

Cibisov, A.K., Zacharova, G.V.

V.I. Vernadskij-Institut für Geochemie und analytische Chemie
der Akad.d.Wiss.der UdSSR, Moskva

KINETIK UND THERMODYNAMIK DES ELEKTRONENTRANSFERS
IN PHOTOCHEMISCHEN REAKTIONEN VON FARBSTOFFEN

Deutsche Vollübersetzung aus:

Journal of information recording materials. Berlin,
15 (1987), Nr 6, S. 395 - 421.

Russ.: Кинетика и термодинамика переноса электрона в фотохимических
реакциях красителей

Kinetika i termodinamika perenosa élektrona
v fotohimičeskich reakcijach krasitelej

Zusammenfassung

Der Mechanismus des photochemischen Elektronentransfers bei der Reaktion von organischen Farbstoffen mit Metallionen wird auf der Grundlage der Modelle von MARCUS, MARCUS-SATEN und WELLER diskutiert.

Untersucht wird die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten sowohl der Triplettlöschung von Xanthenfarbstoffen als auch der Bildung von Radikationen von der freien Reaktionsenergie. Die beste Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ergibt das WELLER-Modell. Außerdem werden die freie Aktivierungsenergie von Selbstaustauschreaktionen von Metallionen und die Quantenausbeute der Radikalenbildung beim photochemischen Elektronentransfer bestimmt.

Die Einflüsse des Frequenzfaktors, des Transmissionskoeffizienten, des spin-statistischen Faktors und der Radikalen-Paarbildung auf die Kinetik des photochemischen Elektronentransfers werden aufgezeigt. Offensichtlich wird bei der Rekombination von Radikalenpaaren, die aus Xanthen- oder Cyaninfarbstoffen mit Übergangsmetallkomplexen bestehen, das Spinverbot für den ISC-Prozess aufgehoben.

O. Einleitung

Unter den verschiedenartigen photochemischen Umwandlungen der Reaktion des Elektronentransfers ist ein einziger Typ am weitesten verbreitet. Auf dem Elektronentransfer basieren die primären Photosyntheseprozesse /1, 2/, die Sonnenenergiespeicherung /3, 4/, die Spektralsensibilisierung in der Halogensilberphotographie /5, 6/, die photochemischen Verfahren zur Aufzeichnung von Informationen /7, 8/, die photokatalytischen Reaktionen /9/, die Reaktionen der präparativen organischen Photosynthese /10/ u.a.

Der photochemische Elektronentransfer wird in großem Umfang an biologisch wichtigen, organischen und metallorganischen Verbindungen, anorganischen Ionen und ihren Komplexen usw. untersucht.

In den letzten Jahren wurden auf dem Untersuchungsgebiet des Elektronentransfer-Mechanismus große Erfolge erzielt, und dennoch ist der Elektronentransfer für die Wissenschaftler auch weiterhin von anhaltend großem Interesse /11 - 14/. Die erzielten Erfolge sind einerseits durch die Entwicklung der Theorie des Elektronentransfers bedingt, andererseits durch den Fortschritt in der Nano- und Pico-Sekunden-Lasertechnik. Dadurch lassen sich supraschnelle Prozesse untersuchen, die insbesondere in Radikationen-Paaren ablaufen /20 - 22/. Die größten Erfolge auf dem Untersuchungsgebiet Mechanismus und Kinetik des Elektronentransfers wurden bei den aromatischen Verbindungen ermittelt /12, 23/. Hier wurden die deutlichsten Korrelationen zwischen der Konstanten der Löschgeschwindigkeit der angeregten Zustände und den Elektronen-Donor-(Akzeptor-)Eigenschaften des Löschmittels erzielt. Inzwischen haben sich derartige Korrelationen als ungeeignet erwiesen, wenn Aqua-Metallionen als Löschmittel eingesetzt werden /24, 25/ und wenn die angeregten Moleküle Ladung besitzen /26, 27/.

Unter den Untersuchungsobjekten des Elektronentransfers sind Farbstoffe verschiedener Klassen von großem Interesse /28/.

Farbstoffe werden in großem Umfang in der Lasertechnik /29, 30/ und als Spektralsensibilisatoren in der Photographie eingesetzt /31, 32/. Der photochemische Elektronentransfer kann mit Farbstoffen den Elektronentransfer von Chlorophyll in vitro modellieren.

In den Arbeiten von vielen Wissenschaftlern wird darauf hingewiesen, daß der Elektronentransfer und die Bildung der Radikationen-(Radikal-)formen der Farbstoffe in den Lösungen hauptsächlich über den Triplettzustand abläuft /12, 28, 33 - 35/.

In der vorliegenden Arbeit werden die Untersuchungsergebnisse über den Elektronentransfer in Lösungen zwischen den Farbstoffmolekülen im Triplettzustand und den Metallionen genannt. Sie basieren hauptsächlich auf Ergebnissen von Untersuchungen der Verfasser dieses Artikels, aber auch auf denen von anderen Autoren.

Zum Mechanismus des Elektronentransfers in photochemischen Reaktionen gibt es zwei Hauptansatzpunkte:

1. Die Kinetik des elementaren Elektronentransferstadiums; Faktoren, die die Reaktionsgeschwindigkeit des Elektronentransfers bestimmen.
2. Die Effektivität der Entstehung von Elektronentransferprodukten mit getrennten Ladungen; Prozesse, die in Radikationen-Paaren ablaufen.

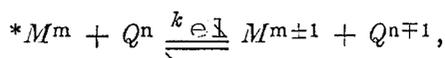
1. Die Kinetik des Elektronentransfers

Zur Zeit gibt es mehrere Modelle des Elektronentransfers, mit Hilfe derer sich eine Beziehung herstellen läßt zwischen der Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers und der Veränderung der freien Reaktionsenergie.

1.1. Das MARCUS-Modell

Nach diesem Modell /39/ ist der Elektronentransfer adiabatisch und verläuft nach dem außersphärischen Mechanismus. Dieses Modell kann auch auf den Elektronenphototransfer angewandt werden.

Schema 1



wobei m und n die Ladungen der Reaktionsmoleküle sind. Die Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers k_{el} wird bestimmt durch den Ausdruck

$$k_{el} = Z_{MQ} \exp(-\Delta G^\ddagger/RT), \quad (1.1)$$

mit Z_{MQ} Häufigkeitsfaktor, gleich $10^{11} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ΔG^\ddagger freie Aktivierungsenergie, die ausgedrückt wird als

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(W_P + W_R)}{2} + \Delta G^\ddagger(0) + \frac{\Delta G_{MQ}^0}{2} + \frac{(\Delta G_{MQ}^0 + W_P - W_R)^2}{16\Delta G^\ddagger(0)}. \quad (1.2)$$

Dabei ist

$$\Delta G_{MQ}^0 = \Delta E_{1/2} - E(*M^m), \quad (1.3)$$

wobei W_R und W_P die Arbeit ist, die für die Annäherung der Reaktionsstoffe ($*M^m; Q^n$) und der Reaktionsprodukte ($M^{m\pm 1}; Q^{n\pm 1}$) notwendig ist; $\Delta G^\ddagger(0)$ die Eigenbarriere der Reaktion; $\Delta E_{1/2}$ die Differenz der Halbwellenpotentiale der polarographischen Oxidation des Donators und der Akzeptor-Reduktion; $E(*M^m)$ die Energie des unteren Anregungszustandes $*M^m$; ΔG_{MQ}^0 die Veränderung der freien Reaktionsenergie. Die Geschwindigkeitskonstante k_{el} (Ausdruck (1.1)) ist gleich der beobachteten Geschwindigkeitskonstante k_{beob} , wenn der Wert k_{beob} wesentlich kleiner ist als die Diffusionsgeschwindigkeitskonstante k_{diff} . Im umgekehrten Fall muß man dem Wert k_{el} eine Korrekturgröße begeben, die aus dem Ausdruck /37/ bestimmt wird:

$$\frac{1}{k_{beob}} = \frac{1}{k_{el}} + \frac{1}{k_{diff}}. \quad (1.4)$$

Von uns wurde die Richtigkeit des MARCUS-Modells zur Beschreibung der Reaktionskinetik des Elektronentransfers zwischen den Molekülen von Xanthenfarbstoffen (Fluorescein, Eosin, Bengalrosa, Erythrosin) im Triplettzustand und den Cyanid-Komplexen der Metalle $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$, $\text{W}(\text{CN})_8^{4-}$, $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ und $\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}$ in wässrigen Lösungen experimentell getestet.

Dabei wurde von uns vor allem festgestellt, daß die Löschung des Triplettzustands der Farbstoffmoleküle durch die Cyanid-Komplexe der Übergangsmetalle ausschließlich durch den Elektronentransfer bedingt ist. Die entsprechende Ableitung wurde aufgrund der Analyse des Energiediagramms gemacht, das dann aufgestellt wird, wenn die Löschung des Triplettzustands über Elektronentransfer (e) und Energietransfer (E) abläuft. Bei der Löschung des Triplettzustands über Elektronentransfer ist die Veränderung der freien Energie $\Delta G_e < 0$ und $\Delta G_E > 0$, wohingegen sie bei der Löschung über den Energietransfer $\Delta G_e > 0$ und $\Delta G_E < 0$ ist. Die Werte ΔG_e und ΔG_E erhielten wir aus den Ausdrücken

$$\Delta G_e = \Delta E_{1/2} - E_{M_T}^m + W_P - W_R, \quad (1.5)$$

$$\Delta G_E = E_Q^n - E_{M_T}^m, \quad (1.6)$$

wobei $E_{M_T}^m$ die Energie der Triplettanregung des Farbstoffmoleküls, E_Q^n die Energie des unteren Anregungszustands des Löscherions ist. Die Bedeutung von $\Delta E_{1/2}$, W_R und W_P ist die gleiche wie in den Ausdrücken (1.2) und (1.3). Bei wässrigen Lösungen haben die Ausdrücke W_R und W_P die Gestalt

$$W_R = 17,81 \frac{m \cdot n}{r} \left(\frac{1}{1 + zr} \right), \quad /kJ/mol/, \quad (1.7)$$

$$W_P = 17,81 \frac{(m \pm 1)(n \mp 1)}{r} \left(\frac{1}{1 + zr} \right), \quad /kJ/mol/, \quad (1.8)$$

wobei r den Abstand zwischen den Reaktionsstoffen im Begegnungskomplex, $z = 0,329 \sqrt{I} \text{ \AA}^{-1}$ (I Ionenstärke der Lösung) bei 298 K bezeichnet. Die Werte W_R und W_P wurden nach (1.7) und (1.8) bei $r = 10 \text{ \AA}$ und bei der Ionenstärke Null berechnet. Die Werte der Radien der Cyanidkomplexe und Farbstoffmoleküle sowie die Werte der Ionen-Redoxpotentiale, $E_{1/2}$ der Oxidation und Reduktion der Farbstoffe und die Lagen der Energieniveaus der Partner wurden aus der Arbeit /38/ entnommen.

In Abb. 1 ist die Lage der Energieniveaus, die den Begegnungskomplexen des Eosin-Moleküls im Triplettzustand mit dem nichtangeregten Löscherion, den Radikalionenpaaren und den Begegnungskomplexen des nichtangeregten Farbstoffmoleküls mit dem ange-

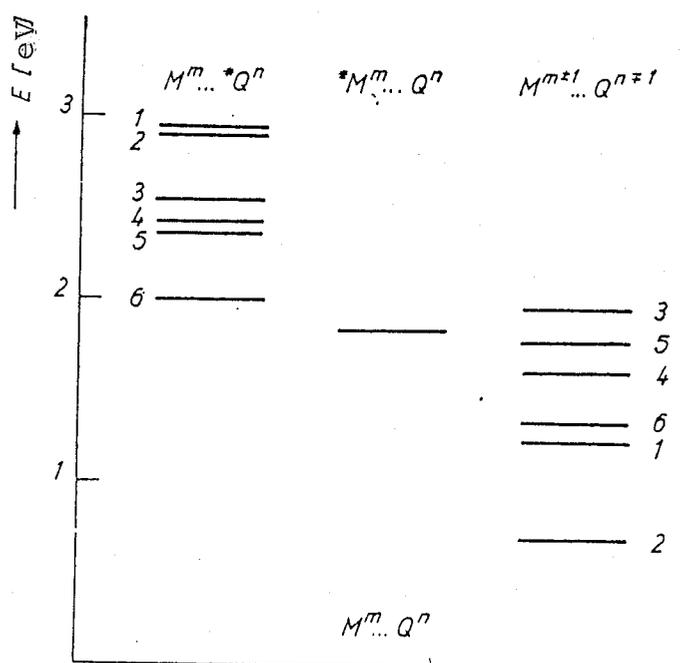


Abb. 1. Lage der Energieniveaus, die dem Begegnungskomplex des Eosin-Moleküls im Tripletzustand mit dem Löscherion $*M^m...Q^n$, dem Radikalionenpaar $M^{m±1}...Q^{n±1}$ und dem Begegnungskomplex des nichtangeregten Eosin-Moleküls mit dem angeregten Löscherion $M^m...*Q^n$ entspricht. Löscher: 1 - $Fe(CN)_6^{4-}$, 2 - $Fe(CN)_6^{3-}$, 3 - $Co(CN)_6^{3-}$, 4 - $Mo(CN)_8^{4-}$, 5 - $Ru(CN)_6^{4-}$, 6 - $W(CN)_8^{4-}$.

regten Löscherion entspricht, schematisch dargestellt. Als Nullniveau würde das Energieniveau angenommen, das dem Begegnungskomplex der nichtangeregten Reagentien entspricht. Aus Abb. 1 folgt, daß der Energietransfer ein energiemäßig wesentlich ungünstigerer Prozeß ist und nicht mit dem Elektronentransfer konkurrieren kann. Eine ähnliche Schlußfolgerung wurde auch aus den Untersuchungen der Energiediagramme gezogen, die für alle untersuchten Xanthenfarbstoff-Cyanidionen-Paare aufgestellt wurden.

Wir haben außerdem festgestellt, daß die Löschung des Tripletzustands der Farbstoffe kein Ergebnis der Wirkung des "äußeren" Schweratoms oder des paramagnetischen Einflusses des Löscherions ist. Diese beiden Mechanismen zeichnen sich durch niedrige

Werte der Löschgeschwindigkeitskonstante aus ($10^4 - 10^6 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) /35/ und können deshalb nicht mit der Löschung über Elektronentransfer der Ionen $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{W}(\text{CN})_8^{4-}$, $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$ konkurrieren, die die Löschgeschwindigkeitskonstanten $k_q \sim 10^7 - 10^8 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ haben. Was die Ionen $\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}$ und $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ mit den niedrigen Werten $k_q \sim 10^5 - 10^6 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ betrifft, so ist eine paramagnetische Löschung deshalb ausgeschlossen, weil beide Ionen diamagnetisch sind. Gleichzeitig ist ein gewisser Beitrag der Wirkung des "äußeren" Schweratoms zur Gesamtlösung des Triplettzustands der Farbstoffe beim Ion $\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}$ in höherem Maße möglich als beim Ion $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$.

Zur experimentellen Überprüfung der Richtigkeit des MARCUS-Modells wurden die Werte der Löschgeschwindigkeitskonstante des Triplettzustands k_q und die Werte der Bildungsgeschwindigkeitskonstante der Elektronentransferprodukte k_r mit getrennten Ladungen (semioxydierte und semireduzierte Farbstoffformen) bestimmt. Die k_q -Werte wurden bestimmt aus der Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Intensitätsverlusts der Triplett-(T-T)Absorption oder der Fluoreszenz (bei Bengalrosa oder Erythrosin) von der Konzentration des Löscherions. Die k_r -Werte resultieren aus dem Vergleich des Geschwindigkeitsverlustes der T-T-Absorption mit der Bildungsgeschwindigkeit der semioxydierten (semireduzierten) Farbstoffform /12, 39/. Die experimentellen k_q - und k_r -Werte wurden nach der BRÖNSTED-BJERRUM-Gleichung

$$\lg k^{I=0} = \lg k^I - \frac{1,02m \cdot n \sqrt{I}}{1 + 0,329r \sqrt{I}} \quad (1.9)$$

auf die Ionenstärke Null umgerechnet.

