still very much shorter than that observed in diffusionless systems, but it is difficult to establish the origin of the unimolecular or pseudo-unimolecular deactivation process. Quenching by residual oxygen still seems the most likely explanation, although it implies a repeated failure of the degassing procedure; the residual oxygen concentration should be of the order of 10^{-7} M to account for the observed rate constant k_1 , far above the concentration expected from the residual gas pressure of 10^{-6} Torr (if $[O_2] = 10^{-3}$ M at the normal atmospheric pressure, it would be 10^{-9} M at 10^{-6} Torr pressure).

The concentration-dependent rate constant k_2 can cover two quite distinct quenching mechanisms which both depend on $[A]$: the quenching by impurities contained in the solute, and the quenching by the solute (ground state A) itself, the so-called «concentration quenching».

At the lowest concentration of A ($2.74 \cdot 10^{-8}$ M) the pseudo-first-order rate constant is 15 s^{-1} from the observed lifetime of 1.55 ms and the extrapolated first-order rate constant $k_1 = 630 \text{ s}^{-1}$. Assuming a diffusion limited rate constant $k = 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ the quencher concentration comes to $1.5 \cdot 10^{-9}$ M, that is over 5% of the concentration of A. Since the results of the GC analysis of the anthracene sample used in this work give an absolute limit of 0.1% for all impurities, it must be concluded that the concentration-dependent process is the quenching of $^3A^*$ by ground state A. The quenching rate constant of $3.6 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ is however substantially lower than the diffusional limit (by a factor 30 approximately).

It is of course still an open question to what extent this type of quenching may be general; it remains to be seen also if its efficiency depends on the solvent. In any case it shows that the lifetime of triplet

states in solution depends on the solute concentration, and this should be given due consideration in the design of preparative photochemical experiments.

Received: May 11, 1987 [FC 107]

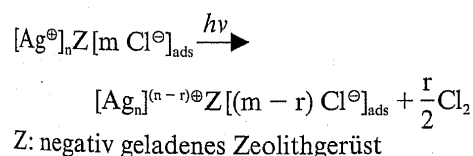
- [1] C. A. Parker: *Photoluminescence of Solutions*, Elsevier, Amsterdam (1968).
- [2] R. Livingston, W. R. Ware, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 2593.
- [3] S. P. McGlynn, T. Azumi, M. Kinoshita: *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (1969).
- [4] K. H. Grellmann, H. G. Scholtz, *Chem. Phys. Lett.* 62 (1979) 64.
- [5] J. Langelaar, G. Jansen, R. P. H. Rettschnick, G. J. Hoytink, *Chem. Phys. Lett.* 12 (1971) 86.
- [6] H. Labhart, W. Heinzelmann, in J. B. Birks (Ed.): *Organic Molecular Photophysics*, Vol. 1, Wiley, London (1973).
- [7] M. Gremaud, P.-H. Chassot, P. Suppan, *Chimia* 37 (1983) 379.

Photoelektrochemische Zelle mit 1.1 Volt Leerlaufspannung**

Gion Calzaferri* und Werner Spahn

Abstract: A photoelectrochemical cell with 1.1 V open circuit potential, short-time storage capacity, and high cell voltage is described. The cell is based on the photochemical decomposition of silver chloride into metallic silver and chlorine gas. Its open circuit potential is determined by the electromotive force $[Ag; AgCl:HCl(1M):Cl^{\ominus}; \frac{1}{2}Cl_2], E^0 = 1.14V$. Two cells in series can be used for photodecomposition of water to yield oxygen and hydrogen. It is the only photogalvanic cell known which makes possible such an experiment. Spectral sensitization can be achieved.

In einer Dispersion von Silberzeolith in Wasser kann nach Zugabe von Natriumchlorid in schwach saurem Milieu durch Belichten im nahen UV Silberchlorid in Silber und Chlor zerlegt werden^[1].



