

### 83. Reduktionsgrad in Photoredox-Systemen

von Gion Calzaferri und Hans-Rudolf Grüniger

Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Bern  
Freiestrasse 3, CH-3000 Bern 9

(13.XII.77)

---

#### Reduction Degree in Photoredox-Systems

##### *Summary*

The reduction degree is in many photoredox systems an invariant under irradiation. Therefore it represents an important degree of freedom in these systems. It is possible to define the reduction degree in such a systematic way, that it may also be applied for discussing complicated systems. It would be helpful to have selective electrode material for the examination of photoredox systems. We have succeeded in finding a selective electrode material for the iron in the iron/thionin system as well as in the iron/iodine system.

---

**1. Einleitung.** - Der Reduktionsgrad ist ein Mass für die Anzahl Redox-Äquivalente, die ein System relativ zu einer wohldefinierten Ausgangslage beinhaltet. Auf systematische Art wurde er zum ersten Mal von *Michaelis* verwendet und zwar für die Beschreibung von Chinon-, Semichinon- und Hydrochinon-Gleichgewichten [1]. An mehreren Beispielen konnte gezeigt werden, dass sich dieser Begriff in chinon-ähnlichen Systemen auch für die Diskussion von Abweichungen vom Gleichgewicht eignet [2] [3]. Es erwies sich als nützlich, den Reduktionsgrad in etwas verallgemeinerter Form auf kompliziertere Systeme zu übertragen, wobei besonders die Diskussion gemischter Redox-Systeme interessierte [3]. Sehr oft ist der totale Fluss an Redox-Äquivalenten in einem Photoredox-System gleich null. In solchen Fällen ist der Reduktionsgrad eine Invariante, weshalb die Kenntnis der Gleichgewichtskonzentrationen der Reaktionspartner in Funktion des Reduktionsgrades eine sehr gute Ausgangslage für die Beschreibung der unter Belichtung erzeugten Nichtgleichgewichtssituation darstellt [3] [4]. Aufgrund dieser ermutigenden Ergebnisse wird in der vorliegenden Mitteilung der Versuch beschrieben, den Begriff des Reduktionsgrades auf systematische Art zu verallgemeinern, und es wird die Frage aufgeworfen, ob dieser Begriff auch bei der Diskussion von Teilprozessen in der Photosynthese von Pflanzen nützlich eingesetzt werden kann.

**2. Definition des Reduktionsgrades und Anwendungen.** - Mit  $\rho$  soll die Anzahl Redox-Äquivalente bezeichnet werden, die einem mol einer Verbindung oder einem mol eines Fragments relativ zu einem Oxydationszustand zugeführt wurde, dem der Wert  $\rho=0$  zugeschrieben wird. Dies soll nun an einigen Beispielen erläutert werden.

Wir beginnen mit dem einfachsten Modellfall, der aus historischen Gründen als System vom Chinontyp bezeichnet werden soll.

a) *Systeme vom Chinontyp* (s. [1] [2] [5]). Wird mit A die Ausgangsverbindung (z. B. Chinon), mit R die Ausgangsverbindung plus ein Redox-Äquivalent (z. B. Semichinon) und mit H die Ausgangsverbindung plus zwei Redox-Äquivalente (z. B. Hydrochinon) bezeichnet, so ist es sinnvoll,

$$\rho(A) = 0 \quad (1)$$

zu wählen, wodurch die  $\rho$ -Werte für R und H festgelegt sind:

$$\rho(R) = 1 \quad \text{und} \quad \rho(H) = 2. \quad (2)$$

Systeme vom Chinontyp sind durch folgendes Gleichgewicht charakterisiert:



$K_R$  ist die Gleichgewichtskonstante der Radikalbildungsreaktion (3) und  $G_0 = [A] + [R] + [H]$  die Gesamtkonzentration. Da es sinnvoll ist, den Reduktionsgrad so zu normieren, dass seine Werte zwischen 0 und 1 liegen, ist folgende Definition naheliegend:

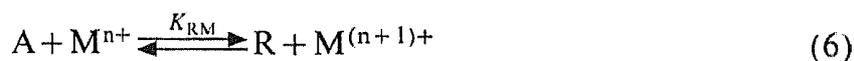
$$r := \frac{\rho(A) \cdot [A] + \rho(R) \cdot [R] + \rho(H) \cdot [H]}{\rho_{\max} \cdot G_0} \quad (4)$$

Da im vorliegenden Fall  $\rho_{\max} = \rho(H) = 2$  ist, folgt:

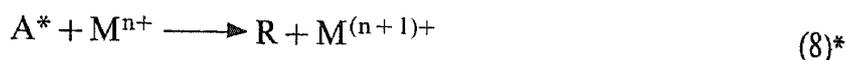
$$r = \frac{[R] + 2[H]}{2G_0} \quad (0 \leq r \leq 1) \quad (4a)$$

In den meisten praktischen Systemen treten neben (3) weitere Reaktionen wie Protonierung, Isomerisierung, Änderung der Solvation usw. auf. Da in diesen Reaktionen definitionsgemäss keine Redox-Äquivalente getauscht werden, müssen wir uns im Rahmen einer allgemeinen Diskussion nicht weiter um sie kümmern.

b) *Systeme vom Thionintyp* (s. [3] [4] [6-8]). Diese Systeme unterscheiden sich von den vorangegangenen darin, dass ein zweites Redoxpaar vorhanden ist. Der einfachste Fall ergibt sich dann, wenn das zweite Redoxpaar nur aus zwei Teilchen  $M^{n+}$  und  $M^{(n+1)+}$  besteht. Unter dieser Voraussetzung sind folgende Gleichgewichte zu berücksichtigen:



$K_R$  und  $K_{RM}$  bezeichnen die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen (5) und (6). Diese Gleichgewichte können z. B. durch die Photooxydation



gestört werden. Es ist sinnvoll,  $\rho(M^{(n+1)+})=0$  zu setzen, woraus  $\rho(M^{n+})=1$  folgt. Wird mit  $M_0$  die Gesamtkonzentration des zweiten Redoxpartners bezeichnet

$$M_0 = [M^{n+}] + [M^{(n+1)+}] \quad (9)$$

so folgt:

$$r = \frac{\rho(A) \cdot A + \rho(R) \cdot [R] + \rho(H) \cdot [H] + \rho(M^{(n+1)+}) \cdot [M^{(n+1)+}] + \rho(M^{n+}) \cdot [M^{n+}]}{\rho(G_0)_{\max} \cdot G_0 + \rho(M_0)_{\max} \cdot M_0} \quad (10)$$

Einsetzen der entsprechenden Werte liefert:

$$r = \frac{[R] + 2[H] + [M^{n+}]}{2G_0 + M_0} \quad (0 \leq r \leq 1) \quad (11)$$

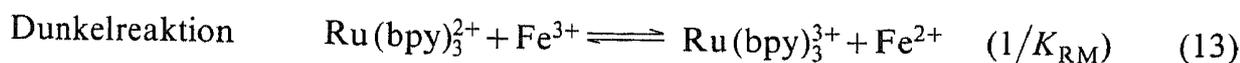
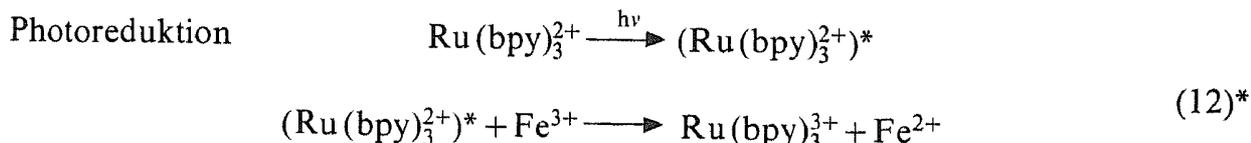
In *Figur 1* sind die Gleichgewichtskonzentrationen von A, R, H,  $M^{n+}$  und  $M^{(n+1)+}$  in Funktion des Reduktionsgrades für zwei verschiedene Werte der Konstanten  $K_{RM}$  dargestellt. Das Symbol  $v$  gibt das Verhältnis  $M_0/G_0$  der Gesamtkonzentration der beiden Partner  $M^{(n+1)+}$ ,  $M^{n+}$  und A, R, H an. Neben den Gleichgewichtskonzentrationen ist auch der Verlauf der Gleichgewichtspotentiale in Funktion von  $r$  eingezeichnet. Die Berechnung der Kurven erfolgte nach einer früher beschriebenen Methode [9]. Die photochemisch erzeugte Ungleichgewichtssituation wurde in früheren Mitteilungen beschrieben [3] [4]. Wir hatten dort darauf hingewiesen, dass es wünschenswert wäre, selektive Elektroden zur Verfügung zu haben, von denen eine nur auf A, R, H anspricht, während die andere nur auf  $M^{n+}$ ,  $M^{(n+1)+}$  ansprechen sollte. Im Thionin/Eisen-System ist die Thionin-selektive Elektrode bereits durch Gold oder Platin gegeben (vgl. z. B. [13]). Wir haben eine mit Antimon(III)-oxid dotierte n-leitende Zinn(IV)-oxidkeramik hergestellt, die in 0.1N Schwefelsäure in Gegenwart von Thionin selektiv auf  $Fe_{aq}^{3+}/Fe_{aq}^{2+}$  anspricht. Die Herstellung dieser Keramik erfolgte durch intensives Mahlen von 100 Teilen reinem  $SnO_2$  (*Siegfried, purum*) und 2.5 Teilen reinem  $Sb_2O_3$  (*Merck, p. a.*) und anschliessendem Sintern des zu Tabletten gepressten Materials während 4 Stunden bei  $1300^\circ$ . Da bisher keine Korrosion festgestellt werden konnte, haben wir damit ein sehr interessantes Elektrodenmaterial gefunden<sup>1)</sup>.