In Abb. 2 sind die Ergebnisse des Vergleichs der experimentell ermittelten Abhängigkeit der Konstanten k_q und k_r von $(\Delta G_{\text{MQ}}^0 + W_P - W_R)$ mit der durch die Ausdrücke (1.1) und (1.2) beschriebenen theoretischen Abhängigkeit angegeben. Aus den Angaben in Abb. 2 folgt, daß die Versuchspunkte durch eine einzige Kurve für den Wert $\Delta G^+(0) = 10 \text{ kJ/mol}$, der für die Löschung der Fluoreszenz der aromatischen Kohlenwasserstoffe und auch für

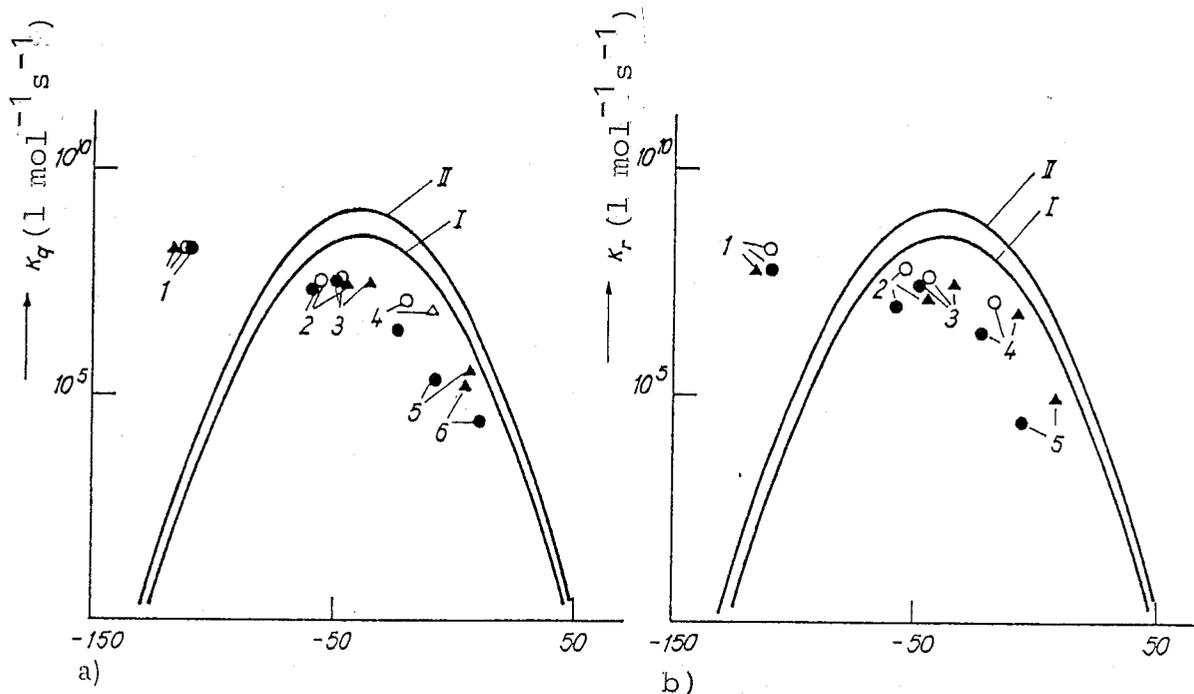


Abb. 2. Abhängigkeit der Löschgeschwindigkeitskonstante des Triplettzustands der Xanthenfarbstoffe k_q (a) und der Bildungsgeschwindigkeitskonstante der semioxydierten (semi-reduzierten) Farbstoffform k_f (b) von der Größe $\Delta G_{MQ}^0 + W_P - W_R$, nach dem MARCUS-Modell (I) ($Z_{MQ} = 1 \cdot 10^{11} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\Delta G_{23}^+(0) = 10 \text{ kJ/mol}$) und dem MARCUS-SUTIN-Modell (II) ($\nu_n = 1,51 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$, $\kappa = 1$, $\Delta G_{23}^+(0) = 10 \text{ kJ/mol}$). Experimentelle Angaben: ● Eosin, ○ Erythrosin, ▲ Bengalrosa, 1 – $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, 2 – $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, 3 – $\text{W}(\text{CN})_8^{4-}$, 4 – $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$, 5 – $\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}$, 6 – $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$.

die Triplettzustände von einigen Farbstoffen durch Elektronendonatoren typisch ist [12, 23], nicht hinreichend beschrieben werden kann. Die größte Differenz stellt man dabei bei dem stark exothermen Reaktionsbereich fest (MARCUS' "invertierter Bereich"). Ein ähnliches Ergebnis wurde auch beim Elektronentransfer zwischen dem Triplettzustand von Methyleneblau und aromatischen Verbindungen [40] sowie bei der Löschung der angeregten Moleküle von aromatischen Kohlenwasserstoffen [12, 23] und Metallionenkomplexen [41, 12] erzielt. In Abb. 3 sind die experimentellen und nach den Angaben in [40] berechneten Abhängigkeiten der Konstante k_q von ΔG_e beim System Methyleneblau - aromatische Verbindungen angegeben.

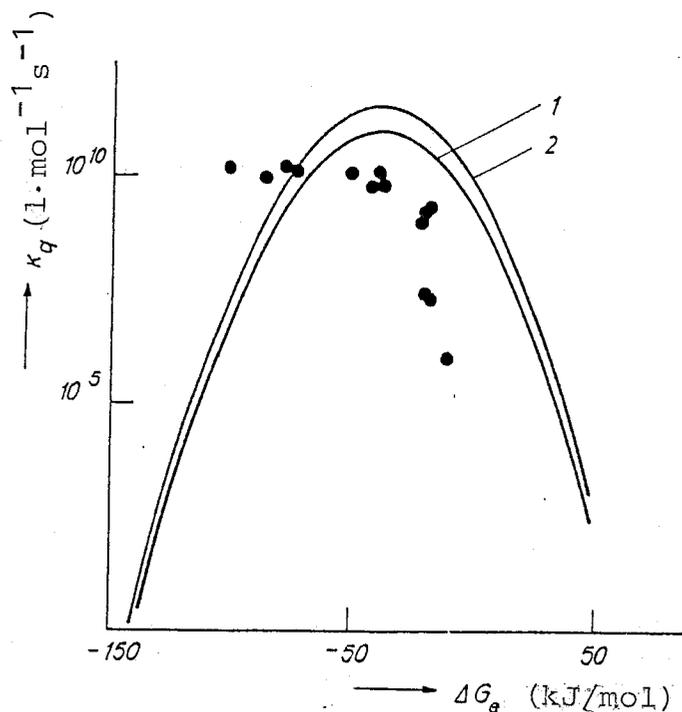


Abb. 3. Abhängigkeit der Löschgeschwindigkeitskonstante des Triplettzustands von Methylenblau k_q von ΔG_e , entsprechend den Angaben von /40/ nach dem MARCUS-Modell (1) ($Z_{MQ} = 1 \cdot 10^{11} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\Delta G^\ddagger(0) = 10 \text{ kJ/mol}$) und dem MARCUS-SUTIN-Modell (2) ($\nu_n = 1,51 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$, $\kappa = 1$, $\Delta G_{23}^\ddagger(0) = 10 \text{ kJ/mol}$).

Wie in /43/ aufgezeigt, gibt es eine Reihe von Gründen, aufgrund derer es nicht gelingt, experimentell festzustellen, ob im Elektronentransfer ein "invertierter Bereich" vorhanden ist. Eher als die Summe der Radien der miteinander reagierenden Moleküle gehören dazu der Abstand des Elektronentransfers /44/, die Exciplexbildung sowie die Bildung von Elektronentransferprodukten aus dem angeregten Zustand und dgl. Tatsächlich wurde von uns festgestellt /45/, daß im näheren IR-Bereich des Spektrums eine Absorptionsbande der semioxydierten Eosin-Form ($\bar{\nu}_{\max 1} = 11495 \text{ cm}^{-1}$) und der Erythrosin-Form ($\bar{\nu}_{\max} = 10990 \text{ cm}^{-1}$) existiert. In Abb. 4 ist die nach MARCUS berechnete Kurve dargestellt und die Versuchspunkte, deren Lage zur

ΔG -Achse unter Berücksichtigung der möglichen Bildung einer angeregten semioxydierten Eosin- und Erythrosin-Form in der Löschreaktion des Triplettzustands der Farbstoffe mit Metallcyanidkomplexen korrigiert wurde.

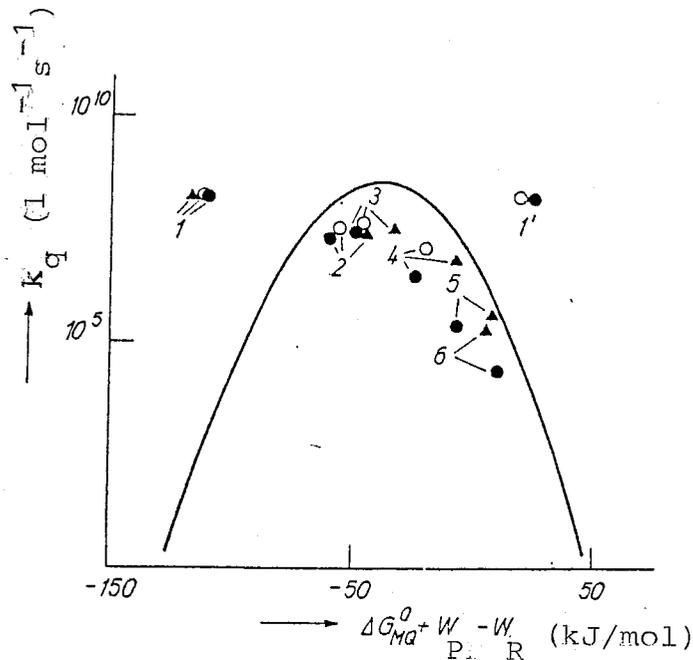


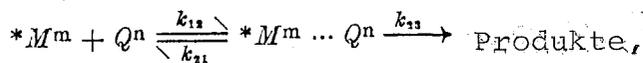
Abb. 4. Abhängigkeit der Löschgeschwindigkeitskonstante des Triplettzustands von Xanthenfarbstoffen mit Metallcyanidkomplexen von der Größe $\Delta G_{MQ}^0 + W_P - W_R$ nach dem MARCUS-Modell konstruiert ($Z_{MQ} = 1 \cdot 10^{11} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\Delta G^\ddagger(0) = 10 \text{ kJ/mol}$). Experimentelle Angaben: ● Eosin, ○ Erythrosin, ▲ Bengalrosa, 1 – $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, 2 – $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, 3 – $\text{W}(\text{CN})_6^{4-}$, 4 – $\text{Mo}(\text{CN})_6^{4-}$, 5 – $\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}$, 6 – $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$, 1' – $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ nach Abzug der Anregungsenergie der semioxydierten Farbstoffform.

Somit beschreibt das MARCUS-Modell die Kinetik des Elektronentransfers nur im endothermen und schwach exothermen Reaktionsbereich zur Zufriedenheit.

1.2. Das MARCUS-SUTIN-Modell

In MARCUS' Theorie wird der Elektronentransfer nur aus Angaben über die Anfangs- und Endprodukte dieser Reaktion betrachtet (Schema 1). Gleichzeitig geschieht der Elektronentransfer sowohl in photochemischen als auch in Dunkelreaktionen in Lösungen in der Regel in dem aus den Reaktionspartnern gebildeten Begegnungskomplex /46/ (Schema 2).

Schema 2



wobei $*M^m \dots Q^n$ der Begegnungskomplex (extrasphärischer Komplex) ist. Aus dem Schema 2 folgt, daß

$$k_q = k_{23} \frac{K_{0s}}{1 + K_{0s}[Q^n]}, \quad (1.10)$$

wobei $K_{0s} = k_{12}/k_{21}$ Gleichgewichtskonstante für den extrasphärischen Komplex ist. Unter der Bedingung, daß $K_{0s}[Q^n] \ll 1$, reduziert sich der Ausdruck (1.10) auf den Ausdruck

$$k_q = k_{23} \cdot K_{0s}. \quad (1.11)$$

Der Ausdruck (1.11) ergibt sich ebenfalls aus der Analyse von Schema 2 durch das Verfahren der stationären Konzentrationen. Tatsächlich ist

$$k_q = \frac{k_{12} \cdot k_{23}}{k_{21} + k_{23}}, \quad (1.12)$$

was dem Ausdruck (1.11) gleichwertig ist unter der Bedingung $k_{21} \gg k_{23}$.

Der Ausdruck für K_{0s} hat die Gestalt /46/

$$K_{0s} = \frac{4\pi N r^2 \delta r}{1000} \exp(-W_R/RT), \quad (1.13)$$

wobei N die AVOGADROSche Zahl ist. Dabei sind die reagierenden Partikel im Begegnungskomplex im Abstand zwischen r und $r + \delta r$. Der Ausdruck (1.13) kommt der FUOSSschen Gleichung /47/ nahe

$$K_{0s} = \frac{4\pi N \sigma^3}{3000} \exp(-W_R/RT), \quad (1.14)$$

wobei σ die Summe der Radien der Partikel M^m und Q^n ist und δr gleich $\delta r = \sigma/3$ angenommen wird.

Der Ausdruck für die Löschgeschwindigkeitskonstante k_q (1.11) kann folgendermaßen dargestellt werden /48/:

$$k_q = \kappa \cdot \nu_n \cdot K_{0s} \exp(-\Delta G_{23}^\ddagger/RT), \quad (1.15)$$

wobei κ der Transmissionskoeffizient, ν_n der Häufigkeitsfaktor, ΔG_{23}^\ddagger die freie Aktivierungsenergie des Elektronentransfers im Begegnungskomplex ist.

Der Häufigkeitsfaktor ν_n kann durch die charakteristische Umorientierungsfrequenz des Lösungsmittels ν_{0s} und durch die Schwingungsfrequenz der Verbindungen im Molekül der Reaktanden ν_{is} folgendermaßen ausgedrückt werden /46, 49/:

$$\nu_n^2 = \frac{\nu_{0s}^2 \cdot \Delta G_{0s}^\ddagger + \nu_{is}^2 \cdot \Delta G_{is}^\ddagger}{\Delta G_{0s}^\ddagger + \Delta G_{is}^\ddagger}, \quad (1.16)$$

wobei ΔG_{0s}^\ddagger und ΔG_{is}^\ddagger die freien Reorganisationsenergien der "äußeren" und "inneren" Sphäre sind. Wie aus /50, 51/ folgt, hängt der Wert ν_n praktisch nicht von der Art des Lösungsmittels ab und beträgt $(1.2 \pm 0.1) 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Die Verbindung zwischen ΔG_{23}^\ddagger und der Veränderung der freien Energie des Elektronentransfers ΔG_{23} ergibt sich folgendermaßen /15/:

$$\Delta G_{23}^\ddagger = \Delta G_{23}^\ddagger(0) (1 + \Delta G_{23}/4 \cdot \Delta G_{23}^\ddagger(0))^2, \quad (1.17)$$

wobei $\Delta G_{23}^\ddagger(0)$ die Eigenbarriere des Elektronentransfers und der Ausdruck ΔG_{23} identisch mit dem Ausdruck für ΔG_e (1.5) ist.

Von uns wurde die Möglichkeit geprüft, die Relationen (1.15) und (1.17) zur Beschreibung der Löschkinetik des Triplettzustands der Moleküle von Xanthenfarbstoffen mit den Cyanidkomplexen der Übergangsmetalle zu verwenden. In Abb. 2 sind die Ergebnisse des Vergleichs der experimentellen Abhängigkeit k_q und k_r von ΔG mit den Ergebnissen der rechnerischen Abhängigkeit unter Heranziehung des MARCUS-SUTIN-Modells angegeben.

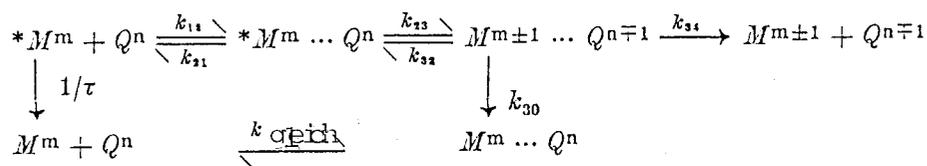
In Abb. 3 sind ebenfalls die Ergebnisse des Vergleichs der experimentellen Abhängigkeit k_q von ΔG_e mit den Ergebnissen der rechnerischen Abhängigkeit nach den Angaben in /40/ für den Elektronentransfer zwischen dem Triplettzustand von Methylenblau und einigen aromatischen Verbindungen angegeben. Aus den Daten der Abb. 2 und 3 folgt, daß die Versuchspunkte durch eine einzige rechnerische Kurve nicht zur Zufriedenheit beschrieben werden können. Dabei stellt man die größte Differenz im Bereich der stark negativen Werte von ΔG_{23} ($|\Delta G_{23}| > 4 \cdot \Delta G_{23}^\ddagger(0)$) fest. Für das MARCUS-SUTIN-Modell gelten die gleichen Gründe wie auch für das MARCUS-Modell, mit dem es experimentell nicht gelang, einen "invertierten Bereich" festzustellen.

Somit beschreibt das MARCUS-SUTIN-Modell die Kinetik des Elektronentransfers im endothermen und schwach exothermen Bereich ebenfalls zur Zufriedenheit.