Nach Beobachtung eines Effekts, den wir «Eigensensibilisierung» nennen, gelang uns die spektrale Sensibilisierung dieser Reaktion ohne Zuhilfenahme von spe-

ziellen Sensibilisatoren^[2]. Zwischen einer Graphitelektrode und einem Silberblech, die in die Silberzeolith-Dispersion eintauchen, konnten wir unter Belichtung Potentialdifferenzen von mehr als 1000 mV messen. Am Silberblech stellt sich das Ag/AgCl-Potential ein, während die Graphitelektrode als Chlorelektrode wirkt. Wir hatten auch beobachtet, dass ein Silberstab, der in eine NaCl-Lösung taucht, nach Zutritt von Chlor weiterhin das Ag/AgCl-Potential annimmt, während sich an einer Graphit- oder Platinelektrode sofort das Cl_2/Cl^{\ominus} -Potential einstellt. Dieses Verhalten ist in Übereinstimmung mit dem Befund, dass die Rückreaktion des photochemisch gebildeten Chlors mit dem Silber sehr langsam abläuft.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen sind wir dabei, eine photoelektrochemische Zelle mit Kurzzeitspeicher, 1.1 V Leerlaufspannung und hoher Klemmenspannung zu realisieren. Wir beschreiben im folgenden ein Laborexperiment, anhand dessen

das Funktionsprinzip einer derartigen Zelle demonstriert werden kann. Wegen der hohen Klemmenspannung genügen zwei solche, in Serie geschaltete Zellen, um photoelektrochemische Wasserspaltung zu erreichen. Es ist uns somit gelungen, die einzige nicht im Sinne eines Halbleiters funktionierende photoelektrochemische Anordnung zu finden, die ein solches Experiment ermöglicht; sie ist nach der heute akzeptierten Nomenklatur als *photogalvanische Zelle* zu bezeichnen^[3]. Photogalvanische Zellen sind photoelektrochemische Anordnungen, bei denen in einer homogenen oder heterogenen Photoreaktion Produkte entstehen, die in einer Folgereaktion an geeigneten Elektroden umgesetzt werden können^[3,4].

Photoelektrochemische Anordnungen spielen bei Versuchen zur photochemischen Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie eine wichtige Rolle. Werden eine Elektrode und eine Gegenelektrode in eine Lösung oder Dispersion getaucht und miteinander über einen Widerstand verbunden, und entsteht unter Belichtung eine Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden, so spricht man von einer photoelektrochemischen Anordnung. Derartige Anordnungen kann man in zwei grosse Gruppen einteilen: Bei der Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie geht in die Gesamtbilanz im Idealfall keine chemische Veränderung ($\Delta G^0 = 0$) ein; wird Lichtenergie zur Erzeugung neuer Stoffe verwendet ($\Delta G^0 \neq 0$), so spricht man von Photoelektrosynthesezellen^[5]. Eine Zelle dieser Art, die zu vielen Untersuchungen geführt hat, wurde 1972 von *Fujishima* und *Honda* beschrieben^[6]. In einer einfachen Anordnung konnten sie durch Belichtung einer Titandioxidlektrode bei $\lambda \approx 380 \text{ nm}$ auf photochemi-

*Correspondence: Privatdozent Dr. G. Calzaferri
Institut für Anorganische, Analytische und
Physikalische Chemie
Universität Bern
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

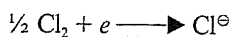
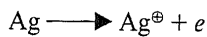
**Diese Arbeit wurde vom Nationalen Energie-Forschungs-Fonds (NEFF), Projekt 329, unterstützt.

schem Wege Wasserstoff und Sauerstoff aus Wasser in stöchiometrisch richtigem Verhältnis und mit guter Quantenausbeute ($\phi = 0.3$) herstellen.

Unsere Anordnung, die leicht in jedem Laboratorium aufgebaut werden kann, lässt sich sowohl als Photoelektrosynthese-Zelle als auch als photoelektrochemische Zelle zur Erzeugung von elektrischem Strom aus Licht betreiben. Der Ladevorgang ist durch die Reaktion



