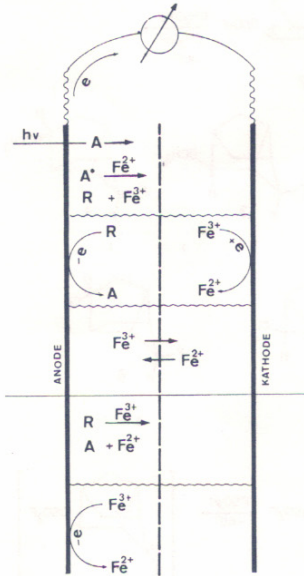


G. Calzaferri und H. R. Grüniger (Institut für Anorganische Chemie der Universität Bern)

**Thionin/Eisen, Neues über ein altes photochromes System**

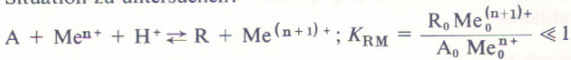
In Abb. 1 ist die Funktionsweise einer photogalvanischen Zelle vom Thionintyp dargestellt:



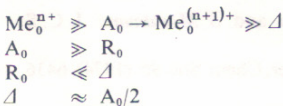
Licht wird von einem Molekül A absorbiert, welches dadurch in einen elektronisch angeregten Zustand übergeht. Es ändert dabei sein Redoxpotential und wird vom Fe<sup>2+</sup> reduziert. Das entstandene R ist mit A an der Elektrode reversibel. Die beleuchtete Elektrode wird dadurch zur Anode, die dunkle Elektrode zur Kathode. Damit Strom fließen kann, muss das auf der beleuchteten Seite entstandene Fe<sup>3+</sup> zur Kathode wandern und umkehrt das Fe<sup>2+</sup> zur Anode. Unerwünschte Nebenreaktionen sind:

- die thermische Rückreaktion  $R + Fe^{3+} \rightarrow A + Fe^{2+}$ , und
- das Fe<sup>3+</sup> kann auch an der belichteten Elektrode ein Elektron aufnehmen. Probleme bietet vor allem die thermische Rückreaktion.

Eine zentrale Frage, die man sich beim Studium photogalvanischer Zellen stellen muss, ist: Wie gross ist die maximale, auswertbare Potentialdifferenz (mit Betonung auf auswertbar), die in einer bestimmten Zelle erzeugt werden kann? Diese Frage ist deshalb wichtig, weil jedes Photon in der Lage ist, höchstens ein Elektron freizusetzen, weshalb durch die maximale, auswertbare Potentialdifferenz die obere Grenze für den Wirkungsgrad einer derartigen Zelle festgelegt ist. Für die Abschätzung genügt es, folgende Situation zu untersuchen:



Aus experimentellen Gründen müssen bei der photochemischen Reduktion folgende Minimalbedingungen eingehalten werden [1]:



Mit  $\Delta$  bezeichnen wir den photochemisch erzeugten Umsatz. Wird berücksichtigt, dass  $K_{RM}$  viel kleiner ist als 1, und  $Me_0^{(n+1)+}$  wegen der thermischen Rückreaktion minimal gehalten werden muss, so folgt für die maximale, auswertbare Änderung der freien Enthalpie in [kcal/Mol]:  $\Delta G_{max}^{25} = -1.36 \cdot 10 \log K_{RM}$ . Diese Formel gilt, falls die Radikalbildungskonstante  $K_R$  für die Disproportionierung von R viel grösser als 1 ist. Für die Bedingung  $1 > K_R \gg K_{RM}$  gilt:

$$\Delta G_{max}^{25} = -1.36 \cdot 10 \log (K_{RM}/K_R).$$

Das ergibt für das Thionin/Eisen-System eine Potentialdifferenz von etwa 200 mV [2]. Da Licht von 2 eV absorbiert wird, liegt die obere Grenze für den auf das Absorptionsspektrum bezogenen Wirkungsgrad bei 10%.

Wir haben gefunden, dass Zugabe von Polyvinylpyrrolidon (PVP) folgende Verbesserung bringt: - Es verlangsamt die thermische Rückreaktion wesentlich, anscheinend ohne die photochemische und Elektrodenreaktion ungünstig zu beeinflussen. - Zudem wird die Assoziatbildung stark zurückgedrängt. In Tabelle 1 sind die statische Fluoreszenzdepolarisation  $\rho = I_{\perp}/I_{\parallel}$ , die relative Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi_{rel}$  und die Abklingzeit für vier Thioninlösungen bei Raumtemperatur angegeben.

Tabelle 1

Konz. [Mol/l]	PVP [%]	FeCl <sub>2</sub> [Mol/l]	pH <sub>c</sub>	I <sub>⊥</sub> /I <sub>∥</sub>	Φ <sub>rel</sub>	Abklingzeit [ns]
1 · 10 <sup>-6</sup>	-	-	2	.82	33	0.7
5 · 10 <sup>-6</sup>	-	-	1	.78	28	bis
5 · 10 <sup>-6</sup>	20	-	1	.62	31	0.8
5 · 10 <sup>-6</sup>	20	5 · 10 <sup>-5</sup>	1	.62	32	

In den Lösungen, die PVP enthalten, ist die Deplarisation wesentlich kleiner als in der wässrigen Lösung, d.h. dass das Thionin eine spezifische Wechselwirkung mit dem PVP besitzt. Bei den relativen Fluoreszenzausbeuten ist bemerkenswert, dass ein 10facher Überschuss an FeCl<sub>2</sub> in der PVP-Lösung keinen Einfluss auf die Fluoreszenzausbeute hat. In photogalvanischen Zellen wird mit etwa 0.1 molarer Fe<sup>2+</sup>-Lösung gearbeitet. Mit Hilfe der Abklingzeiten können wir ein Gefühl dafür entwickeln, wie schnell die zur photochemischen Redoxreaktion führenden Schritte ablaufen müssen.

Wir haben den Eindruck, dass die in der neuesten Literatur [3] zu lesenden Vorstellungen über die Thionin/Eisen-Photoreduktion weiter weg von der Wahrheit sind, als die zwischen 1957 und 1960 vertretene Ansicht von R. Havemann und H. Pietsch [4] und unabhängig davon von R. Ainsworth [5], die einen Thionin/Eisenkomplex postulierten, ihn jedoch nicht direkt nachweisen konnten. Ein grosser Teil der experimentellen Arbeit wurde von Fr. B. Sulzberger im Rahmen ihrer Diplomarbeit ausgeführt. Die Single-Photon-Counting-Messungen verdanken wir Herrn U. Jörg aus dem Institut für Angewandte Physik in Bern.

Literatur:

- 1 G. Calzaferri, H. R. Grüniger und B. Sulzberger: in Vorbereitung.
- 2 E. Rabinowitch: J. Chem. Phys. 8 (1940) 551.
- 3 N. N. Lichtin et al: International Conference on the Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, 24-28 August 1976, London, Ontario, Canada.
- 4 R. Havemann und H. Pietsch: Z. Physik. Chem. (Leipzig), 208 (1957) 98.
- 5 S. Ainsworth: J. Phys. Chem. 8 (1960) 715.