Es ist vielleicht nützlich, darauf hinzuweisen, dass im Rahmen eines Minimal-schemas<sup>2)</sup>, wie es allen hier angestellten Überlegungen zugrunde gelegt wird, zum

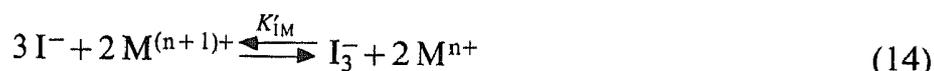
1) Die gleiche Keramik-Elektrode zeigt auch im Jod/Eisen-System selektives Verhalten für  $Fe_{aq}^{3+}/Fe_{aq}^{2+}$ . Als jodselektive Elektrode eignet sich glasartige Kohle.

2) Unter einem Minimal-schema - jeweils mit ( )<sup>\*</sup> bezeichnet - verstehen wir die kleinste Informationsmenge, die in einem gegebenen Zusammenhang notwendig ist, um die Hauptmerkmale eines Systems zu beschreiben.

Beispiel auch das folgende System als System vom Thionintyp mit  $K_R \rightarrow \infty$  aufgefasst werden kann [7] [8]:



c) Systeme vom Jodtyp (s. [3] [4] [10] [11]). Diese Systeme unterscheiden sich grundsätzlich von den beiden vorangegangenen und sind im einfachsten Fall durch folgende Gleichgewichte gekennzeichnet:



$K'_{IM}$  und  $K'_I$  sind die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen (14) und (15). Eine Gleichgewichtssituation dieses Systems kann zum Beispiel durch folgende Photooxydation gestört werden, in der ein Photon zwei Redox-Äquivalente freisetzt:

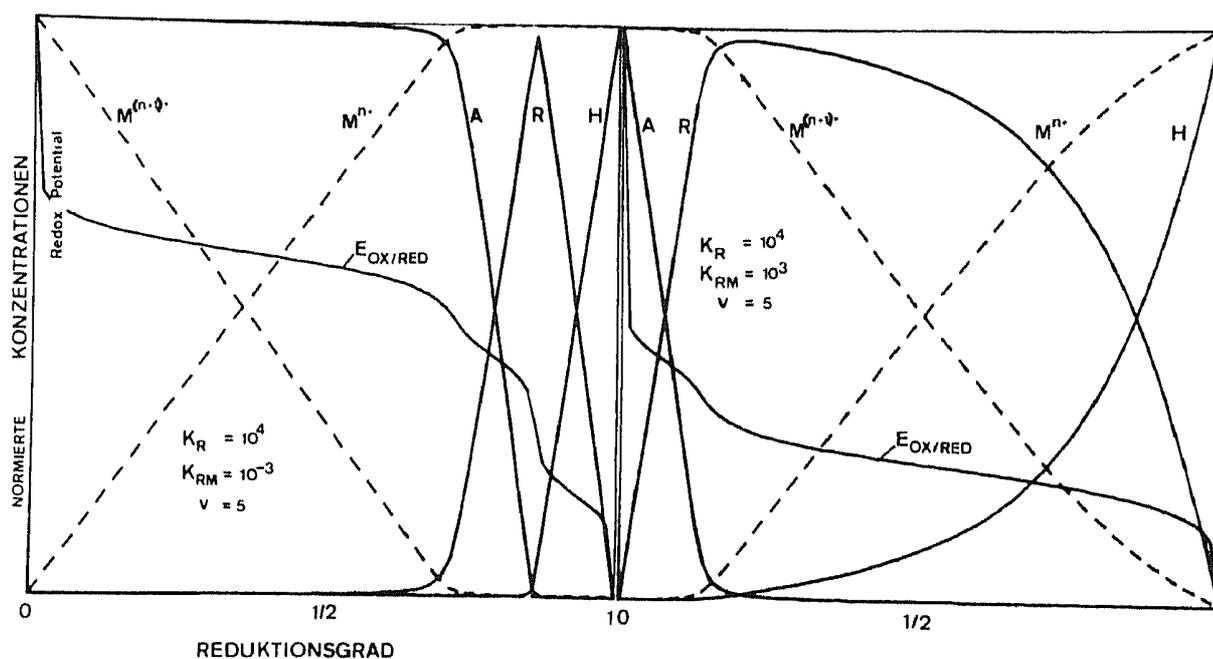
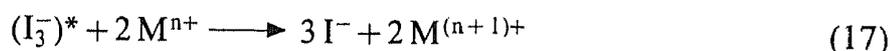
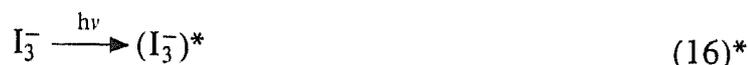