zu beschreiben und die Entladung durch



Als Photoelektrode dient ein AgCl-Schwamm auf einem Silberblech und als Chlorelektrode ein Platinblech. Der Elektrolyt ist eine 0.2 M Kaliumchloridlösung, die mit Salzsäure auf pH 2 eingestellt wird. Eine spezielle Eigenschaft des Systems ist es, dass kein Diaphragma benötigt wird, weil die Silberelektrode das $\text{Cl}_2/\text{Cl}^\ominus$ -Potential nicht annimmt und das AgCl genügend unlöslich ist, so dass es nicht zur Platinelektrode wandern kann. Da aber der Elektrodenabstand möglichst klein sein soll, empfiehlt es sich dennoch, zwischen die beiden Elektroden ein Kunststoffnetzchen einzubauen. Wir verwenden dazu Fluoropore-Filter FS mit 3.0 μm Maschenweite. Dieses Filter hat den zusätzlichen Vorteil, dass dadurch der Kathodenraum vor Lichteinwirkung geschützt wird. Die Herstellung der Silber/Silberchlorid-elektrode erfolgt durch anodische Oxidation eines Silberblechs in 0.2 M Kaliumchloridlösung bei pH 2 und einer Stromdichte von etwa 25 mA/cm^2 während einer Minute. Es ist wichtig, dass bei genügend grosser Stromdichte gearbeitet wird, damit eine möglichst grosse AgCl-Oberfläche entsteht. Kompakte AgCl-Schichten sind nicht oder fast nicht photoempfindlich. In Fig. 1 ist die Zelle schematisch dargestellt. Die photoempfindliche AgCl-Schicht wird belichtet. Dabei entstehen Chlor und reduziertes Silber. Das Chlor wandert zur Platinelektrode, an der sich das $\text{Cl}_2/\text{Cl}^\ominus$ -Potential einstellt. Unter Stromfluss wird das Cl_2 wieder reduziert und das Ag^0 oxidiert, so dass wieder Sil-

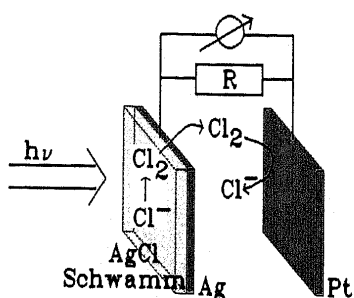


Fig. 1. Schematischer Aufbau der photoelektrochemischen Ag/AgCl-Zelle.

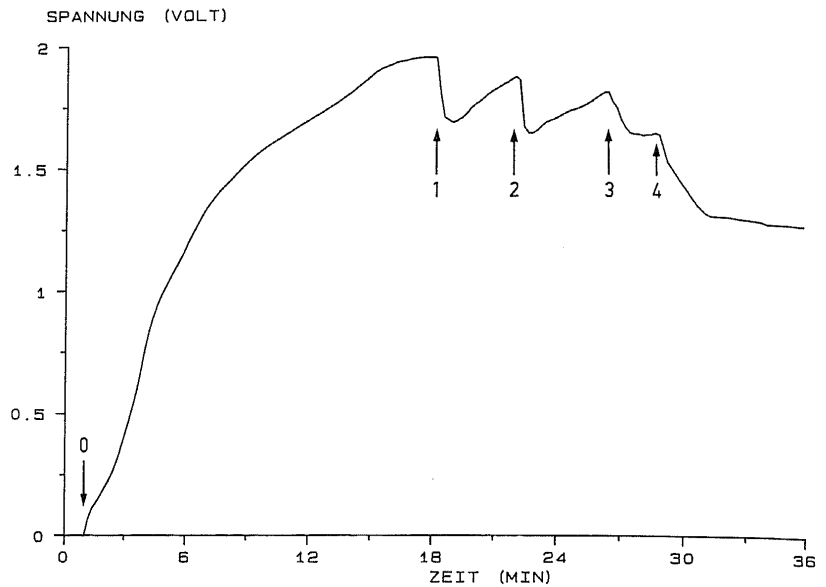


Fig. 2. Potential von zwei in Serie geschalteten Zellen. An der mit 0 markierten Stelle wurde die Belichtung eingeschaltet. Bei 1, 2, 3 und 4 wurde ein Widerstand von 1 $\text{M}\Omega$, 500 $\text{k}\Omega$, 200 $\text{k}\Omega$ bzw. 100 $\text{k}\Omega$ eingesetzt.