1.3. Das WELLER-Modell

Die befriedigendste Übereinstimmung zwischen der experimentellen und der rechnerischen Abhängigkeit k_q von ΔG_{23} in einem breiten Intervall der ΔG_{23} -Werte (einschließlich stark exothermer Reaktionen, die dem "invertierten Bereich" von MARCUS entsprechen) erhält man bei der Untersuchung des Modells des extrasphärischen Elektronentransfers, wie in Schema 3 dargestellt /23/.

Schema 3



wobei $M^{m\pm 1} \dots Q^{n\mp 1}$ das Radikationenpaar ist. Aus Schema 3 folgt der Ausdruck für k_q

$$k_q = \frac{S \cdot k_{12}}{1 + \frac{k_{21}}{k_{23}^0} \exp(\Delta G_{23}^*/RT) + \frac{k_{21}}{k_{30} + k_{34}} \exp(\Delta G_{23}/RT)}, \quad (1.18)$$

wobei $k_{23}^0 = \alpha \cdot \nu_n$, S der spinstatistische Faktor ist. Die Verbindung zwischen ΔG_{23}^* und ΔG_{23} ergibt sich folgendermaßen:

$$\Delta G_{23}^* = (\Delta G_{23}/2) + [(\Delta G_{23}/2)^2 + (\Delta G_{23}^*(0))^2]^{1/2}. \quad (1.19)$$

Von uns wurde überprüft, ob es möglich ist, das WELLER-Modell bei der Beschreibung der Löschungskinetik des Triplettzustands von Xanthenfarbstoffen mit Cyanidkomplexen der Übergangsmetalle anzuwenden. In den Abb. 5a) und 5b) sind die Vergleichsergebnisse der experimentellen Werte k_q/k_{12} mit den Rechenwerten in Abhängigkeit k_q/k_{12} von ΔG_{23} entsprechend den Ausdrücken (1.18) und (1.19) dargestellt. Zur Berechnung der Abhängigkeit des Quotienten k_q/k_{12} von ΔG_{23} wurden die nachstehenden Ausdrücke für k_{12} , k_{21} , k_{34} und k_{23}^0 benutzt. Der Wert k_{12} ,

die Diffusionsgeschwindigkeitskonstanten, wurde nach der Formel von SMOLUCHOWSKI-DEBYE /52 - 54/ ermittelt:

$$k_{12} = \frac{8RT}{3000\eta} \cdot \frac{\alpha}{\exp(\alpha) - 1}, \quad (1.20)$$

wobei η die Viskosität des Mediums, $\alpha = \frac{7.19 m \cdot n}{r}$ für eine wässrige Lösung ($T = 298 \text{ K}$) bei der Ionenstärke Null ist.

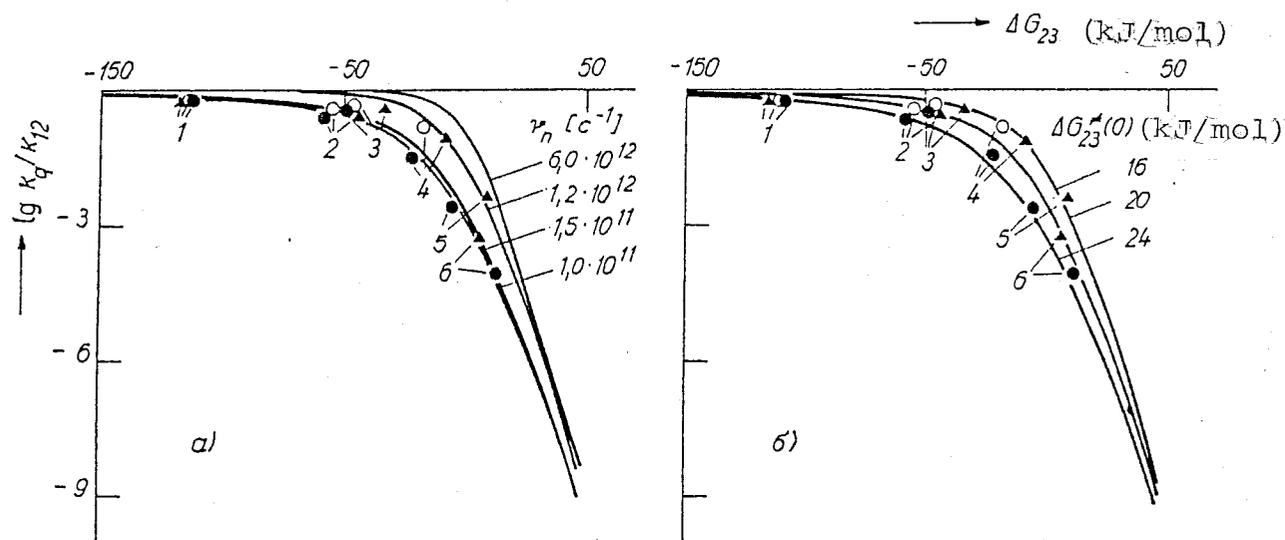


Abb. 5. Abhängigkeit k_q/k_{12} von ΔG_{23} für das System Xanthenfarbstoffe - Metall-Cyanidkomplexe, nach dem WELLER-Modell ($\kappa = 1, k_{30} = 1 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$) bei verschiedenen Werten des Häufigkeitsfaktors ν_n (a) und verschiedenen Werten der Eigenbarriere des Elektronentransfers $\Delta G_{23}^{\ddagger}(0)$ (b). Versuchsangaben: ● Eosin, ○ Erythrosin, ▲ Bengalrosa, 1 - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, 2 - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, 3 - $\text{W}(\text{CN})_8^{4-}$, 4 - $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$, 5 - $\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}$, 6 - $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$.

Der Wert k_{21} - die Geschwindigkeitskonstante des Auseinanderdiffundierens des Begegnungskomplexes - wurde nach der Formel von EIGEN /55/ berechnet:

$$k_{21} = \frac{2kT}{\pi\eta r^3} \cdot \frac{\exp(\alpha)}{\exp(\alpha) - 1}. \quad (1.21)$$

Der Wert k_{34} - die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation des Radikalionenpaares - wurde berechnet nach Ausdruck (1.21), jedoch unter Berücksichtigung des Ladungsprodukts des Radikalionenpaares ($m \pm 1$) ($n \mp 1$), d.h. $\alpha = 7,19/r' (m \pm 1) (n \mp 1)$, wobei r' der Abstand im Radikalionenpaar ist.

Eine gewisse Unbestimmtheit tritt bei der Wahl des Häufigkeitsfaktors ν_n auf. Beim adiabatischen Elektronentransfer ist $\kappa = 1$ und dann ist $k_{23}^* \equiv \nu_n$. Nach WELLER /23/ ist somit $\nu_n = 10^{11} \text{ s}^{-1}$, aber gleichzeitig folgt aus dem Ausdruck (1.16), daß $\nu_n = 1,2 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ (für die meisten Lösungsmittel /50, 51/). Nach PORTER /56/ ist

$$\nu_n = \frac{kT}{4\pi\eta r_{\text{solv}}^3}, \quad (1.22)$$

wobei r_{solv} der Radius des Lösungsmittelmoleküls ist. Dabei bestimmt ν_n^{-1} die Zeit der dielektrischen Lösungsmittelrelaxation. So ist bei Wasser $\nu_n = 1,51 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ($r_{\text{solv}} = 1,343 \text{ \AA}$ bei H_2O). Nach der Theorie des Übergangszustands ist schließlich

$$\nu_n = \frac{kT}{h} = 6 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}. \quad (1.23)$$

Somit variieren die ν_n -Werte zwischen $1 \cdot 10^{11}$ bis $6 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$.

Bei der Konstruktion der rechnerischen Abhängigkeiten (Abb. 5a) wurden die Werte $\nu_n = 1 \cdot 10^{11}$; $1,51 \cdot 10^{11}$; $1,2 \cdot 10^{12}$ und $6 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ benutzt. Bei allen vier Kurven drückt sich die Tendenz zur Annäherung an ein Plateau bei stark negativen Werten von ΔG_{23} deutlich aus. Somit kann man mit Bestimmtheit schlußfolgern, daß der Elektronentransfer adiabatisch ist ($\kappa = 1$). Aus dem Ausdruck (1.18) folgt in der Tat, daß bei stark exothermen Reaktionen ($\Delta G_{23} \ll 0$)

$$k_q = \frac{k_{12}}{1 + k_{21}/\kappa \cdot \nu_n} \quad (1.24)$$

und nicht von ΔG_{23} abhängt (Plateau-Bereich). Bei größtmöglichem Wert $\nu_n = 6 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ und bei maximalem Wert $\kappa = 1$ ist die Relation $k_{21}/\kappa\nu_n < 1$ ($k_{21} = 1,7 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ für $m \cdot n = 8$ im System Farbstoffdianion - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{W}(\text{CN})_8^{4-}$ u.a.; $r = 10 \text{ \AA}$), und folglich strebt der Wert k_q zur Diffusionsgrenze (siehe Abb. 5a). Ist die Reaktion jedoch nichtadiabatisch ($\kappa < 1$), dann erreicht k_q die Diffusionsgrenze nicht (Abb. 6). Gleichzeitig folgt aus Abb. 5a, daß die Versuchspunkte am besten durch die rechnerische Kurve für $\nu_n = 1,51 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ beschrieben werden können. Aus den Angaben von Abb. 5 folgt auch, daß im Unterschied zu den aus der MARCUS-Theorie hervorgehenden Ab-

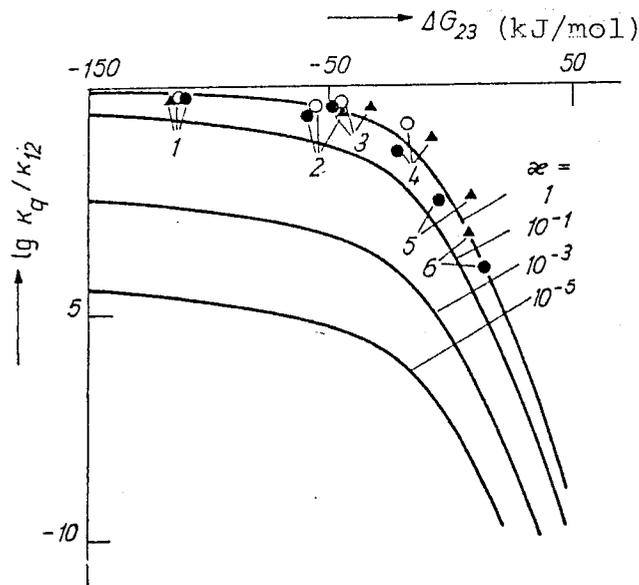


Abb. 6. Abhängigkeit des Quotienten k_q/k_{12} von ΔG_{23} beim System Xanthenfarbstoffe - Cyanidmetallkomplexe, nach dem WELLER-Modell konstruiert ($\nu_n = 1.51 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$, $k_{30} = 1 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$, $\Delta G_{23}^\ddagger(0) = 20 \text{ kJ/mol}$) bei verschiedenen Werten des Transmissionskoeffizienten α . Versuchsangaben: ● Eosin, ○ Erythrosin, ▲ Bengalrosa, 1 - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, 2 - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, 3 - $\text{W}(\text{CN})_8^{4-}$, 4 - $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$, 5 - $\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}$, 6 - $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$.

hängigkeiten eine gute Übereinstimmung zwischen Versuchsdaten und rechnerischer WELLER-Kurve in MARCUS' "invertiertem Bereich" festgestellt wird. Die Werte der Löschgeschwindigkeitskonstante, die der Diffusionsgrenze im stark exothermen Reaktionsbereich nahekommen, wurden auch bei Anwendung des WELLER-Modells auf die Löschung der Tripletzustände von Thionin /57, 58/, Methylenblau /40, 49, 60/, Akridinorange /61, 62/ und anderer Farbstoffe /12, 28/ ermittelt. Aus den Angaben von Abb. 5b) folgt, daß die Abhängigkeit des Quotienten k_q/k_{12} von ΔG_{23} bei den von uns untersuchten Systemen zufriedenstellend auch durch eine einzige Kurve mit $\Delta G_{23}^\ddagger(0) = (20 \pm 4) \text{ kJ/mol}$ beschrieben werden kann. Dies weist darauf hin, daß das System Xanthenfarbstoffe - Cyanidmetallkomplexe in erster Näherung

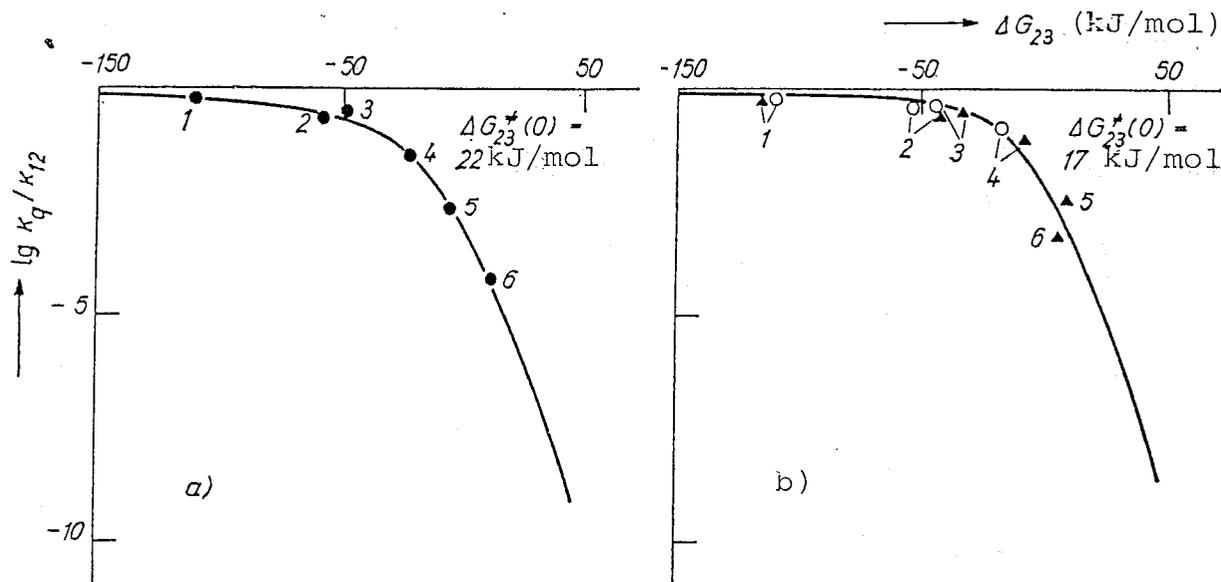


Abb. 7. Abhängigkeit des Quotienten k_q/k_{12} von ΔG_{23} beim System Eosin - Cyanidkomplexe von Metallen (a) bzw. Bengalrosa- und Erythrosin-Cyanidkomplex von Metallen (b), nach WELLER konstruiert ($\nu_n = 1,51 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$, $\kappa = 1$, $k_{30} = 1 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$). Versuchangaben: ● Eosin, ○ Erythrosin, ▲ Bengalrosa, 1 - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, 2 - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, 3 - $\text{W}(\text{CN})_8^{4-}$, 4 - $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$, 5 - $\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}$, 6 - $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$.

als eine Familie betrachtet werden kann, die sich durch ein und denselben Wert der Eigenbarriere der Reaktion $\Delta G_{23}^{\ddagger}(0)$ auszeichnet. Gleichzeitig zeigt eine etwas ausführlichere Analyse, daß die Versuchspunkte am besten durch die Kurve für das System Eosin - Cyanidkomplexe mit einem einzigen Wert des Parameters $\Delta G_{23}^{\ddagger}(0)$ beschrieben werden (Abb. 7a), und für die Systeme Bengalrosa- und Erythrosin - Cyanidkomplexe mit einem anderen Wert des Parameters (Abb. 7b). Die Werte der Eigenbarrieren der Reaktion $\Delta G_{23}^{\ddagger}(0)$ für diese beiden Familien sind in Tabelle 1 angegeben.