Fig. 1. Normierte Konzentrationen ( $G_0, M_0 = 100\%$ ) von A, R, H,  $M^{n+}$ ,  $M^{(n+1)+}$  und Gleichgewichtspotential  $E_{OX/RED}$  für  $K_{RM} = 10^{-3}$  und  $K_{RM} = 10^3$  in Funktion des Reduktionsgrades. Es ist zu beachten, dass in einem geschlossenen System der Reduktionsgrad unter Belichtung eine Invariante darstellt.

Es ist sinnvoll,  $\rho(I^-) = 1$  zu wählen. Dadurch sind  $\rho(I_2) = 0$  und  $\rho(I_3^-) = 1$  festgelegt. Verwenden wir für die Gesamtkonzentration an I-Teilchen das Symbol  $I_0$ :

$$I_0 = [I^-] + 2[I_2] + 3[I_3^-], \quad (18)$$

so folgt:

$$r = \frac{\rho(I^-) \cdot [I^-] + \rho(I_2) \cdot [I_2] + \rho(I_3^-) \cdot [I_3^-] + \rho(M^{n+}) \cdot [M^{n+}] + \rho(M^{(n+1)+}) \cdot [M^{(n+1)+}]}{\rho(I_0)_{\max} \cdot I_0 + \rho(M_0)_{\max} \cdot M_0} \quad (19)$$

Einsetzen der entsprechenden Werte liefert:

$$r = \frac{[I_3^-] + [I^-] + [M^{n+}]}{I_0 + M_0} \quad (0 \leq r \leq 1) \quad (20)$$

Mit der Abkürzung  $v = M_0/I_0$  wird (20) zu (21):

$$r = \frac{[I_3^-] + [I^-] + [M^{n+}]}{M_0 \cdot (1 + 1/v)} \quad (21)$$

Es wurde bereits früher darauf hingewiesen, dass in diesem System  $r$ ,  $v$  und  $M_0$  in bezug auf die Ausgangslage für die Photooxydation (17) drei wesentliche Freiheitsgrade darstellen [3] [4]. Als Illustration dazu sind in *Figur 2* die Gleichgewichtskonzentrationen von  $I^-$ ,  $I_2$ ,  $I_3^-$ ,  $M^{n+}$  und  $M^{(n+1)+}$  sowie die Gleichgewichtspotentiale für die beiden Werte  $v = 1.0$  und  $v = 10$  dargestellt. Um die photochemisch erzeugte Störung des Gleichgewichtes zu diskutieren, kann man im einfachsten Fall von zwei Grenzsituationen ausgehen: nämlich, dass sich (15) relativ zum interessierenden Zeitintervall entweder unendlich schnell oder unendlich langsam einstellt. An dieser Stelle soll nur der spezielle Fall untersucht werden, dass sich das Gleichgewicht (15) unendlich langsam einstellt und dass, wegen der Ähnlichkeit der Absorptionsspektren von  $I_2$  und  $I_3^-$ , an jeder Stelle gilt<sup>3)</sup>:  $\Delta[I_3^-]/\Delta[I_2] \approx [I_3^-]/[I_2]$ . Es hat sich als praktisch erwiesen, folgende Normierung der Konzentrationen vorzunehmen (s. [3] [4]<sup>4)</sup><sup>5)</sup>:

$$M\emptyset := M_0/e_c := 1 \quad (22)$$

Die so normierten Konzentrationen werden mit  $MN$ ,  $MN1$ ,  $I1$ ,  $I2$ ,  $I3$  bezeichnet. Für die dimensionslosen Gleichgewichtsparameter  $K_{IM}$  und  $K_I$  gilt:

$$\begin{aligned} K_{IM} &= K'_{IM} \cdot e_c^2 \\ K_I &= K'_I \cdot \frac{1}{e_c} \end{aligned} \quad (23)$$

3)  $\Delta[I_3^-]$  = photochemisch erzeugte Konzentrationsänderung.

4) Das Zeichen := bedeutet definitionsgemäss.