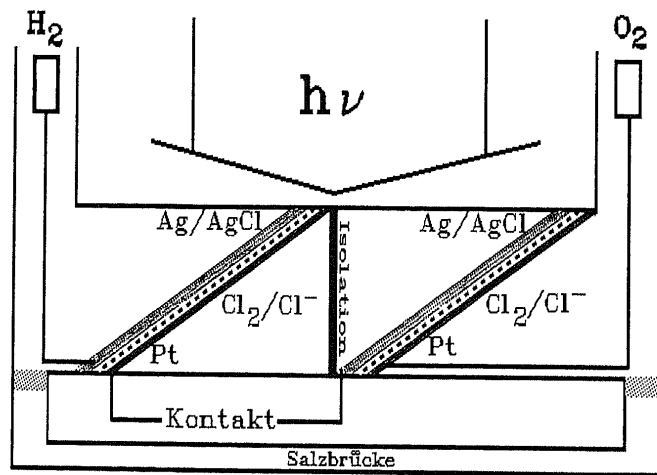


Fig. 3. Schematischer Aufbau zweier in Serie geschalteter Zellen zur Photoelektrolyse von Wasser.

berchlorid entsteht, das sich auf der Silberelektrode niederschlägt.

In Fig. 2 ist das Verhalten zweier solcher, in Serie geschalteter Zellen unter Belichtung dargestellt. Vor Beginn dieses Experiments wurden die Pt- und die Ag-Elektrode solange kurzgeschlossen, bis erstere das Ag/AgCl-Potential angenommen hatte, so dass eine Potentialdifferenz von null resultierte. An der im Diagramm mit einem Pfeil bezeichneten Stelle setzte die Belichtung ein. Nach kurzer Zeit stieg das Potential auf 1.9 V. Dass nicht lediglich eine Polarisations-Spannung beobachtet wird, kann durch Verkleinerung des Widerstands R (Fig. 1) auf einen endlichen Wert nachgewiesen werden. In dem in Fig. 2 gezeigten Experiment wurde das Potential bei den Widerständen $R_0 = \infty$, $R_1 = 1 \text{ M}\Omega$, $R_2 = 500 \text{ k}\Omega$, $R_3 = 200 \text{ k}\Omega$ und $R_4 = 100 \text{ k}\Omega$ beobachtet. Der Potentialabfall ist gering. Die Strom/Spannungscharakteristik einer solchen Zelle hängt wesentlich vom Detailaufbau ab, z. B. soll der

Innenwiderstand möglichst klein sein. Interessanter als Optimierungsfragen erschien uns aber zunächst die Frage, ob durch Serienschaltung zweier solcher photogalvanischer Zellen die Zerlegung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff gelingt.

Vor kurzem haben Bard und Mitarbeiter gezeigt, wie durch Serienschaltung von vier Halbleiter-Photoelektroden (CdSe/CoS) Wasserspaltung möglich ist^[7]. Wir haben dies jetzt mit nur zwei Elektroden versucht. Abgesehen davon, dass eine Salzbrücke erforderlich ist und dass Sauerstoff und Wasserstoff entstehen, ist die Versuchsanordnung (Fig. 3) gleich der, wie sie zur Messung der in Fig. 2 abgebildeten Kurve verwendet worden ist. Als Lichtquelle diente eine 450W-Xenonhochdrucklampe vom Typ PRA, die in der Regel nicht bei voller Leistung betrieben wurde. Der Infrarotanteil dieser Lampe wurde mit einem 10 cm dicken Wasserfilter weitgehend eliminiert.

H₂ wurde mit einem selbstentwickelten Wasserstoffsensoren nachgewiesen^[8], O₂ mit einem Clark-Sauerstoffsensoren^[9]. Die Sauerstoff- und Wasserstoffsignale waren reproduzierbar, das heisst, die Zell-Leistung reicht für die Photoelektrolyse von Wasser aus.