1.4. Die Funktion des spinstatistischen Faktors

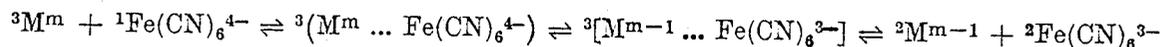
Bei der Untersuchung der Löschkinetik des Triplettzustands von Farbstoffen durch Übergangsmetallionen muß unbedingt der spinstatistische Faktor S [63, 64] berücksichtigt werden (siehe Ausdruck (1.18)). Bei einer Löschung des Triplettzustands von

Tabelle 1. Werte der kinetischen und thermodynamischen Parameter des Elektronentransfers zwischen Xanthenfarbstoffen im Triplettzustand und den Cyanidkomplexen von Übergangsmetallen

System	k_{23} (s^{-1})	ΔG_{23} (kJ/mol)	ΔG_{23}^{\ddagger} (kJ/mol)	$\Delta G_{23}^{\ddagger}(0)$ (kJ/mol)
Eosin ²⁻				
+W(CN) ₈ ⁴⁻	$8,06 \cdot 10^9$	-48,40	7,26	20,1
Mo(CN) ₈ ⁴⁻	$6,06 \cdot 10^8$	-22,34	13,59	22,1
Fe(CN) ₆ ³⁻	$1,72 \cdot 10^{10}$	-109,71	5,47	25,1
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	$5,26 \cdot 10^9$	-58,05	8,32	23,5
Ru(CN) ₆ ⁴⁻	$4,64 \cdot 10^7$	-5,97	19,91	22,7
Co(CN) ₆ ³⁻	$1,13 \cdot 10^8$	11,80	29,06	22,4
Bengalrosa				
+W(CN) ₈ ⁴⁻	$8,21 \cdot 10^9$	-33,92	7,19	17,2
Mo(CN) ₈ ⁴⁻	$1,42 \cdot 10^9$	-7,87	11,47	14,9
Fe(CN) ₆ ³⁻	$1,49 \cdot 10^{10}$	-115,50	5,83	26,6
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	$5,80 \cdot 10^9$	-43,57	8,06	20,4
Ru(CN) ₆ ⁴⁻	$7,58 \cdot 10^7$	8,53	18,71	13,8
Co(CN) ₆ ³⁻	$8,22 \cdot 10^8$	6,10	24,17	20,09
Erythrosin ²⁻				
+W(CN) ₈ ⁴⁻	$1,30 \cdot 10^{10}$	-44,83	6,08	17,6
Mo(CN) ₈ ⁴⁻	$2,76 \cdot 10^9$	-18,77	9,86	16,8
Fe(CN) ₆ ³⁻	$1,65 \cdot 10^{10}$	-110,00	5,58	25,4
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	$1,05 \cdot 10^{10}$	-54,48	6,61	20,1
Rhodamin 6G ¹⁺				
+Fe(CN) ₆ ⁴⁻	$3,43 \cdot 10^8$	-104,10	15,08	42,4
Fe(CN) ₆ ³⁻	$7,25 \cdot 10^7$	-68,96	18,86	40,7
Fluorescein ⁰				
+HFe(CN) ₆ ³⁻	$8,14 \cdot 10^8$	-87,22	12,94	36,0
HFe(CN) ₆ ²⁻	$1,60 \cdot 10^9$	-139,11	11,34	41,3

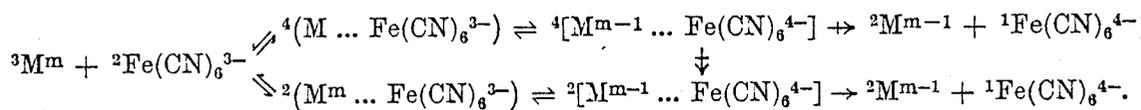
Farbstoffen durch die Cyanidkomplexe von Fe(II), W(IV), Mo(IV), Ru(II) und Co(III) gibt es keine Spin-Verhinderung, weil die vorhandenen CN-Gruppen in den Komplexen dieser Metalle einen niedrigen Spin induzieren, infolgedessen sich das Metallion im Singulettzustand befindet. Z.B. ist

Schema 4



wobei ${}^3M^m$ das Farbstoffmolekül im Triplettzustand, ${}^1Fe(CN)_6^{4-}$ das Ion im Singulettzustand, ${}^3[M^{m-1} \dots Fe(CN)_6^{3-}]$ das Radikalionenpaar im Triplettzustand, ${}^2M^{m-1} + {}^2Fe(CN)_6^{3-}$ die Elektronentransferprodukte im Dublettzustand sind. Bei der Löschung der Triplettzustände von Farbstoffen durch die oben genannten Ionen ist folglich der spinstatistische Faktor $S = 1$. Gleichzeitig muß der spinstatistische Faktor unbedingt bei der Untersuchung der Löschung des Triplettzustands von Farbstoffen durch $Fe(CN)_6^{3-}$ berücksichtigt werden. Der Spin dieses Ions ist $1/2$, und folglich führt die Löschung des Triplettzustandes der Farbstoffe durch das Hexacyanoferrat zur Bildung von Quartett- und Dublett-Radikalionenpaaren:

Schema 5



Da der Dissoziationsprozeß des Quartett-Radikalionenpaars auf die Elektronentransferprodukte spinverboten ist im Unterschied zur Dissoziation des Dublett-Radikalionenpaars und da außerdem der Interkombinationsübergang zwischen den Quartett- und Dublett-Ionenpaaren ebenfalls spinverboten ist, ist der spinstatistische Faktor in der Löschung des Triplettzustands durch Hexacyanoferrat $S = 1/3$. Berücksichtigt man $S \cong 1/3$ als "Korrektur" für die Lage der Versuchspunkte bei der $Fe(CN)_6^{3-}$ -Löschung auf der rechnerischen Kurve nach WELLER, so führt dies jedoch nur zu einem mageren Ergebnis.

1.5. Kinetische Analyse des Elektronentransferschemas.

Wir führen k_r als effektive Geschwindigkeitskonstante der Elektronentransferproduktebildung mit verteilten Ladungen ein und können aus Schema 3 folgende Gleichung für k_r ermitteln

$$k_r = \frac{S \cdot k_{12}}{\left(1 + \frac{\kappa_{30}}{\kappa_{34}}\right) \left(1 + \frac{\kappa_{21}}{\kappa_{23}^0} \exp(\Delta G_{23}^*/RT)\right) + \frac{\kappa_{21}}{\kappa_{34}} \exp(\Delta G_{23}/RT)} \quad (1.25)$$

wobei S der spinstatistische Faktor ist.

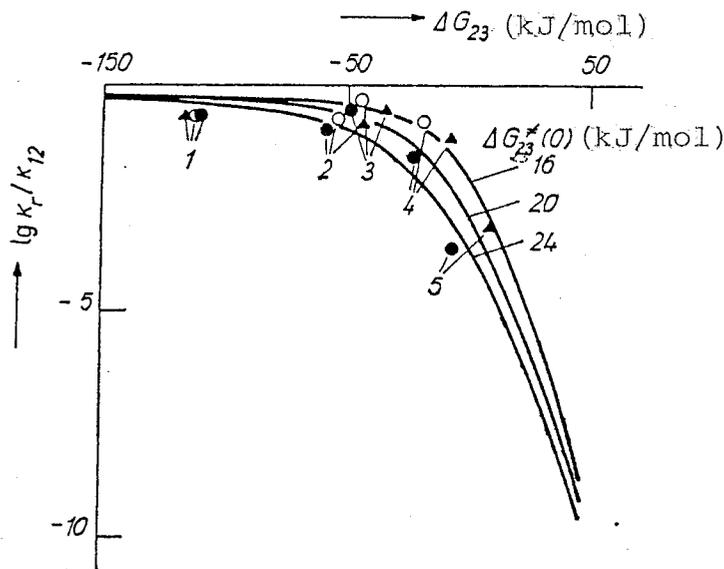


Abb. 8. Abhängigkeit des Quotienten k_r/k_{12} von ΔG_{23} beim System Xanthenfarbstoffe - Metallcyanidkomplexe, nach WELLERS Modell konstruiert ($\nu_n = 1,51 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$, $\alpha = 1$, $k_{30} = 1 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$). Versuchsangaben:
 ● Eosin, ○ Erythrosin, ▲ Bengalrosa,
 1 - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, 2 - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, 3 - $\text{W}(\text{CN})_8^{4-}$,
 4 - $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$, 5 - $\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}$.

Von uns wurde die Möglichkeit geprüft, eine Reihe von Versuchswerten für k_r mit einer einzigen rechnerischen Kurve $k_r = f(\Delta G_{23})$ mit ein und denselben Werten der Parameter $\nu_n = 1,51 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ und $\Delta G_{23}^{\ddagger}(0) = (20 \pm 4) \text{ kJ/mol}$ zu beschreiben. Diese Werte wurden auch zur Beschreibung der Versuchsdaten nach $k_q = f(\Delta G_{23})$ benutzt (Abb. 5). Die ermittelten Ergebnisse sind in Abb. 8 dargestellt, woraus folgt, daß die Versuchspunkte zur Zufriedenheit mit einer einzigen Kurve mit ein und denselben Durchschnittswerten für $\Delta G_{23}^{\ddagger}(0) = (20 \pm 4) \text{ kJ/mol}$ beschrieben werden. Beim System Eosin--Cyanidkomplexe werden die Versuchspunkte gleichzeitig am besten beschrieben durch eine Kurve mit $\Delta G_{23}^{\ddagger}(0) = 22 \text{ kJ/mol}$, und bei den Systemen Bengalrosa bzw. Erythrosin - Cyanidkomplexe durch eine Kurve mit $\Delta G_{23}^{\ddagger}(0) = 17 \text{ kJ/mol}$ (Abb. 9), wie dies auch ähnlich bei der Beschreibung der Abhängigkeiten k_q von ΔG_{23} gilt (Abb. 7). Somit weist die gute Übereinstimmung der Versuchsdaten k_r und k_q mit den rech-

nerischen Kurven auf der Basis des WELLER-Modells bei ein und denselben Werten für ν_n und $\Delta G_{23}^\ddagger(0)$ darauf hin, daß die Wahl dieser Parameter für die untersuchten Systeme Farbstoff - Metallcyanidkomplexe richtig war. Aus den Angaben der Tabelle ist ersichtlich, daß die Elektronentransfergeschwindigkeit k_{23} sowohl durch die kinetischen als auch durch die thermodynamischen Parameter der Reaktion bestimmt wird. So ergibt sich z.B. bei den untersuchten Systemen, daß trotz der hohen Eigenbarrierenwerte der Reaktion $\Delta G_{23}^\ddagger(0)$ die Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers k_{23} einen hohen Wert besitzt bei den Komplexen mit Fe(II), Fe(III) und W(IV). Dies hängt mit der hohen Exothermizität der Reaktion zusammen. Bei den Komplexen mit Ru(II) und Co(II) hat die Geschwindigkeitskonstante k_{23} aufgrund der schwach negativen und sogar positiven Werte von ΔG_{23} einen wesentlich niedrigeren Wert. Der Wert k_{23} ist bei der Löschung durch die Komplexe Ru(II) und Co(II) außerdem wahrscheinlich deshalb erhöht, weil die Löschung des Triplettzustands der Farbstoffe durch diese Ionen sowohl nach dem Elektronentransfermechanismus als auch aufgrund eines "äußeren" Schweratomeffektes erfolgen kann.

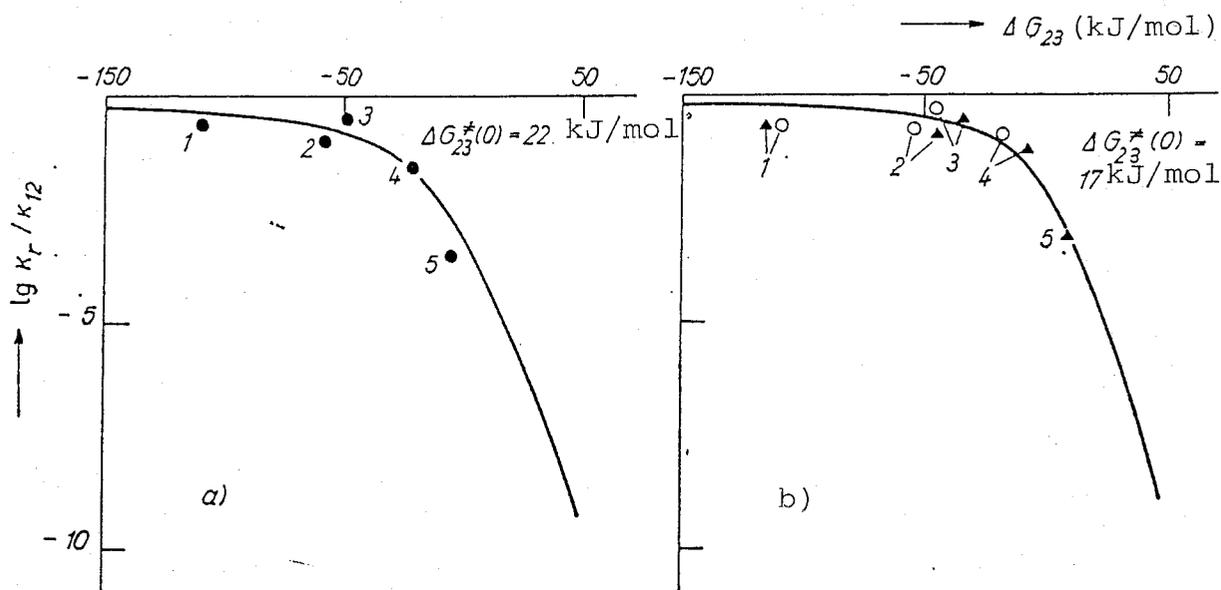
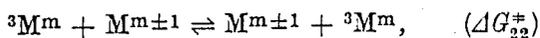
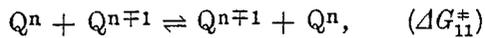


Abb. 9. Abhängigkeit k_r/k_{12} von ΔG_{23} bei den Systemen Eosin-Cyanidmetallkomplexe (a) bzw. Bengalrosa- und Erythrosin-Cyanidmetallkomplexe (b), nach dem WELLER-Modell konstruiert ($\nu_n = 1,51 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$, $\alpha = 1$, $k_{30} = 1 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$). Versuchsdaten: ● Eosin, ◻ Erythrosin, ▲ Bengalrosa, 1 - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, 2 - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, 3 - $\text{W}(\text{CN})_8^{4-}$, 4 - $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$, 5 - $\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}$.

1.6. Parameter der Selbstaustauschreaktionen

Nach den Angaben für die Werte $\Delta G_{23}^{\ddagger}(0)$ wurden die Werte der Aktivierungsenergie der Selbstaustauschreaktionen ermittelt.

Schema 6



Aus Arbeit /65/ folgt, daß

$$\Delta G_{23}^{\ddagger}(0) = \frac{\Delta G_{11}^{\ddagger} + \Delta G_{22}^{\ddagger}}{2}. \quad (1.26)$$

Nach den Angaben für $\Delta G_{23}^{\ddagger}(0)$ (siehe Tab. 1) und für die Werte ΔG_{11}^{\ddagger} bei den Cyanidkomplexen $W(CN)_8^{4-/3-}$, $Mo(CN)_8^{4-/3-}$, $Fe(CN)_6^{4-/3-}$, aus /66/ entnommen, wurden die Werte ΔG_{22}^{\ddagger} bei den in Tab. 2 angegebenen Farbstoffen berechnet. Aus den Angaben in Tab. 2 folgt, daß ΔG_{22}^{\ddagger} bei der Einelektronenwiederherstellung von Farbstoffen merklich niedriger ist als der Wert ΔG_{22}^{\ddagger} bei der Einelektronenoxidation, was mit der bekannten experimentellen Tatsache übereinstimmt, daß die Moleküle dieser Farbstoffe stärker zur Photowiederherstellung neigen als zur Photooxidation.