5) Die Grösse  $e_c$  besitzt die Dimension mol/l.

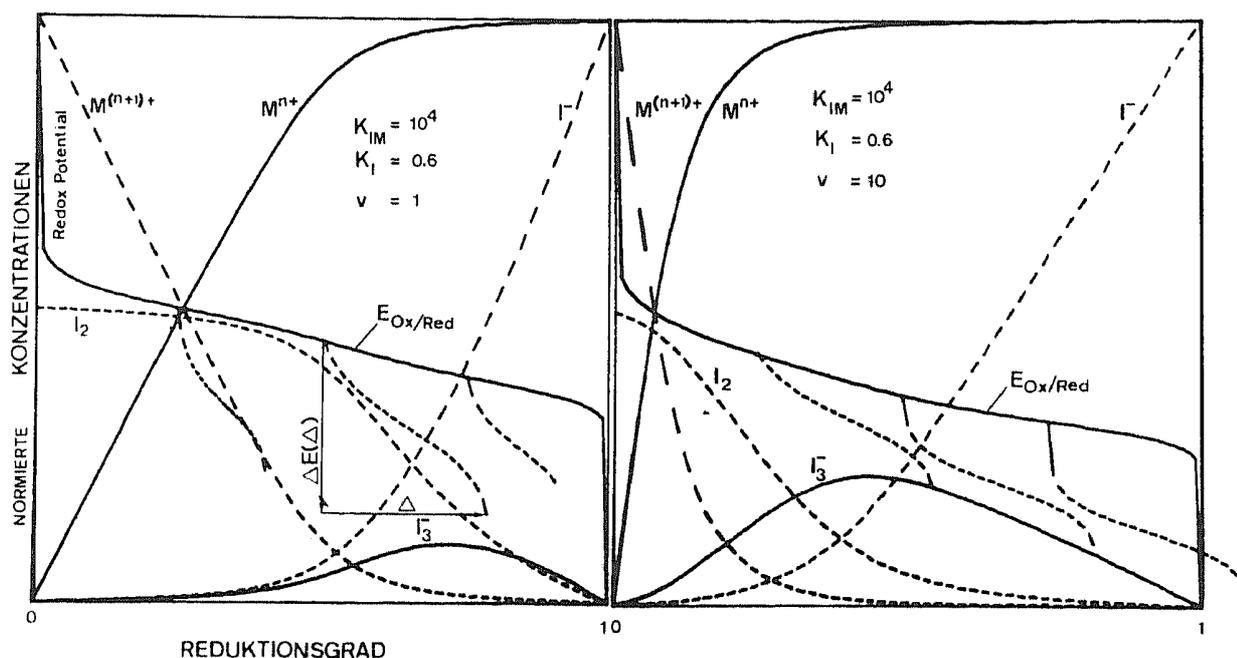


Fig. 2. Normierte Gleichgewichtskonzentrationen der Reaktionspartner  $M^{n+}$ ,  $M^{(n+1)+}$ ,  $I^-$ ,  $I_2$ ,  $I_3^-$  und Gleichgewichtspotential  $E_{Ox/Red}$  in Funktion des Reduktionsgrades (wie in Fig. 1). Zusätzlich ist die photochemisch erzeugte Abweichung  $\Delta E(\Delta)$  ausgehend von drei verschiedenen Reduktionsgraden  $r=0,25$ ,  $0,5$  und  $0,75$  eingetragen. Für  $\Delta E(\Delta)$  ist die Gesamthöhe der Ordinate auf 1 Volt und die Abszisse auf  $M_0/3$  normiert.

Wird mit  $\Delta$  die normierte photochemisch erzeugte Zunahme an  $M^{(n+1)+}$  bezeichnet, so folgt für die Änderung der freien Gibbs'schen Enthalpie  $\Delta G^{(1)}$ :

$$\Delta G^{(1)} = -RT \ln K_{IM} + RT \ln \frac{(MN - \Delta)^2 (I_3 - \Delta I_3)}{(MN + \Delta)^2 (I_1 + \Delta I_1)^3} \quad (24)$$

mit

$$\Delta I_3 = \frac{\Delta}{2(1 + I_2/I_3)}; \quad \Delta I_1 = \Delta \left( 1 + \frac{1}{2(1 + I_2/I_3)} \right).$$

Die auf diesen Überlegungen beruhenden Änderungen von  $\Delta E(M_0, r, v; \Delta) = \Delta G^{(1)}(M_0, r, v; \Delta)/2F$  sind in *Figur 2* für je drei Werte von  $r$  eingezeichnet. Die gesamte Bildhöhe ist auf 1 Volt normiert. Es sei nochmals betont, dass  $\Delta E(M_0, r, v; \Delta)$  sehr stark von  $M_0$ ,  $r$  und  $v$  abhängt.