Schon früher wurde versucht, photoelektrochemische Silberchlorid-, Silberbromid- oder Silberiodid-Zellen aufzubauen, die beobachteten Effekte waren jedoch gering^[10,11]. Die jetzt von uns erreichte Zellspannung kommt den Bedingungen nahe, bei denen die Photoelektrolyse von Wasser bereits mit einer Zelle möglich sein sollte. Durch Serienschaltung von zwei Zellen gelangten wir zu diesem

Ziel. Gut präparierte Zellen sprechen auch auf grünes Licht an. Noch ist eine Reihe von Fragen – wie nach Stabilität, optimalem Zellaufbau, spektraler Sensibilisierung etc. – offen. Das Funktionsprinzip der Zelle ist jedoch eindeutig nachgewiesen.

Eingegangen am 4. Mai 1987 [FC 106]

- [1] G. Calzaferri, W. Spahni, *Chimia* 40 (1986) 435.
 [2] G. Calzaferri, W. Spahni, *J. Photochem.* 32 (1986) 151.
 [3] M. Archer, in J. Rabani (Ed.): *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Part B, Weizmann Science Press of Israel, Jerusalem (1982), p. 39–42.

- [4] G. Calzaferri, in J. Rabani (Ed.): *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Part A, Weizmann Science Press of Israel, Jerusalem (1982), p. 81–113.
 [5] B. Parkinson, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 431.
 [6] A. Fujishima, K. Honda, *Nature (London)* 238 (1972) 37; A. Fujishima, K. Kohayakawa, K. Honda, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 1487.
 [7] E.S. Smotkin, S. Cervera-March, A.J. Bard, A. Campion, M.A. Fox, T. Mallouk, S.E. Webber, J.M. White, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 6.
 [8] H.-R. Grüniger, B. Sulzberger, G. Calzaferri, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 2375.
 [9] L.C. Clark, US-Pat. 2913386 (17. 11. 1959).
 [10] S. Zaromb, M.E. Lasser, F. Kahlhammer, *J. Electrochem. Soc.* 108 (1961) 42.
 [11] H. Meier, W. Albrecht, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 69 (1965) 160.

COLUMNNA ANALYTICA



H. M. W.

In dieser Kolumne schreibt

Prof. Dr. H. M. Widmer

Analytische Forschung und Koordination

Ciba-Geigy AG, FO 5.2

CH-4002 Basel

regelmässig eigene Meinungsartikel oder lädt Gäste ein, allgemein interessierende Angelegenheiten der modernen Analytik zu kommentieren. Einwendungen aus dem Leserpublikum sind nicht unerwünscht (Adresse: siehe oben) und werden in angemessener Weise berücksichtigt.

Analytik in fliessenden Systemen (1)

Die Untersuchung erfolgte im Batch-Verfahren, und der Probenbehälter – Epruvette, Becherglas oder Reaktionskolben – übernahm zugleich auch die Funktion der Systemumhüllung, welche die Probe nach aussen abschloss und vor unerwünschten Veränderungen bewahrte. Dieser klassischen Methodik lag eine Denkweise zugrunde, die stark geprägt war von Prinzipien, die auch in unseren heutigen Betrachtungen eine wesentliche Rolle spielen werden. Unter anderen sind dies die Begriffe der *Probenidentität* und *Probenintegrität*.

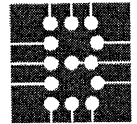
In der nasschemischen Untersuchung, die vor der Mitte unseres Jahrhunderts den Stand der Analytik bestimmte, wurden diese Begriffe in einer ganz bestimmten, der *statischen* Denkweise entsprungenen Bedeutung verwendet. Bei ihrer Anwendung auf fliessende Systeme mussten sie durch eine dynamische Interpretation erweitert werden. Aufgrund solcher dynamischer Prinzipien sind denn auch in den letzten dreissig Jahren wesentliche technische Neuerungen geschaffen worden, aus denen die «*Flow Injection Analysis*» (*FIA*) Nutzen gezogen hat.

Als sich vor rund 30 Jahren Möglichkeiten anboten, die analytische Untersuchung in fliessende Systeme zu übertragen, ging es unter anderem auch darum, der Gefahr zu entgegnen, dass durch die Diffusion in flüssigen Medien eine unkontrollierte *Dispersion* der Probezonen stattfindet, bei der sowohl die Probenidentität als auch die Probenintegrität verloren gehen könnten.