Nach MARCUS' Theorie /15/ wird die freie Aktivierungsenergie der Selbstaustauschreaktion dargestellt als Summe der Reorganisationsenergien der "äußeren" ΔG_{os}^{\ddagger} und "inneren" ΔG_{is}^{\ddagger} Sphäre

$$\Delta G_{11,22}^{\ddagger} = \Delta G_{os}^{\ddagger} + \Delta G_{is}^{\ddagger}. \quad (1.27)$$

Dabei ist /7, 67/

$$\Delta G_{is}^{\ddagger} = \frac{1}{2} \left(\frac{b}{2} \frac{f_0 \cdot f_r \cdot \Delta q^2}{f_0 + f_r} \right) \quad (1.28)$$

und

$$\Delta G_{os}^{\ddagger} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \left(\frac{1}{2a_1} + \frac{1}{2a_2} - \frac{1}{a_1 + a_2} \right), \quad (1.29)$$

wobei b die Anzahl der Ligandmoleküle, die bezüglich des Ions in der inneren Koordinationssphäre orientiert sind; f_0 und f_r die Schwingungskraftkonstanten im Ion bei oxidiertem und reduziertem Zustand des Ions; Δq die Differenz der Bindungslängen des Komplexes aus Metallionen und Lösungsmittel

Tabelle 2. Aktivierungsenergie der Selbstaustauschreaktionen von Xanthenfarbstoffen ΔG_{23}^{\ddagger}

System	Berechnet für		Berechnet für	
	$W(CN)_8^{4-/3-}$	$W(CN)_8^{4-/3-}$	$Mo(CN)_8^{4-/3-}$	$Fe(CN)_6^{4-/3-}$
$\text{Эрт}^{2-} \rightarrow \text{Эрт}^{3-*}$)	21,2	22,6	18,9	15,7
$\text{Эо}^{2-} \rightarrow \text{Эо}^{3-}$	26,2	27,6	29,5	22,5
$\text{PB}^{2-n} \rightarrow \text{PB}^{3-}$	20,4	21,8	15,1	16,3
$\text{Эрт}^{2-} \rightarrow \text{Эрт}^{1-}$	31,8	33,2	29,5	26,3
$\text{Эо}^{2-} \rightarrow \text{Эо}^{1-}$	29,4	30,8	32,7	25,7
$\text{PB}^{2-} \rightarrow \text{PB}^{1-}$	32,8	34,2	27,5	28,7
$\text{P6Ж}^{1+} \rightarrow \text{P6Ж}^0$	—	—	—	59,9
$\text{P6Ж}^{1+} \rightarrow \text{P6Ж}^{2+}$	—	—	—	56,9
$\text{Фл}^0 \rightarrow \text{Фл}^{1-}$	—	—	—	47,5
$\text{Фл}^0 \rightarrow \text{Фл}^{1+}$	—	—	—	58,1

*) Эрт Erythrosin; Эо Eosin; PB Bengalrosa; P6Ж Rodamin 6G; Фл Fluorescein

im oxidierten und reduzierten Zustand; a_1 und a_2 die Radien der Ionen der Reaktanden; n der Brechungsindex und ϵ_s die Dielektrizitätskonstante des Stoffes sind. Wir schätzen den Wert von ΔG_{08}^{\ddagger} , z.B. bei $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ nach der Relation (1.29). Angenommen, daß $a_1 \simeq a_2 = 4,5 \text{ \AA}$ [17], erhalten wir $\Delta G_{08}^{\ddagger} = 81,1 \text{ kJ/mol}$. Da die Radien der Cyanidkomplexe dieser Metalle $4,5 \text{ \AA}$ betragen [17], ist ΔG_{08}^{\ddagger} bei den Cyanidkomplexen ebenfalls $81,1 \text{ kJ/mol}$. Beim System $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ ist $\Delta G_{11}^{\ddagger} = 0,97 \text{ e-Volt}$ ($93,63 \text{ kJ/mol}$) nach den Angaben [68], dabei ist $\Delta G_{08}^{\ddagger} = 0,86 \text{ e-Volt}$ ($83,01 \text{ kJ/mol}$), was dem Wert von ΔG_{08}^{\ddagger} nahekommt, der aufgrund der MARCUS-Theorie berechnet wurde. Der Wert $\Delta G_{08}^{\ddagger} = 81,1$ liegt um einiges über dem Wert ΔG_{11}^{\ddagger} bei den Cyanidkomplexen dieser Metalle, die experimentell ermittelt wurden [38]. Läßt man zu, daß $\Delta G_{10}^{\ddagger} \ll \Delta G_{08}^{\ddagger}$ [36], dann ist $\Delta G_{11}^{\ddagger} \simeq \Delta G_{08}^{\ddagger}$. Nimmt man desweiteren an, daß $\Delta G_{23}^{\ddagger} \ll \Delta G_{11}^{\ddagger}$, dann ist $\Delta G_{23}^{\ddagger}(0) > \Delta G_{11}^{\ddagger}/2$ und folglich ist bei den Systemen Xanthenfarbstoffe Cyanidkomplexe $\Delta G_{23}^{\ddagger}(0) > 40,5 \text{ kJ/mol}$. Setzt man diesen Wert in Ausdruck (1.19) ein, kann man den Wert k_q nach Ausdruck (1.18) berechnen, was beim System Eosin $Fe(CN)_6^{4-}$ den Wert $k_q = 3 \cdot 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ergibt. Der ermittelte Wert k_q ist wesentlich geringer als der experimentell ermittelte ($k_q = 3,2 \cdot 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Somit liefert uns die Anwendung der MARCUS-Theorie keine vollständige Übereinstimmung zwischen rechnerischen und experimentellen Werten und muß in dieser Richtung weiter untersucht werden. Von Interesse ist die Arbeit von TRUONG /69/ in dieser Hinsicht, in der erfolgreich versucht wird, die experimentellen und rechnerischen Angaben bei MARCUS' "invertiertem Bereich" dadurch zur Übereinstimmung zu bringen, indem die Vorstellung einer Bindung zwischen der "extrasphärischen" Reorganisationsenergie und den Redox-Werten der Reaktanden $\Delta E_{1/2}$ hereingegenommen wird.

1.7. Besonderheiten der Löschung des Triplettzustands von Xanthenfarbstoffen durch Aqua-Metallionen

Im Unterschied zu den Cyanid-Metallkomplexen, bei denen eine Korrelation zwischen der Konstanten der Löschgeschwindigkeit der Triplettzustände und der Veränderung der freien Energie des Elektronentransfers festgestellt wurde, zeichnet sich die Löschung bei den Aqua-Metallionen durch einige Besonderheiten aus. Als Löscherionen der Triplettzustände von Xanthenfarbstoffen wurden in der vorliegenden Arbeit die Aqua-Ionen Ag^{1+} , Tl^{1+} , Cu^{1+} und Ce^{3+} gewählt. Von uns wurde vor allem festgestellt, daß die Löschung des Triplettzustands von Farbstoffen durch die genannten Ionen nicht nach dem Mechanismus des Energietransfers als einem mit dem Elektronentransfer konkurrierenden Prozeß ablaufen kann. In Abb. 10 ist das Diagramm der Energieniveaus dargestellt, die den Begegnungskomplexen des Farbstoff-Triplettmoleküls mit dem nichtangeregten Metallion, des angeregten Metallions und des Farbstoffmoleküls im (nichtangeregten) Grundzustand und des infolge Elektronentransfers zwischen dem Farbstoff-Triplettmolekül und Aqua-Metallion entstandenen Radikationenpaars entsprechen. Bei der Konstruktion des Diagramms in Abb. 10 wurden die Ausdrücke (1.5) - (1.8) verwendet. Die Werte der Redox-Potentiale und die Lage der Energieniveaus der Aqua-Ionen stammen aus /39, 70/. Aus den Angaben in Abb. 10 folgt tatsächlich, daß der Energietransfer im wesentlichen ein endothermer Vorgang ist, verglichen mit dem Elektronentransfer. Man kann eine Löschung der

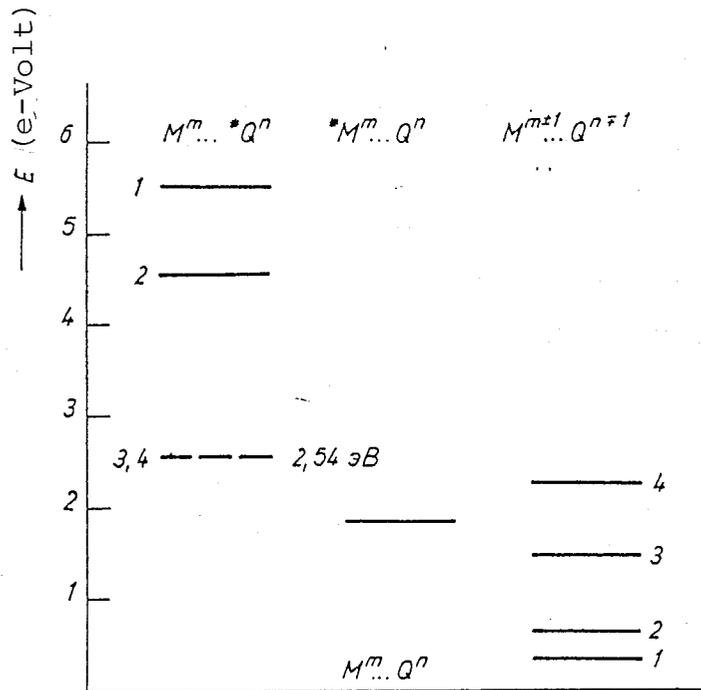


Abb. 10. Lage der Energieniveaus, die dem Begegnungskomplex des Eosin-Moleküls im Triplettzustand mit dem Löscherion $*M^m...Q$, des Radikalionenpaars $M^{m+1}...Q^{n+1}$ und dem Begegnungskomplex des nichtangeregten Eosin-Moleküls mit dem angeregten Löscherion $M^m...Q$ entsprechen. Löscher: 1 - Ag^{1+} , 2 - Cu^{1+} , 3 - Tl^{1+} , 4 - Ce^{3+} .

Triplettzustände infolge Einwirkung eines "äußeren" Schweratoms oder durch paramagnetischen Einfluß des Löscherions ausschließen (siehe Tabelle 3). Tatsächlich folgt aus den Angaben in Tab. 3 erstens, daß die Ionen von Ag^{1+} , Tl^{1+} und Cu^{1+} mit einem Spin in der Größenordnung Eins wesentlich verschiedene Werte der Löschgeschwindigkeitskonstante k_q besitzen. Zum zweiten fehlen Korrelationen zwischen dem Wert k_q und der Ordnungszahl des Löschers im Periodensystem der Elemente.

In der vorliegenden Arbeit wurden Versuche unternommen, die Ergebnisse der experimentellen Angaben bezüglich k_q mit den Abhängigkeiten $k_q = f(\Delta G_e)$ zu beschreiben, die aus den Modellen von MARCUS, MARCUS-SUTIN und WELLER hervorgehen. In Abb. 11 sind die experimentellen und rechnerischen Angaben dargestellt. Daraus geht hervor, daß nicht ein einziges der Modelle des

Tabelle 3. Ordnungszahl, Zahl der ungepaarten Elektronen und Löschengeschwindigkeitskonstante des Triplettzustands von Eosin durch Aqua-Metallionen

Aqua-Ion	Ordnungszahl	Zahl der ungepaarten Elektronen	k_q (l mol ⁻¹ s ⁻¹)
Cu ¹⁺	29	0	$1,7 \cdot 10^9$
Ag ¹⁺	47	0	$< 10^8$
Ce ³⁺	58	1	$5,6 \cdot 10^8$
Tl ¹⁺	81	0	$< 10^8$

Elektronenphototransfers eine irgendwie befriedigende Übereinstimmung von Versuchsdaten und den rechnerischen Kurven liefert, die mit denselben Parametern ermittelt wurden wie bei den Cyanid-Metallkomplexen.

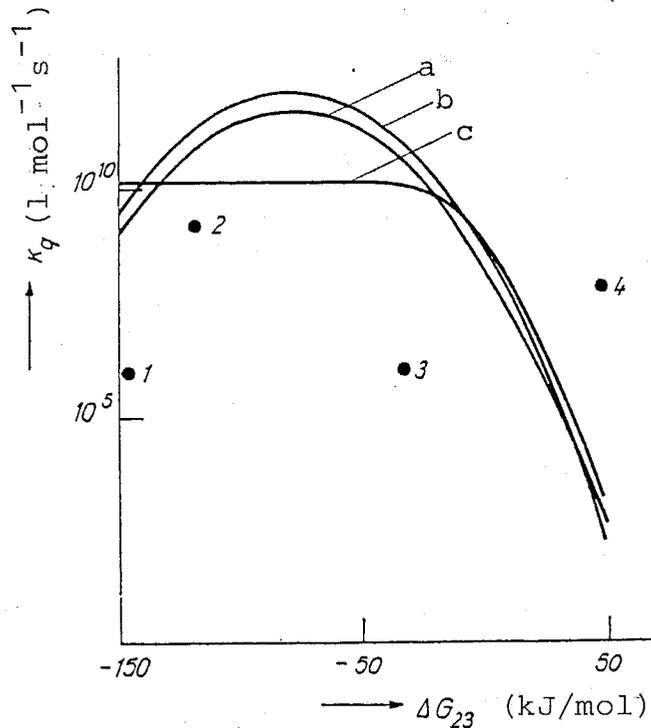


Abb. 11. Abhängigkeit k_q von ΔG_{23} beim System Eosin-Aqua-Metallionen, nach den Modellen von MARCUS (a) ($Z_{MQ} = 1 \cdot 10^{11}$ mol⁻¹ s⁻¹, $\Delta G^+(0) = 10$ kJ/mol), von MARCUS-SUTIN (b) ($\nu_n = 1,51 \cdot 10^{11}$ s⁻¹, $\alpha = 1$, $\Delta G_{23}^+(0) = 10$ kJ/mol) und WELLER (c) ($\nu_n = 1,51 \cdot 10^{11}$ s⁻¹, $\alpha = 1$, $k_{30} = 1 \cdot 10^{10}$ s⁻¹, $\Delta G_{23}^+(0) = 10$ kJ/mol). Löscher: 1 - Ag¹⁺, 2 - Cu¹⁺, 3 - Tl¹⁺, 4 - Ce³⁺.

Vergleicht man die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mit den Daten für die Löschung der Fluoreszenz von 10-Methylakridinium durch dieselben Ionen /71/, kann man insgesamt die gleiche Tendenz zu einer geringeren Löscheffizienz durch das Ce^{3+} -Ion gegenüber dem Cu^{1+} -Ion feststellen. Bei der Löschung des Triplettzustands von Eosin durch die Ionen Ag^{1+} , Tl^{1+} und Ce^{3+} konnte von uns spektral außerdem nicht festgestellt werden, daß sich Elektronentransferprodukte bilden. Auf eine ähnliche Tatsache wird auch in /71/ hingewiesen. Möglicherweise ist der niedrige Wert von k_q bei den Ionen Ag^{1+} und Tl^{1+} (ungeachtet des stark negativen Werts von ΔG_e) durch einen hohen Wert der Reorganisationsenergie nicht nur der "äußeren", sondern auch der "inneren" Sphäre bedingt, der dem entspricht, wie in den Arbeiten /72, 73/ für die Aqua-Ionen von Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen und Kobalt nachgewiesen.

2. Spektralermittlung der Elektronenphototransferprodukte

Die von uns vorstehend untersuchten Korrelationen von k_q und ΔG unter Verwendung der Modelle von MARCUS, MARCUS-SUTIN und WELLER werden so verstanden, daß die Löschung des Triplettzustands der Xanthenfarbstoffe durch die Cyanid-Metallkomplexe nach dem Elektronentransfermechanismus abläuft. Eindeutig bewiesen ist gleichzeitig damit die experimentelle Ermittlung der Elektronentransferprodukte mit getrennten Ladungen (semioxydierte oder semireduzierte Formen der Farbstoffe). In Versuchen nach der Impulsphotolyse von sauerstofffreien wässrigen Farbstofflösungen wurde deutlich beobachtet, daß eine kurzlebige Absorption der semioxydierten und semireduzierten Farbstoffformen - Eosin, Erythrosin und Bengalrosa - in Gegenwart von $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{W}(\text{CN})_8^{4-}$, $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$ und $\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}$ eintritt. Als Beispiel sind in Abb. 12 die Absorptionsspektren von Bengalrosa in Gegenwart der Cyanid-Metallkomplexe angegeben. Daraus folgt, daß die Löschung des Triplettzustands von Bengalrosa tatsächlich durch den Elektronentransfer bedingt ist.

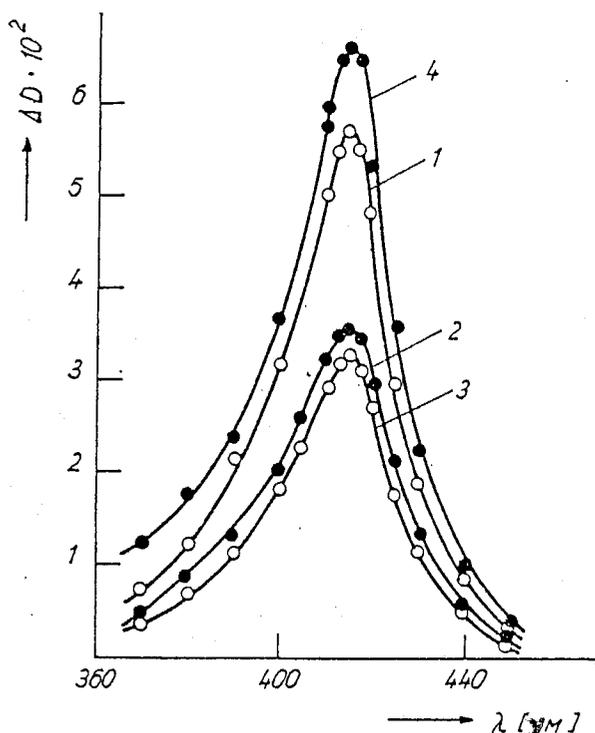


Abb. 12. Differential-Absorptionsspektren der semireduzierten Form von Bengalrosa ($5 \cdot 10^{-7}$ mol/l), gemessen in Gegenwart von $W(CN)_8^{4-}$ (1), $Mo(CN)_8^{4-}$ (2), $Fe(CN)_6^{4-}$ (3) und Ascorbinsäure (4) in einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

3. Vorgänge in Radikalionenpaaren

3.1. Effektivität der Bildung von Elektronenphototransferprodukten

Wie aus dem Schema des Elektronenphototransfers hervorgeht (Schema 3), wird die Ausbeute an Reaktionsprodukten - semi-oxidierte/semireduzierte Farbstoffformen - durch die im Radikalionenpaar (RIP) ablaufenden Vorgänge bestimmt. Beim exothermen Elektronentransfer kann man das Stadium mit der konstanten Geschwindigkeit k_{32} gegenüber k_{30} und k_{34} vernachlässigen,

und somit wird die Effektivität der Produktbildung $M^{m\pm 1} (Q^n \mp 1)$ durch den Wert F_1 bestimmt:

$$F_1 = \frac{k_{34}}{k_{30} + k_{34}} \quad (3.1)$$

Der Ausdruck (3.1) folgt auch aus den Ausdrücken (1.18) und (1.25), indem man (1.25) durch (1.18) dividiert, und folglich ist

$$F_1 = k_r/k_q \quad (3.2)$$

In Tabelle 4 sind die Werte von F_1 angegeben, wie sie experimentell aus k_r und k_q ermittelt wurden. Aus der Tabelle geht hervor, daß F_1 in einem großen Wertbereich variiert.