Unter der Voraussetzung, dass die Konzentration von  $I_2$  über den ganzen interessierenden Bereich gleich null ist, kann es zweckmässiger sein,  $\rho(I_3^-)$  gleich null zu setzen, woraus die einfache Definition (25) folgt:

$$r = \frac{[I^-] + [M^{n+}]}{I_0 + M_0} \quad (0 \leq r \leq 1). \quad (25)$$

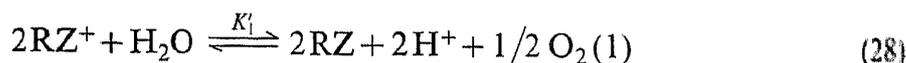
Nachteil einer derartigen Festsetzung ist, dass sie im Rahmen einer allgemeinen Definition für  $r$  keinen Platz findet. Dieser Nachteil wird bei gewissen Problemen durch praktische Vorteile kompensiert. Aus diesem Grund wurde in früheren

Arbeiten für die Diskussion des Modellfalls « $I_2 = 0$  für alle  $r$ » die Definition (25) verwendet [3] [4].

d) *Hill-ähnliche Reaktionen* [12]. In diesem System absorbiert ein Reaktionszentrum RZ ein Lichtquant und geht dadurch in einen elektronisch angeregten Zustand  $RZ^*$  über. Dieser kann eine mit A bezeichnete Verbindung reduzieren:



Weil über die Einzelschritte bei der Sauerstoffentwicklung in Photosynthesesystemen noch sehr unterschiedliche Ansichten vertreten werden [12], sind alle in diesem Abschnitt angegebenen Reaktionen als reine Stöchiometrieschemata aufzufassen, die mit den Einzelvorgängen, die in der Natur eine Rolle spielen, bestenfalls einen sehr losen Zusammenhang aufweisen; Ziel dieser Diskussion ist es nicht, einen Beitrag zum Verständnis eines Naturvorgangs zu liefern. Es soll nur gezeigt werden, wie der Begriff des Reduktionsgrades für die Beschreibung solcher Vorgänge eingesetzt werden kann. Um ein Sauerstoffatom freizusetzen, wird folgendes Stöchiometrieschema verwendet:



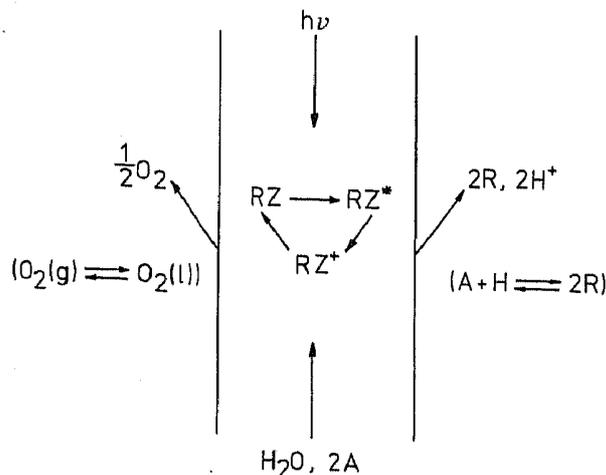
$O_2(g)$  bezeichnet den Sauerstoff in der Gasphase und  $O_2(l)$  den Sauerstoff in Lösung.  $RZ^+$  kann auch mit dem nach (27) erzeugten R zu den Ausgangsverbindungen zurückreagieren:



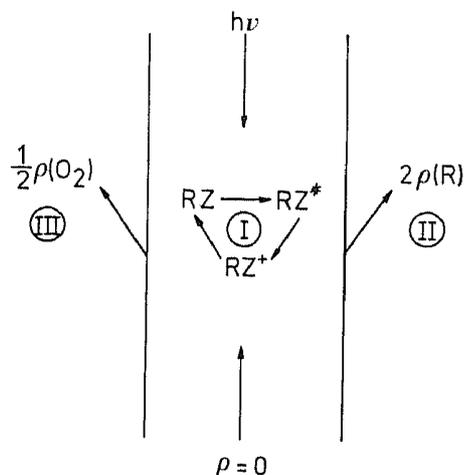
Falls die Ausgangsverbindung A ein chinon-ähnliches Verhalten zeigt, so muss zusätzlich folgendes Gleichgewicht berücksichtigt werden:



Folgendes Schema bietet eine Übersicht zu den Reaktionen (26) bis (31):