Im Jahre 1957 verwirklichte *L. T. Skeggs* unter der Bezeichnung «*Continuous Flow Analysis*» (*CFA*) die Idee, nasschemische Analysen in einem kontinuierlichen Flüssigkeitsstrom durchzuführen. Im Lichte der damaligen statischen Denkweise war es selbstverständlich, zur Wahrung der Probenintegrität für das Probegut einen abgrenzenden, fliessenden, aber permeablen «Behälter» zu schaffen, und es war zwar naheliegend, doch nicht minder innovativ, als «Behälterwände» Luftsegmente zu verwenden. Das Analysenkonzept mit segmentiertem Flüssigkeitsstrom führte zum «Autoanalyzer», der von der Firma Technicon erfolgreich kommerzialisiert wurde und während mindestens 20 Jahren ein bewährtes Gerätekonzept darstellte, das vor allem in der klinisch-chemischen Routineuntersuchung weite Verbreitung fand.

Dieser Analysenautomat war im Gegensatz zur modernen *Flüssigchromatographie* (*HPLC*) ein Niederdrucksystem, und zur Förderung der flüssigen Phase konnten einfache, peristaltische Pumpen eingesetzt werden. Die zu analysierende Probe wurde durch Aspiration in die mobile Phase eingespeist und durch periodische Luftzufuhr segmentiert. Wurden nun in einem solchen System für den analytischen Nachweis erforderliche Reagentien zugesetzt, so bildeten sich instrumentalanalytisch nachweisbare Verbindungen, wie sie in der Nasschemie seit Jahrzehnten bekannt waren, die von einem entsprechenden Detektor quantitativ erfasst werden konnten. Neben spezifischen Nachweisreaktionen wurden auch Probenaufbereitungsprozesse, z.B. Trennoperationen wie Extraktion, Dialyse und Gasdiffusion, in das System integriert. Damit war ein erster Schritt zur Automation nasschemischer Analysenmethoden getan. Für den Erfolg des «Autoanalyzers» ausschlaggebend war die hohe Pro-

In der klassischen nasschemischen Analytik beruhte das Konzept des Stoffnachweises darauf, die zu analysierenden Substanzen durch chemische Reaktionen in eine Form überzuführen, die eine qualitative Charakterisierung oder quantitative Erfassung ermöglichte. Die vollständige Umwandlung oder der Zustand des chemischen Gleichgewichts waren unumstössliche Voraussetzungen für die analytische Brauchbarkeit einer chemischen Reaktion.



Dokumentenversand/
Gebührenverwaltung
Tel.: +41 1 632 21 52
E-Mail: document@library.ethz.ch

Kundeninformation / Customerinformation

Sehr geehrte Kundin / Dear Customer
Sehr geehrter Kunde

Qualitätseinbusse / Loss of quality

Die Qualität des Scans kann im besten Fall nur so gut wie die Originalvorlage sein.
The quality of the scan can only be as good as the original itself.

Das Dokument weist leider folgenden Mangel auf:
The document has the following insufficiency:

Originalseite(n) zerknittert
Original page(s) crumpled

Originalseite(n) eingerissen
Original page(s) ripped

Bildkontrast gering
Picturecontrast very slight

Dokument sehr eng gebunden
Binding of document very tight

Originaldruck schlecht lesbar
Original printing not very readable

.....

Auftragsannullierung / Annulment of the order

1 Auftrag – mehrere Artikel (pro Auftrag wird nur ein Artikel erledigt)
1 Order – more then one article (only one article per order)

bitte Seiten neu bestellen
please reorder pages

Fehlende Seiten / Missing pages

Im Artikel ist ganzseitige Werbung enthalten. Wurde nicht kopiert und mitgeliefert.
This paper contains full-page advertisement which has not been scanned.

Vielen Dank für Ihr Verständnis / Thank you very much for your understanding

Bei Rückfragen bitte an Dokumentenversand/Gebührenverwaltung wenden /
If you have any question please contact Dokumentenversand/Gebührenverwaltung

Mit freundlichen Grüßen / With best regards
ETH-Bibliothek