Aus Schema 3 folgt auch, daß die Effektivität der Rekombinationsproduktbildung des RIP (F_2) durch den Wert

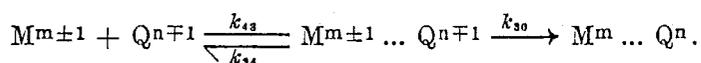
$$F_2 = \frac{k_{30}}{k_{30} + k_{34}} \quad (3.3)$$

bestimmt wird. Folglich ist

$$F_1 + F_2 = 1. \quad (3.4)$$

Den Wert F_2 kann man aus dem Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Volumenrekombination bestimmen, die nach dem Schema 7 abläuft.

Schema 7



Nach dem Schema 7 wird die festgestellte Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante k_{rek} bestimmt durch die Relation

$$k_{rek} = \frac{k_{30} \cdot k_{43}}{k_{30} + k_{34}} \quad (3.5)$$

Hieraus ist

$$F_2 = k_{rek}/k_{43} \quad (3.6)$$

wobei k_{43} die Diffusionsgeschwindigkeitskonstante ist.

Von uns wurden die Werte F_2 beim System Xanthenfarbstoffe - Cyanidkomplexe Fe(II) und Fe(III) ermittelt (in Tabelle 4 angegeben). Aus Tabelle 4 geht hervor, daß die Relation (3.4)

Tabelle 4. Kinetische Parameter des Rekombinationsvorganges und des Radikalionenpaars

System	F_1	F_2	k_{30}^{-1} (s ⁻¹)	ΔG_{30}^{\ddagger} (kJ/mol)	k_{34}^{-1} (s ⁻¹)	$(m \pm 1)$ $\times (n \mp 1)$
Eosin ²⁻						
+ Mo(CN) ₈ ⁴⁻	0,79	—	$5,05 \cdot 10^9$	-156,18	$1,90 \cdot 10^{10}$	9
W(CN) ₈ ⁴⁻	0,89	—	$2,35 \cdot 10^9$	-130,12	$1,90 \cdot 10^{10}$	9
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	0,46	0,42	$2,23 \cdot 10^{10}$	-120,46	$1,90 \cdot 10^{10}$	9
Ru(CN) ₆ ⁴⁻	0,11	—	$1,54 \cdot 10^{11}$	-172,59	$1,90 \cdot 10^{10}$	9
Fe(CN) ₆ ³⁻	0,38	0,42	$1,46 \cdot 10^{10}$	-68,92	$8,93 \cdot 10^9$	4
	0,87	—	$4,38 \cdot 10^8$	-170,17	$2,93 \cdot 10^9$	0
Ascorbat-Ion Bengalrosa ²⁻						
+ Mo(CN) ₈ ⁴⁻	0,88	—	$2,59 \cdot 10^9$	-160,04	$1,90 \cdot 10^{10}$	9
W(CN) ₈ ⁴⁻	0,94	—	$1,21 \cdot 10^9$	-133,98	$1,90 \cdot 10^{10}$	9
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	0,51	—	$1,83 \cdot 10^{10}$	-124,32	$1,90 \cdot 10^{10}$	9
Ru(CN) ₆ ⁴⁻	0,20	—	$7,60 \cdot 10^{10}$	-176,45	$1,90 \cdot 10^{10}$	9
Fe(CN) ₆ ³⁻	0,36	—	$1,59 \cdot 10^{10}$	-52,51	$8,93 \cdot 10^9$	4
Erythrosin ²⁻						
+ Mo(CN) ₈ ⁴⁻	0,99	—	$1,90 \cdot 10^8$	-157,14	$1,90 \cdot 10^{10}$	9
W(CN) ₈ ⁴⁻	0,99	—	$1,90 \cdot 10^8$	-131,08	$1,90 \cdot 10^{10}$	9
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	0,48	0,61	$2,06 \cdot 10^{10}$	-121,43	$1,90 \cdot 10^{10}$	9
Fe(CN) ₆ ³⁻	0,35	0,46	$1,66 \cdot 10^{10}$	-66,02	$8,93 \cdot 10^9$	4
	0,89	—	$3,62 \cdot 10^8$	-171,14	$2,93 \cdot 10^9$	0
Ascorbat-Ion Rodamin 6G ¹⁺						
+ Fe(CN) ₆ ³⁻	< 0,001	—	> 10 ¹⁰	-97,47	$5,37 \cdot 10^7$	-8
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	< 0,001	—	> 10 ¹²	-93,99	$2,93 \cdot 10^9$	0
Fluorescein ⁰						
+ HFe(CN) ₆ ³⁻	—	—	$4,52 \cdot 10^9$ *)	-140,31	$5,52 \cdot 10^9$	2
HFe(CN) ₆ ²⁻	—	—	$6,04 \cdot 10^7$ *)	-67,36	$8,27 \cdot 10^8$	-3

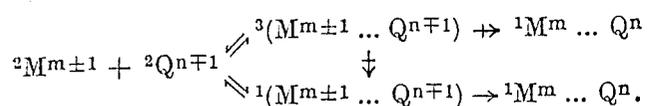
*) Berechnet nach dem Ausdruck $k_{30} = 1,51 \cdot 10^{11} \exp(-\Delta G_{30}^{\ddagger}/RT)$; ΔG_{30}^{\ddagger} ermittelten wir nach dem (1.19) analogen Ausdruck, wobei wir $\Delta G_{30}^{\ddagger}(0) \equiv \Delta G_{23}^{\ddagger}(0)$ annahmen.

bei den untersuchten Systemen richtig ist, was die Richtigkeit des Schemas 3 bestätigt, welches die Löschung des Triplettzustandes durch die Elektronen-Donatoren und -Akzeptoren beschreibt. Zu ähnlichen Schlußfolgerungen gelangten auch die Verfasser der Arbeiten /59, 74/ bei der Untersuchung der Löschung des Triplettzustands von Methylenblau durch die Komplexverbindungen Fe(II) und einige organische Elektronendonatoren.

3.2. Berücksichtigung des spinstatistischen Faktors

Schema 7 wurde ohne Berücksichtigung des spinstatistischen Faktors (Multipletteigenschaft der Reaktanden) behandelt, was zu niedrigeren F_2 -Werten führen kann. Tatsächlich folgt aus Schema 4, daß ein Produkt der Löschung des Triplettzustands von Farbstoffen durch die Cyanid-Komplexe Fe(II), W(IV), Mo(IV), Ru(II) und Co(III) diejenigen Partikel sind, die den Spin 1/2 besitzen. Die Berücksichtigung des Spins dieser Partikel führt zum folgenden Schema.

Schema 8



Hieraus folgt für den spinstatistischen Faktor $S = 1/4$. Bei der Rekombinationsreaktion zwischen der oxidierten Farbstoffform und $Fe(CN)_6^{4-}$, die Produkte der Löschung des Triplettzustands der Xanthenfarbstoffe durch Kaliumferricyanid sind, und die folglich durch das Schema 9 dargestellt wird,

Schema 9



gibt es keine Spin-Beschränkungen und damit ist $S = 1$. Bei der Untersuchung der Kinetik der Volumenrekombination von Produkten der Löschung des Triplettzustands durch die Cyanidkomplexe Fe(II), W(IV), Mo(IV), Ru(II) und Co(III) muß man somit in den Ausdruck (3.6) die Korrektur

$$F_2 = \frac{4 \cdot k_{rek}}{k_{43}} \tag{3.7}$$

einfügen, damit der Ausdruck (3.6) beim Cyanidkomplex Fe(III) korrekt bleibt. Die oben untersuchte Berücksichtigung des spinstatistischen Faktors führt jedoch zu stark überhöhten F_2 -Werten, da in diesem Fall $F_1 + F_2 > 1$. Dieses Ergebnis liefert den Grund für die Annahme, daß Schweratome (Fe u.a.) im RIP zu einer Aufhebung der Spin-Verhinderung beim Interkombinationsübergang zwischen dem Triplett- und dem Singulett-RIP führen, infolgedessen es zu einer Zunahme des spinstatistischen Faktors von $S = 1/4$ auf $S = 1$ kommt.

3.3. Radikationenpaar oder Exciplex als Zwischenprodukte der Photoreaktion

Nach Schema 3 ist das RIP Reaktionsprodukt des Elektronentransfers im Begegnungskomplex. Es ist jedoch bekannt, daß der Elektronentransfer auch über einen Exciplex ablaufen kann, der teilweise die Struktur des Ionenpaars hat /12, 13/. Dabei kommt die Frage auf, welcher Natur das Zwischenprodukt (RIP oder Exciplex) bei der Bildung der Endprodukte mit getrennten Ladungen ist. Bekannt ist ein Verfahren /75/, nach dem die RIP-Bildung während der photochemischen Reaktion aus der Erfüllung der linearen Abhängigkeit /74/ zwischen $\ln(1/F_1 - 1)$ und ΔG_{30} folgt:

$$\ln\left(\frac{1}{F_1} - 1\right) = A + \frac{\alpha}{RT} \Delta G_{30}. \quad (3.8)$$

Bei der Bildung des zu Radikationen als Endprodukte des Elektronentransfers dissoziierten Exciplexes muß die lineare Abhängigkeit $\ln(1/F_1 - 1)$ von $1/\Delta G_{30}$ erfüllt werden /76/:

$$\ln\left(\frac{1}{F_1} - 1\right) = A + \frac{\beta}{RT} \cdot \frac{1}{\Delta G_{30}}, \quad (3.9)$$

wobei A, α und β Konstanten, ΔG_{30} die Veränderung der freien Energie bei der RIP-Bildung aus dem Begegnungskomplex zwischen nichtangeregten Reaktanden sind (Nullenergieniveau, siehe Abb. 1). In Abb. 13a) und b) sind die Ergebnisse der Darstellung in den Koordinaten $\ln(1/F_1 - 1) - \Delta G_{30}$ und $\ln(1/F_1 - 1) - 1/\Delta G_{30}$ für die Versuchsangaben wiedergegeben. Aus den Angaben der Abb. 13 folgt, daß die Versuchspunkte sowohl nach Ausdruck (3.8) als auch nach Ausdruck (3.9) durch eine Gerade beschrieben werden können. Dies weist darauf hin, daß das Triplett-Exciplex Zwischenprodukt bei der Bildung der semireduzierten und semioxydierten Farbstoffformen sein kann. Gleichzeitig wurde keine Tendenz der Produktausbeute (F_1) zu einer Abnahme festgestellt, wenn die Zahl der Schweratome im Farbstoffmolekül zunimmt (Übergang von Eosin zu Erythrosin und Bengalrosa). Mit größer werdender Schweratome-Zahl müßte der "innere" Effekt des Schweratoms zutage treten, der den Interkombinationsübergang des Triplett-Exciplexes in den Grundzustand erleichtert, welcher

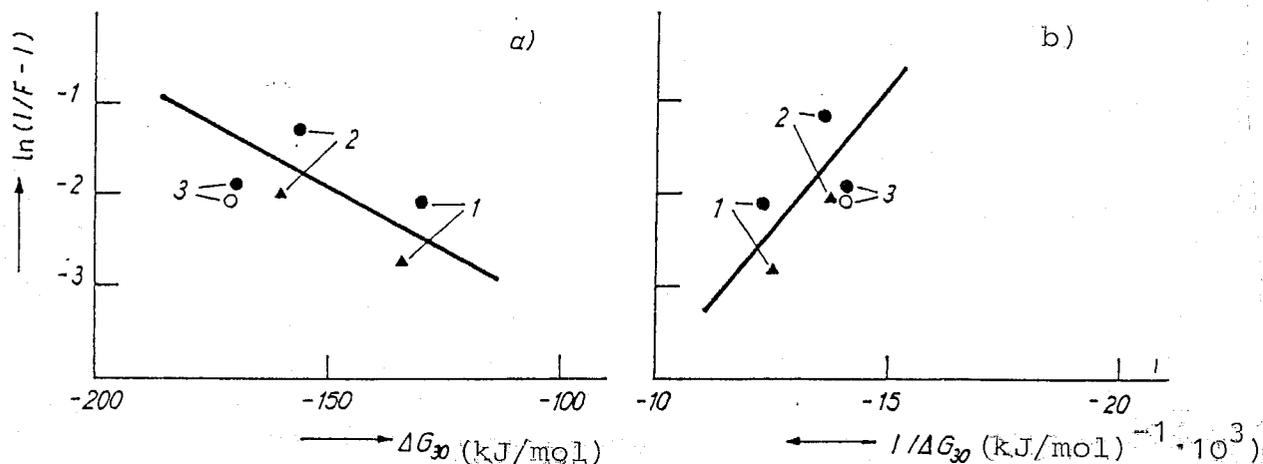


Abb. 13. Abhängigkeiten $\ln(1/F_1 - 1)$ von ΔG_{30} und $\ln(1/F_1 - 1)$ von $1/\Delta G_{30}$ beim System Xanthenfarbstoffe - Cyanid-Metallkomplexe, Ascorbinsäure. Versuchsangaben: ● Eosin, ○ Erythrosin, ▲ Bengalrosa, 1 - $W(CN)_8^{4-}$, 2 - $Mo(CN)_8^{4-}$, 3 - Ascorbinsäure.

wiederum zur F_1 -Abnahme führt /77/. Zwischenprodukt bei der Bildung der semioxydierten/semireduzierten Xanthenfarbstoffformen ist somit das Radikationenpaar (RIP).

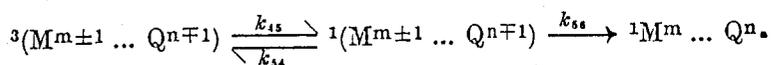
3.4. Kinetik der Geminalrekombination im RIP

Die Effektivität der Bildung von Elektronentransferprodukten wird bestimmt durch den Vorgang der Geminalrekombination im RIP, der mit der konstanten Geschwindigkeit k_{30} abläuft. Der Wert k_{30} wurde nach den Angaben für F_1 und k_{34} aus der Relation (3.1) berechnet. Die Größe der Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation des gem.-RIP k_{34} wurde nach einem (1.21) analogen Ausdruck ermittelt unter der Annahme, daß der Abstand zwischen den Ionen im RIP gleich dem Abstand zwischen den Partnern des Elektronentransfers im Begegnungskomplex ist (10 \AA). Die ermittelten Werte k_{30} und k_{34} sind in Tabelle 4 angegeben. Aus der Tabelle 4 geht hervor, daß die Größe von k_{30} von ΔG_{30} abhängt. In Abb. 14 ist die nach den Angaben F_1 und F_2 experimentell ermittelte Abhängigkeit der Konstante

k_{30} von ΔG_{30} angegeben. Daraus geht hervor, daß die Größe von k_{30} mit zunehmender Exothermizität der Rekombination im RIP ansteigt. In dieser Arbeit wurde der Versuch unternommen, den Verlauf der experimentellen Abhängigkeit $k_{30} = f(\Delta G_{30})$ durch rechnerische Abhängigkeiten zu beschreiben, die aus den oben untersuchten Modellen von MARCUS-SUTIN und WELLER hervorgehen. Die Berechnung wurde mit den gleichen Parametern ν_n und $\Delta G_{23}^*(0)$ durchgeführt wie auch beim Elektronentransfer zwischen den Triplettzuständen der Xanthenfarbstoffe und den Cyanidkomplexen der Übergangsmetalle. Die Ergebnisse sind in Abb. 14 angegeben. Vergleicht man die experimentellen und rechnerischen Kurven, geht daraus hervor, daß die größte Differenz zwischen den Kurven bei stark exothermen Reaktionen vorliegt (MARCUS' "invertierter Bereich"), wenn man das MARCUS-SUTIN-Modell benutzt. Dies kommt dem gleich, was wir auch bei der Löschung des Triplettzustandes von Xanthenfarbstoffen feststellten (Abb. 2). Andererseits beschreiben das WELLER-Modell und die daraus hervorgehende Korrelationsbeziehung (1.19) den Verlauf der Versuchskurve wesentlich besser. Ein derartiger Verlauf der Abhängigkeit $k_{30} = f(\Delta G_{30})$ wurde experimentell auch in Arbeiten zur Geminalrekombination des bei Elektronentransfer zwischen dem Triplettzustand von Metallporphyrinen und p-Benzochinon gebildeten RIP /56/ und bei der Löschung der Phosphoreszenz der Rhodium(III)-Komplexe durch aromatische Amine und Methoxybenzolderivate /78/ festgestellt.