Wie vor allem am nächsten Beispiel gezeigt wird, ist es sinnvoll,  $\rho(\text{H}_2\text{O})=0$  und  $\rho(\text{H}^+)=0$  zu setzen. Damit erhält  $\rho(\text{O}_2)$  automatisch den Wert  $-4$ , da  $\rho(\text{H}_2)$  gleich 2 ist.  $\rho(\text{RZ}^+)$  wählen wir gleich null, woraus folgt,  $\rho(\text{RZ})=1$ . Damit kann obiges Schema auch folgendermassen dargestellt werden:



Gesamthaft ist also der Fluss an Redox-Äquivalenten gleich null, was gleichbedeutend ist mit der Aussage, dass sich der totale Reduktionsgrad  $r_{\text{tot}} = r_{\text{I}} + r_{\text{II}} + r_{\text{III}}$  zeitlich nicht ändert:

$$\frac{dr_{\text{tot}}}{dt} = \frac{\delta r_{\text{I}}}{\delta t} + \frac{\delta r_{\text{II}}}{\delta t} + \frac{\delta r_{\text{III}}}{\delta t} = 0. \quad (32)$$

Diese Bedingung schränkt die Freiheit bei der Normierung in den drei Teilsystemen I, II und III ein. Die einfachste Möglichkeit, (32) zu erfüllen, ist:

$$r_{\text{I}} = \frac{[\text{RZ}]}{N}; \quad r_{\text{II}} = \frac{[\text{R}] + 2[\text{H}]}{N}; \quad r_{\text{III}} = \frac{-4[\text{O}_2]}{N}. \quad (33)$$

Wir legen  $N$  so fest, dass  $r_{\text{I}} + r_{\text{II}} = 1$  wird für den Fall, dass in I nur  $\text{RZ}$  und in II nur  $\text{H}$  vorliegt. Bedeutet  $G_0 = [\text{A}] + [\text{R}] + [\text{H}]$  und  $Z_0 = [\text{RZ}] + [\text{RZ}^+]$ , so heisst das:

$$N = Z_0 + 2G_0. \quad (34)$$

Mit  $v$  soll das Verhältnis  $Z_0/G_0$  bezeichnet werden:

$$N = G_0(v + 2) \quad (35)$$

$$r_{\text{I,II}} = r_{\text{I}} + r_{\text{II}} = \frac{[\text{RZ}] + [\text{R}] + 2[\text{H}]}{G_0(v + 2)}. \quad (36)$$

Folgende einfache Gleichgewichtsüberlegung dient der Veranschaulichung dieser

Definitionen: Wird  $K'_1$  mit  $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\sqrt{\text{O}_2(1)}}$  multipliziert, so liegen die Gleichgewichtsbedingungen vor:

$$K_1 = \sqrt{K_1' \cdot \frac{H_2O}{\sqrt{O_2(l)}}} = \frac{[H^+] \cdot [RZ]}{[RZ^+]} \quad (37)$$

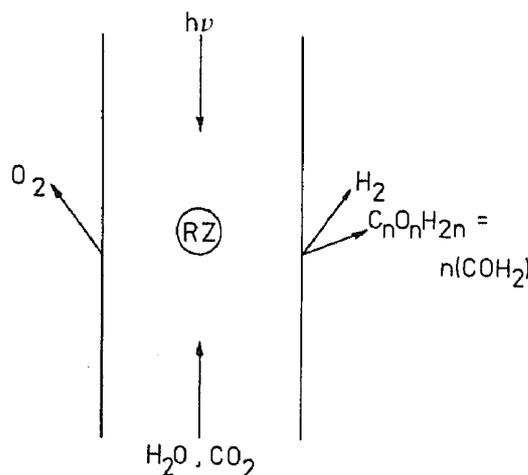
$$K_2 = \frac{[A] \cdot [RZ]}{[R] \cdot [RZ^+]} \quad (38)$$

$$K_3 = \frac{[R^2]}{[A] \cdot [H]} \quad (39)$$

Zu den 6 Konzentrationen von A, R, H, RZ, RZ<sup>+</sup>, H<sup>+</sup> liegen nach fester Wahl von G<sub>0</sub> und v die 5 Angaben K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>, K<sub>3</sub>, G<sub>0</sub> und v vor. Somit kann r<sub>I,II</sub> oder eine der Konzentrationen frei gewählt werden. Wird z. B. der pH als frei wählbar betrachtet, so ergibt sich folgende Abhängigkeit des Reduktionsgrades r<sub>I,II</sub> von der H<sup>+</sup>-Konzentration:

$$r_{I,II} = \frac{K_1}{v+2} \left\{ \frac{v}{[H^+] + K_1} + \frac{2K_1 + K_2K_3[H^+]}{K_1^2 + K_2K_3[H^+](K_1 + K_2[H^+])} \right\} \quad (40)$$

e) *Photosynthese*. In diesem Abschnitt wird gezeigt, dass die soeben eingeführten Definitionen  $\rho(H_2O)=0$  und  $\rho(H)=1$  sinnvoll sind. Dazu betrachten wir folgendes primitives Schema:



Mit den Definitionen

$$\rho(H_2O)=0 \quad \rho(CO_2)=0 \quad \rho(O_2)=-4 \quad (41)$$

folgt:

$$\rho(H)=1 \quad \rho(C)=4. \quad (42)$$

Wie die nächsten Beispiele zeigen, ist es nun sehr einfach, die Reduktions-Äquivalente, die einem mol von C-, H-, O-haltigen Verbindungen zugeschrieben werden müssen, zu berechnen:

$$\begin{aligned} \rho(CO) &= 4 - 2 = 2 = \rho(HCOOH) \\ \rho(H_2CO) &= 4 + 2 - 2 = 4 \\ \rho(C_nH_{2n}O_n) &= n \cdot (H_2CO) = 4n \\ \rho(CH_4) &= 4 + 4 = 8 \end{aligned}$$

Häufig wird der Bruttoumsatz in der Photosynthese mit



angegeben, wobei die 4(H) nichts anderes als die Übertragung von 4 Redox-Äquivalenten bedeuten. Von Stoffbilanzen getrennt, bedeutet dies:

$$\rho(\text{CO}_2) + 4 = \rho(\text{CH}_2\text{O}) + \rho(\text{H}_2\text{O}).$$

Analog, wie in den vorangehenden Beispielen, kann der Reduktionsgrad definiert und der Fluss des Reduktionsgrades berechnet werden.

**3. Zusammenfassung.** - Es wurde ausführlich der Begriff des Reduktionsgrades unter Verwendung geeignet definierter Redox-Äquivalente diskutiert. Die Absicht dabei war es, einen wesentlichen Freiheitsgrad von Photoredox-Systemen sauber zu definieren und so die Auseinanderhaltung reiner Bilanzen von Mechanismen zu erleichtern. Zweifellos stellt auch in komplizierten Systemen die Kenntnis der Gleichgewichtskonzentrationen der Reaktionspartner in Funktion des Reduktionsgrades sehr oft eine besonders günstige Ausgangslage für die Beschreibung von Nichtgleichgewichtssituationen dar.

Es ist uns mit Hilfe von gesintertem, mit Antimon dotiertem  $\text{SnO}_2$  gelungen, eine selektive Keramikelektrode für das Eisen im Thionin/Eisen- und im Jod/Eisen-System zu finden, was für die experimentelle Untersuchung einiger hier ange-deuteter Probleme von Bedeutung sein wird.

Herrn Prof. Dr. E. Schumacher danken wir herzlich für die Unterstützung dieser Arbeit. Sie wurde finanziert im Rahmen des Projektes Nr. 4.099.0.76.04 des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.

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

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] L. Michaelis, Chem. Rev. 16, 243 (1935).
- [2] G. Calzaferri, Diss. Nr. 680, 1971, Institut für anorganische Chemie der Universität Freiburg (CH); G. Calzaferri & Th. Dubler, Ber. Bunsen-Ges. physik. Chem. 76, 1143 (1972).
- [3] G. Calzaferri & H.R. Grüniger, Z. Naturforsch. 32a, 1036 (1977).
- [4] G. Calzaferri in Symposium Report on Photosynthetic Oxygen Evolution, Tübingen 1977, in press.
- [5] S. Hünig, Angew. Chem. 81, 295 (1969); P. Cársky, S. Hünig, D. Scheutzwow & R. Zahradnik, Tetrahedron 25, 4781 (1969).
- [6] E. Rabinowitch, J. chem. Physics 8, 551 (1940).
- [7] z.B. C.T. Lin & N. Sutin, J. phys. Chemistry 80, 97 (1976); E.F. Lythe & D.M. Hercules, Photochemistry Photobiol. 13, 123 (1971).
- [8] B. Sulzberger, Diplomarbeit am Institut für anorganische und physikalische Chemie der Universität Bern 1977.
- [9] Th. Dubler, C. Maissen & G. Calzaferri, Z. Naturforsch. 31b, 569 (1976).
- [10] E.K. Rideal & E.G. Williams, J. chem. Soc. 127, 258 (1925).
- [11] J. Baumann, Praktikumsarbeit am Institut für anorg. und physikal. Chemie der Universität Bern 1977.
- [12] Vgl. mehrere Beiträge in Symposium Report on Photosynthetic Oxygen Evolution, Tübingen 1977, in press.
- [13] K.J. Vetter, «Elektrochemische Kinetik», Springer-Verlag, Heidelberg 1961.