Die Geminalrekombination im Triplett-RIP, das aufgrund der Reaktion zwischen dem Triplettzustand der Xanthenfarbstoffmoleküle und den Cyanidkomplexen von Fe(III), W(IV), Mo(IV) und Ru(III) nach Schema 10 zustande gekommen ist, ist ein spinverbotener Vorgang. Schema 10 beschreibt die Geminalrekombination unter Berücksichtigung der Singulett-Triplett-Evolution:

Schema 10



Aus Schema 10 folgt, daß die Geschwindigkeitskonstante k_{30} durch die Geschwindigkeitskonstante der Interkombinationskon-

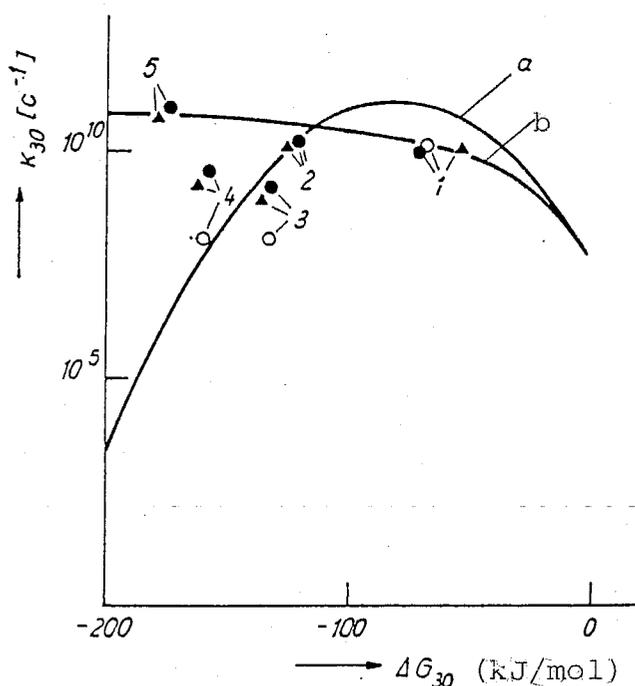


Abb. 14. Abhängigkeit k_{30} von ΔG_{30} beim System Xanthenfarbstoffe - Cyanid-Metallkomplexe, nach dem MARCUS-SUTIN-Modell (a) und dem WELLER-Modell (b)

konstruiert ($\nu_n = 1,51 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$, $\alpha = 1$, $k_{30} = 1 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$, $\Delta G_{23}^\ddagger(0) = 20 \text{ kJ/mol}$). Versuchangaben: ● Eosin, ○ Erythrosin, ▲ Bengalrosa, 1 - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, 2 - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, 3 - $\text{W}(\text{CN})_8^{4-}$, 4 - $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$, 5 - $\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}$.

version k_{45} und k_{54} zwischen dem Triplett- und dem Singulett-RIP und durch die Geschwindigkeitskonstante der spinerlaubten Rekombination k_{56} ausgedrückt werden kann:

$$k_{30} = \frac{k_{45} \cdot k_{56}}{k_{54} + k_{56}} \quad (3.10)$$

Aus dem Ausdruck (3.10) folgen zwei Grenzfälle:

- a) $k_{30} \simeq k_{45}$, wobei $k_{56} \gg k_{54}$;
- b) $k_{30} \simeq k_{56}$, wobei $k_{54} \gg k_{56}$.

In beiden Fällen ist $k_{45} \simeq k_{54}$, weil die dem Singulett- und Triplett-RIP entsprechenden Zustände entartet sind. Aus den in

Tabelle 4 genannten Daten (siehe auch Abb. 14) folgt, daß die Werte von k_{30} in einem großen Intervall variieren. So hat die Geschwindigkeitskonstante k_{30} beim System Farbstoff - Ascorbat-Ion den geringsten Wert (10^8 s^{-1}), was darauf hinweist, daß die Singulett-Triplett-Evolution im Verlauf der Geminalrekombination das limitierende Stadium ist. Andererseits steigt der Wert k_{30} beim System Farbstoff - Cyanid-Metallkomplex stark an (bis 10^{12} s^{-1}), was offensichtlich mit der Aufhebung des Spinverbots im RIP mit den Ionen Fe(II), Fe(III), W(IV), Mo(IV) und Ru(II) zusammenhängt. Angesichts der hohen Werte von k_{30} bei den Systemen Xanthenfarbstoffe - Cyanidkomplex des Übergangsmetalls dürfte man somit erwarten, daß die Werte F_1 äußerst niedrig sind, wie dies in der vorliegenden Arbeit für das System Rhodamin 6G - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ nachgewiesen wurde (siehe Tabelle 4). Aus den Versuchsangaben folgt jedoch, daß F_1 relativ hohe Werte annimmt, was wahrscheinlich durch die hohen Werte der Geschwindigkeitskonstante der RIP-Dissoziation bedingt ist (k_{34}). In Tabelle 4 sind die k_{34} -Werte angegeben, die für die verschiedenen erzeugten Ladungen im RIP berechnet wurden. Folglich hängt die Effektivität der Produktbildung des Elektronenphototransfers (F_1) von der Erzeugung der Ladungen im RIP ab, was die Größe k_{34} erklärt. Sie hängt auch von der Effektivität des Interkombinationsübergangs im RIP und der Exothermizität der Rekombinationsreaktion (ΔG_{30}) ab, die den Wert k_{30} bestimmt.

Auf diese Weise zeigten die in der vorliegenden Arbeit aufgeführten Ergebnisse der Untersuchung über den Elektronentransfer unter Beteiligung der Triplettzustände von Farbstoffen und Metallionen, daß die Effektivität des Elektronentransfers durch eine Menge an kinetischen und thermodynamischen Parametern und Eigenschaften der Reaktionspartner (Redox-Potentiale, Ladungen, Radien) bestimmt wird. Variiert man diese Parameter, kann man die Effektivität des Ablaufs des Elektronentransfers und der Bildung einer semioxydierten und semireduzierten Farbstoffform regulieren. Dies ist besonders aus praktischer Sicht sehr wichtig.

Die Verfasser danken Herrn Dr. H. Knoll für seine Hilfe bei der Durchführung der Versuche.

Literatur

- [1] Сб. Биофизика фотосинтеза. Отв. ред. А. Б. Рувин, МГУ, Москва (1975).
Biofizika fotosinteza. (Sbornik). Otv. red. A.B. Rubin.
Moskva: Moskovskij gosudarstvennyj universitet, 1975.
/Biophysik der Photosynthese. Aufsatzsammlung; russ./
2. Witt, H.T.: Energy conversion in the functional membrane of photosynthesis. Analysis by light pulse and electric pulse methods.
In: Biochimica et biophysica acta. Amsterdam, 505 (1978), S. 355 - 427.
- [3] Сб. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Часть 2. Молекулярные системы для разложения воды. Отв. ред. К. И. Замараев, Наука, Новосибирск (1985).
Fotokatalitičeskoe preobrazovanie solnečnoj énergii. (Sbornik). Čast' 2: Molekuljarnye sistemy dlja razloženiya vody. Otv. red. K.I. Zamaraev.
Novosibirsk: Nauka, 1985.
/Photokatalytische Umwandlung der Sonnenenergie. Aufsatzsammlung. Teil 2: Molekülsysteme zur Wasserzersetzung; russ./
4. Fendler, Janos H.: Photochemical solar energy conversion. An assessment of accomplishments.
In: Journal of physical chemistry. Washington, D.C., 89 (1985), Nr 13, S. 2730 - 2740.
- [5] Сб. Успехи научной фотографии. Отв. ред. К. В. Чибисов, Наука, Москва 17 (1976).
Uspechi naučnoj fotografii. (Sbornik). Otv. red. K.V. Čibisov.
Moskva: Nauka, 17 (1976).
/Erfolge der wissenschaftlichen Photographie. Aufsatzsammlung; russ./
- [6] Шапиро, Б. И.: Ж. научн. прикл. фотограф. кинематигр. 25 (1980) 64.
Sapiro, B.I.: Sovremennoe sostojanie teorii supersenzibilizacii negativnyh galogenserebrjanych fotografičeskich materialov.
In: Žurnal naučnoj i prikladnoj fotografii i kinematografii. Moskva, 25 (1980), Nr 1, S. 64 - 75.
/Gegenwärtiger Stand der Theorie über die Supersensibilisierung von negativen photographischen Halogensilber-Werkstoffen; russ./
- [7] Барачевский, В. А., Лашков, Г. И.; Цехомский, В. А.: Фотохромизм и его применение, Химия, Москва (1977).
Baračevskij, V.A., Laškov, G.I., Cechomskij, V.A.
Fotochromizm i ego primenenie.
Moskva: Chimija, 1977.
/Photochromismus und seine Anwendung; russ./

- [8] Сб. Успехи научной фотографии. Отв. ред. К. В. Чибисов, Наука, Москва, 19 (1978).
Uspechi naučnoj fotografii. (Sbornik). Otvet.red. K.V. Čibisov.
Moskva: Nauka, 19 (1978).
/Erfolge der wissenschaftlichen Photographie. Aufsatzsammlung; russ./
- [9] ЗАМАРАЕВ, К. И.; ПАРМОН, В. Н.: Успехи химии 49 (1980) 14.
Zamaraev, K.I., Parmon, V.N.: Vozmožnye puti i perspektivy sozdanija fotokatalitičeskich preobrazovatelej solnečnoj énergii.
In: Uspechi chimii. Moskva, 49 (1980), Nr 8, S. 1457 bis 1497.
Engl.: Possible approaches to the development of photocatalytic solar energy converters.
In: Russian chemical reviews. London, 49 (1980), Nr 8, S. 695 - 717.
- [10] БАРТЛОП, Дж.; КОЙЛ, Дж.: Возбужденные состояния в органической химии, Мир, Москва (1978).
Bartlop, Dž., Kojl, Dž.
Vozbuždennye sostojanija v organičeskoj chimii.
Moskva: Mir, 1978.
Übersetzung von:
Barltrop, John A., Coyle, John D.
Excited states in organic chemistry.
New York: Wiley, 1975.
11. Eberson, Lennart: Electron-transfer reactions in organic chemistry.
In: Advances in physical organic chemistry. London: 18 (1982), S. 79 - 185.
12. Chibisov, A.K.: Kinetics of electron transfer in photochemical reactions.
In: Progress in reaction kinetics. Oxford: 13 (1984), S. 1 - 61.
13. Creed, David, Caldwell, Richard A.: Photochemical electron transfer reactions and exciplexes.
In: Photochemistry and photobiology. Oxford, 41 (1985), Nr 6, S. 715 - 739.
14. Kavarnos, George, Turro, Nicholas J.: Photosensitization by reversible electron transfer: theories, experimental evidence, and examples.
In: Chemical reviews. Washington, D.C., 86 (1986), Nr 2, S. 401 - 449.
15. Marcus, R.A.: Chemical and electrochemical electron-transfer theory.
In: Annual review of physical chemistry. Palo Alto, Cal.: 15 (1964), S. 155 - 196.
16. Schmidt, P.P.: Theory of electron transfer reactions in simple dielectric fluids.
In: Journal of physical chemistry. Washington, D.C., 78 (1974), Nr 17, S. 1684 - 1692.

- [17] Герман, Э. Д.; Кузнецов, А. М.: сб. Кинетика и катализ (Итоги науки и техники), ВИНТИ, Москва, 10 (1982) 115.
German, E.D., Kuznetsov, A.M.: Teorija kinetiki processov elektronnogo perenosa meždu kompleksnymi ionami.
In: Kinetika i kataliz. (Sbornik). (Itogi nauki i tehniki.) Moskva: VINITI, 10 (1982), S. 115 - 242.
/Theorie der Kinetik des Elektronentransfers zwischen Komplex-Ionen; russ./
18. Siders, P., Marcus, R.A.: Quantum effects in electron-transfer reactions.
In: Journal of the American Chemical Society. Washington, D.C., 103 (1981), Nr 4, S. 741 - 747.
Siders, P., Marcus, R.A.: Quantum effects for electron-transfer reactions in the "inverted region".
In: Journal of the American Chemical Society. Washington, D.C., 103 (1981), Nr 4, S. 748 - 752.
19. Brunschwig, Bruce S., Logan, Jean, Newton, Marshall D., Sutin, Norman: A semiclassical treatment of electron exchange reactions. Application to the hexaaquairon(II) - hexaaquairon(III) system.
In: Journal of the American Chemical Society. Washington, D.C., 102 (1980), Nr 18, S. 5798 - 5809.
20. Smith, Joseph P., Lefkowitz, Steven, Trifunac, Alexander D.: Observation of short-lived radical ion pairs by pulse radiolysis of alkane solutions by time-resolved fluorescence-detected magnetic resonance. Electron paramagnetic resonance spectra of alkane radical cations.
In: Journal of physical chemistry. Washington, D.C., 86 (1982), Nr 22, S. 4347 - 4351.
21. Goodman, Joshua L., Peters, Kevin S.: Picosecond decay dynamics of the trans-stilbene-olefine contact ion pair: electron-transfer vs. ion-pair separation.
In: Journal of the American Chemical Society. Washington, D.C., 107 (1985), Nr 23, S. 6459 - 6463.
22. Masnovi, J.M., Kochi, J.K.: Direct observation of ion-pair dynamics.
In: Journal of the American Chemical Society. Washington, D.C., 107 (1985), Nr 26, S. 7880 - 7893.
23. Rehm, Dieter, Weller, Albert: Kinetik und Mechanismus der Elektronenübertragung bei der Fluoreszenzlöschung in Acetonitril.
In: Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. Weinheim/Bergstr., 73 (1969), Nr 8/9, S. 834 - 839.
Rehm, Dieter, Weller, Albert: Kinetics of fluorescence quenching by electron and H-atom transfer.
In: Israel Journal of chemistry. Jerusalem, 8 (1970), S. 259 - 271.

24. Nosaka, Yoshiro, Kira, Akira, Imamura, Masashi: Reactions of the excited singlet state of pyrene with metal ions. Intermolecular electron transfer in caffeine-solubilized aqueous solution.
In: Journal of physical chemistry. Washington, D.C., 85 (1981), Nr 10, S. 1353 - 1358.
25. Masuhara, Hiroshi, Shioyama, Hiroshi, Saito, Tokashi, Hamada, Kei, Yasoshima, Seikichi, Mataga, Noboru: Fluorescence quenching mechanism of aromatic hydrocarbons by closed-shell heavy metal ions in aqueous and organic solutions.
In: Journal of physical chemistry. Washington, D.C., 88 (1984), Nr 24, S. 5868 - 5873.
26. Ballardini, R., Varani, G., Indelli, M.T., Scandola, F., Balzani, V.: Free energy correlation of rate constants for electron transfer quenching of excited transition metal complexes.
In: Journal of the American Chemical Society. Washington, D.C., 100 (1978), Nr 23, S. 7219 - 7223.

[27] Захарова, Г. В.; Чибисов, А. К.: Теорет. эксперим. химия 18 (1982) 174.

Zacharova, G.V., Čibisov, A.K.: Rol' kinetičeskich i termodinamičeskich parametrov pri tušenii triplet'nogo sostojanija éozina neorganičeskimi ionami.

In: Teoretičeskaja i éksperimental'naja chimija. Kiev, 18 (1982), Nr 1, S. 174 - 179.

Engl.: Role of kinetic and thermodynamic parameters in the quenching of the eosin triplet state by inorganic ions.

In: Theoretical and experimental chemistry. New York, 18 (1982), Nr 1, S. 148 - 153.

[28] Коробов, В. Е.; Чибисов, А. К.: Успехи химии 52 (1983) 43.

Korobov, V.E., Čibisov, A.K.: Pervičnye fotoprocesy v molekulach krasitelej.

In: Uspechi chimii. Moskva, 52 (1983), S. 43 - 71.

Engl.: Primary photoprocesses in colorant molecules.

In: Russian chemical reviews. London, 52 (1983), Nr 1, S. 27 - 42.

[29] Басс, М.; Дейч, Т.; Вебер, М.: Успехи физ. наук 105 (1971) 521.

Bass, M., Dejc, T., Veber, M.: Lazery na krasiteljach.

In: Uspechi fizičeskich nauk. Moskva, 105 (1971), Nr 3, S. 521 - 573.

Übersetzung aus dem Englischen:

Bass, M., Deutsch, T.F., Weber, M.J.: Dye lasers.

Technical report R-69. Raytheon Company, Waltham, Mass., November 20, 1969, 108 S.

[30] Степанов, Б. И.; Рубинов, А. Н.: Успехи физ. наук 95 (1968) 45.

Stepanov, B.I., Rubinov, A.N.: Optičeskie kvantovye generatory na rastvorach organičeskich krasitelej.

In: Uspechi fizičeskich nauk. Moskva, 95 (1969), Nr 1, S. 45 - 74.

Engl.: Lasers based on solutions of organic dyes.

In: Soviet physics. Uspekhi. New York, 11 (1968), Nr 3, S. 304 - 319.

- [31] Джеймс, Т.: Теория фотографического процесса. Химия, Ленинград, (1980).
Dzejms, T.
Teorija fotografičeskogo processa.
Leningrad: Verlag "Chimija", 1980.
Übersetzung von:
James, Thomas Howard
The theory of the photographic process.
New York u.a.: Macmillan, 1977, 4. Aufl., 714 S.
32. Dähne, S.: Spektrale Sensibilisierung photochemischer Prozesse.
In: Journal für Signalaufzeichnungsmaterialien. Berlin, 9 (1981), S. 5 - 18.
- [33] Теренин: А. Н.: Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений, Наука, Ленинград (1967).
Terenin, A. N.
Fotonika molekul krasitelej i rodstvennych organičeskich soedinenij.
Leningrad: Nauka, 1967.
/Photonik der Farbstoffmoleküle und verwandter organischer Verbindungen; russ./
- [34] Чибисов, А. К.; Квяркин, А. В.: сб. Молекулярная фотоника. Наука, Ленинград (1970) 231.
Čibisov, A.K., Karjakin, A.V.: Elementarnye fotoprocessy v okislitel'no-vosstanovitel'nyh prevraščenijach krasitelej.
In: Molekuljarnaja fotonika. (Sbornik.) Leningrad: Nauka, 1970, S. 231 - 244.
/Elementare Photoprocesses in den Oxidations-Reduktions-Umwandlungen von Farbstoffen; russ./
- [35] Чибисов, А. К.: Химия высок. энергий 10 (1976) 3.
Čibisov, A.K.: Tripletnye sostojanija i ich učastie v fotochimičeskich reakcijach perenosa élektrona. (Obzor).
In: Chimija vysokich énergij. Moskva, 10 (1976), Nr 1, S. 3 - 24.
Engl.: Triplet states and their participation in photochemical electron transfer reactions. (A review).
In: High-energy chemistry. New York, 10 (1976), Nr 1, S. 1 - 19.
36. Marcus, R.A.: On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. 1.
In: Journal of chemical physics. Lancaster, Pa., 24 (1956), Nr 5, S. 966 - 978.
Marcus, R.A.: On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. 2. Applications to data on the rates of isotopic exchange reactions.
In: Journal of chemical physics. Lancaster, Pa., 26 (1957), Nr 4, S. 867 - 871.
Marcus, R.A.: On the theory of electron-transfer reactions. 6. Unified treatment for homogeneous and electrode reactions.
In: Journal of chemical physics. Lancaster, Pa., 43 (1965), Nr 2, S. 679 - 701.

37. Marcus, R.A.: Theory of electron-transfer reaction rates of solvated electrons.
In: Journal of chemical physics. Lancaster, Pa., 43 (1965), Nr 10, S. 3477 - 3489.
- [38] Захарова, Г. В.; Кнолль, Х.; Хенниг, Х.; Чибисов, А. К.: Известия АН СССР, сер. хим. (в печати).
Zacharova, G.V., Knoll, Ch. /Knoll, H./, Chennig, Ch. /Hennig, H./, Čibisov, A.K.: Kinetika prenosu elektrona pri tušenii tripletnogo sostojanija ksantenovych krasitelej cianidnymi kompleksami perechodnyh metallov.
In: Izvestija. Akademija nauk SSSR. Serija khimičeskaja. Moskva, 1987, Nr 3, S. 539 - 544.
Engl.: Kinetics of electron transfer in quenching of triplet state of xanthene dyes by cyanide complexes of transition metals.
In: Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. Division of chemical sciences. New York, 36 (1987), Nr 3, S. 490 - 495.
- [39] Захарова, Г. В.; Дифанов, Ю. И.; Чибисов, А. К.: Химия высок. энергий 15 (1981) 68.
Zacharova, G.V., Lifanov, Ju.I., Čibisov, A.K.: Izučenie promežutočnyh sostojanij v fotohimičeskich reakcijach krasitelej. 10. Tušenje tripletnogo sostojanija éozina neorganičeskimi ionami v vodnyh rastvorach.
In: Chimija vysokich énergij. Moskva, 15 (1981), Nr 1, S. 68 - 72.
Engl.: Investigation of intermediate states in photochemical reactions of dyes. 10. Quenching of the triplet state of eosin in aqueous solutions.
In: High-energy chemistry. New York, 15 (1981), Nr 1, S. 56 - 60.
40. Kikuchi, Koichi, Tamura, Shin-Ichiro, Inanaga, Chieko, Kokubin, Hiroshi: The electron transfer reaction between triplet methylene blue and aromatic compounds.
In: Zeitschrift für physikalische Chemie. Neue Folge. Wiesbaden, 106 (1977), S. 17 - 24.
41. Nagle, Jeffrey K., Dressick, Walter J., Meyer, Thomas J.: Electron-transfer reactions in the "abnormal" free-energy region.
In: Journal of the American Chemical Society. Washington, D.C., 101 (1979), Nr 14, S. 3993 - 3995.
42. Sandrini, D., Maestri, M., Belser, P., Zelewsky, A.von, Balzani, V.: Kinetic parameters for the electron-transfer quenching of the luminescent excited state of ruthenium(II) - polypyridine complexes by aromatic amines in acetonitrile solution.
In: Journal of physical chemistry. Washington, D.C., 89 (1985), Nr 17, S. 3675 - 3679.
43. Marcus, R.A., Siders, Paul: Theory of highly exothermic electron transfer reactions.
In: Journal of physical chemistry. Washington, D.C., 86 (1982), Nr 5, S. 622 - 630.

44. Brunschwig, Bruce S., Ehrenson, Stanton, Sutin, Norman: Distance dependence of electron-transfer reactions: rate maxima and rapid rates at large reactant separations. In: Journal of the American Chemical Society. Washington, D.C., 106 (1984), Nr 22, S. 6858 - 6859.
- [45] Захарова, Г. В.; Чибисов, А. К.: Химия высок. энергий 18 (1984) 552.
Zacharova, G.V., Čibisov, A.K.: Spektre triplet-tripletnogog poglošćenija éozina i éritrozina i ich poluokislennoj formy v bližnej IK-oblasti.
In: Chimijach vysokich énergij. Moskva, 18 (1984), Nr 6, S. 552 - 554.
Engl.: Near IR-triplet-triplet absorption spectra of eosin and erythrosin and of the semioxidized forms.
In: High-energy chemistry. New York, 18 (1984), Nr 6, S. 434 - 435.
46. Sutin, Norman: Theory of electron transfer reactions: insights and hindsights. In: Progress in inorganic chemistry. New York: 30 (1983), S. 441 - 498.
47. Fuoss, Raymond M.: Ionic association. 3. The equilibrium between ion pairs and free ions. In: Journal of the American Chemical Society. Washington, D.C., 80 (1958), S. 5059 - 5061.
48. Sutin, Norman, Brunschwig, Bruce S.: Electron transfer in weakly interacting systems. In: American Chemical Society symposium series. Washington, D.C., 198 (1982), S. 105 - 135.
49. Ulstrup, J.
Charge transfer processes in condensed media.
Berlin u.a.: Springer, 1979, 419 S.
50. Gennett, Thomas, Milner, David F., Weaver, Michael J.: Role of solvent reorganization dynamics in electron transfer processes. Theory-experiment comparisons for electrochemical and homogeneous electron exchange involving metallocene redox couples. In: Journal of physical chemistry. Washington, D.C., 89 (1985), Nr 13, S. 2787 - 2794.
51. Weaver, Michael J., Gennett, Thomas: Influence of solvent reorientation dynamics upon the kinetics of some electron-exchange reactions. In: Chemical physics letters. Amsterdam, 113 (1985), Nr 2, S. 213 - 218.
52. Smoluchowski, M.v.: Drei Vorträge über Diffusion, Brownsche Molekularbewegung und Koagulation von Kolloidteilchen. In: Physikalische Zeitschrift. Leipzig, 17 (1916), S. 557 - 571, 585 - 599.
53. Debye, P.: Reaction rates in ionic solutions. In: Transactions of the Electrochemical Society. Philadelphia, Pa., 82 (1942), S. 265 - 272.

54. Balzani, V., Moggi, L., Manfrin, M.F., Bolletta, F., Laurence, G.S.: Quenching and sensitization processes of coordination compounds.
In: Coordination chemistry reviews. Amsterdam, 15 (1975), S. 321 - 433.
55. Eigen, M.: Über die Kinetik sehr schnell verlaufender Ionenreaktionen in wässriger Lösung.
In: Zeitschrift für physikalische Chemie. Neue Folge. Wiesbaden, 1 (1954), S. 176 - 200.
- Eigen, M.: Relaxationsspektren chemischer Umwandlungen. (Metallkomplexe und protolytische Reaktionen in wässriger Lösung).
In: Zeitschrift für Elektrochemie. Weinheim, Bergstr., 64 (1960), Nr 1, S. 115 - 123.
56. Harriman, Anthony, Porter, George, Wilowska, Aleksandra: Photoreduction of benzo-1,4-quinone sensitised by metalloporphyrins.
In: Journal of the Chemical Society. Faraday transactions 2. London, 79 (1983), S. 807 - 816.
57. Tamura, Shin-Ichiro, Kikuchi, Koichi, Kokubun, Hiroshi: The electron transfer reactions between triplet dyes and aromatic compounds in acetonitrile.
In: Zeitschrift für physikalische Chemie. Neue Folge. Wiesbaden, 111 (1978), S. 7 - 18.
58. Vogelmann, Ekehardt, Schreiner, Siegfried, Rauscher, Wolfgang, Kramer, Horst E.A.: Reactivity of organic dye triplet states in electron transfer processes.
In: Zeitschrift für physikalische Chemie. Neue Folge. Wiesbaden, 101 (1976), S. 321 - 336.
59. Ohno, Takeshi, Lichtin, Norman N.: Electron transfer in the quenching of triplet methylene blue by complexes of iron(II).
In: Journal of the American Chemical Society. Washington, D.C., 102 (1980), Nr 14, S. 4636 - 4643.
60. Kayser, R.H., Young, R.H.: The photoreduction of methylene blue by amines. 1. A flash photolysis study of the reaction between triplet methylene blue and amines.
In: Photochemistry and photobiology. Oxford, 24 (1976), Nr 5, S. 395 - 401.
61. Vogelmann, Ekehardt, Rauscher, Wolfgang, Kramer, Horst E.A.: Reactivity of acridine dye triplet states in electron transfer reactions.
In: Photochemistry and photobiology. Oxford, 29 (1979), Nr 4, S. 771 - 776.
62. Vogelmann, Ekehardt, Rauscher, Wolfgang, Traber, Rainer, Kramer, Horst E.A.: Singlet and triplet reactivity in electron transfer reactions.
In: Zeitschrift für physikalische Chemie. Neue Folge. Wiesbaden, 124 (1981), S. 13 - 22.

63. Porter, George, Wright, M.R.: Intramolecular and intermolecular energy conversion involving change of multiplicity.
In: Discussions of the Faraday Society. Aberdeen, 27 (1959), S. 18 - 27.
64. Wilkinson, Frank, Tsiamis, Chris: Electronic energy transfer from triplet states of organic compounds to coordination compounds. Part 1. - Effects of spin-statistical factors on the efficiency of quenching by beta-diketonato complexes of chromium(III).
In: Journal of the Chemical Society. Faraday transactions 2. London, 77 (1981), S. 1681 - 1693.
- Wilkinson, Frank, Tsiamis, Chris: Quenching of triplet states of organic compounds by chromium(III) tris(hexafluoroacetylacetonate) in benzene solution as a result of energy and electron transfer.
In: Journal of the American Chemical Society. Washington, D.C., 105 (1983), Nr 4, S. 767 - 774.
65. Holzwarth, Joseph F.: Electron transfer reactions.
In: NATO Advanced Study Institute series. Series C. Dordrecht: 1979, C.50: Technique and applications of fast reactions in solutions, S. 509 - 521.
66. Campion, R.J., Purdie, N., Sutin, N.: The kinetics of some related electron-transfer reactions.
In: Inorganic chemistry. Easton, Pa., 3 (1964), Nr 8, S. 1091 - 1094.
67. Marcus, R.A.: On the theory of oxidation-reduction reactions. 5. Comparison and properties of electrochemical and chemical rate constants.
In: Journal of physical chemistry. Washington, D.C., 67 (1963), S. 853 - 857.
68. Delahay, Paul: Reply to "Contribution of inner-sphere reorganization in electron transfer reaction in solution" by S.U.M. Khan and J.O'M. Bockris.
In: Chemical physics letters. Amsterdam, 99 (1983), Nr 1, S. 87 - 88.
69. Truong, Thua Ba: Charge transfer to a solvent state. 9. Effect of solvent reorganization energy on electron-transfer reaction rate constant. The Marcus inverted region.
In: Journal of physical chemistry. Washington, D.C., 88 (1984), Nr 17, S. 3906 - 3913.
70. Joergensen, Christian Klixbüll
Absorption spectra and chemical bonding in complexes.
Oxford u.a.: Pergamon Press, 1962, 352 S.
71. Poulos, A.T., Hammond, G.S., Barton, M.E.: Photo-induced electron transfer from transition metal cations to excited states of the 10-methylacridinium ion.
In: Photochemistry and photobiology. Oxford, 34 (1981), Nr 2, S. 169 - 175.

72. Khan, Shahed U.M., Bockris, John O'M.: Contribution of inner-sphere reorganization in electron-transfer reaction in solution.
In: Chemical physics letters. Amsterdam, 99 (1983), Nr 1, S. 83 - 86.
73. Tunali, M.S., Khan, S.U.M.: Application of ion-dipole capture models to inner-sphere reorganization energy of ions in solutions.
In: Journal of physical chemistry. Washinton, D.C., 89 (1985), Nr 22, S. 4667 - 4669.
74. Ohno, Takeshi, Lichtin, Norman N.: Mechanistic aspects of the quenching of triplet methylene blue by organic reductants.
In: Journal of physical chemistry. Washinton, D.C., 86 (1982), Nr 3, S. 354 - 360.
75. Hashimoto, S., Thomas, J.K.: Laser photolysis studies of electron-transfer reactions in micellar-metal ion systems.
In: Journal of physical chemistry. Washington, D.C., 89 (1985), Nr 13, S. 2771 - 2777.
76. Tamura, Shin-Ichiro, Kokuchi, Koichi, Kokubun, Hiroshi, Weller, Albert: Electron transfer reactions between triplet methylene blue and ferrocenes in acetonitrile.
In: Zeitschrift für physikalische Chemie. Neue Folge. Wiesbaden, 121 (1980), S. 165 - 172.
77. Steiner, Ulrich, Winter, Gerhard: Position dependent heavy atom effect in physical triplet quenching by electron donors.
In: Chemical physics letters. Amsterdam, 55 (1978), Nr 2, S. 364 - 368.
78. Ohno, Takeshi: Backward electron transfers within a geminate pair formed in the quenching of the phosphorescent states of rhodium(III) compounds.
In: Journal of physical chemistry. Washington, D.C., 89 (1985), Nr 26, S. 5709 - 5713.

Received: October 1, 1986.

Authors' address:

A. K. Chibisov, G. V. Zakharova, V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Academy of Sciences of the USSR, Kosygin Street 19, SU-117334 Moscow B-334.

— Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР, СССР, 117334, Москва В-334, ул. Косыгина 19.

Stuttgart, den 25. September 1989

übersetzt von

Ottmar Pertschi

(Ottmar Pertschi)
Dipl.-Übersetzer

