

$[\{\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-PPh}_2)_2\text{Au}\}_2]$ (2.332(3)–2.341(3) Å).^[4b] Die Au^{III} -Zentren sind wie erwartet planar koordiniert, und die Au^{III} -C-Bindungslängen ähneln mit 2.052(5)–2.078(5) Å denen anderer Tris(pentafluorphenyl)gold(III)-Derivate.^[8] Die Au^{III} -P-Bindung ist mit 2.365(2) Å nahezu genauso lang wie die in in $\text{NBu}_4[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{Ph}_2\text{PCHPh}_2)\}_2\text{Au}]$ (2.367(2) Å).^[8a]

Experimentelles

1: Zu einer Lösung von $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{tht})]$ (0.236 g, 0.3 mmol) in Diethylether wurde PPh_2H (0.5 mL, 0.3 mmol) gegeben. Nach 30 min wurde die Lösung im Vakuum eingengt; anschließend wurde **1** als weißer Feststoff mit kaltem Hexan gefällt (0.098 g, 37 %). ^{31}P -NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, 83proz. H_3PO_4): $\delta = -8.4$ (s, PPh_2H); ^1H -NMR: $\delta = 7.57$ –7.43 (m, 10H; Ph), ca. 6.8 (d, $^1J(\text{H},\text{P}) \approx 440$ Hz, 1H; PPh_2H).

2: Zu einer frisch hergestellten Lösung von **1** (0.2 mmol) in Dichlormethan wurde $\text{PPN}[\text{Au}(\text{acac})_2]$ (0.093 g, 0.1 mmol) gegeben. Es wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel z.T. entfernt; anschließend wurde **2** als weißer Feststoff mit 20 mL kaltem Hexan gefällt (0.225 g, 90 %). ^{31}P -NMR: $\delta = 30.9$ (s, PPh_2), 21.1 (s, PPN); ^1H -NMR: $\delta = 7.60$ –7.17 (m, Ph).

3: AgClO_4 (0.021 g, 0.1 mmol) und $\text{PPN}(\text{acac})$ (0.127 g, 0.2 mmol) wurden zu einer Lösung von **1** (0.2 mmol) in Diethylether gegeben. Nach 1 h wurde ein weißer Niederschlag (PPNClO_4) abfiltriert und die Lösung eingengt. Der Komplex **3** wurde als weißer Feststoff mit Hexan gefällt (0.159 g, 66 %). ^{31}P -NMR: $\delta = 21.1$ (s, PPN), 4.5 (dd, $^1J(\text{P}^{109}\text{Ag}) = 512.5$, $^1J(\text{P}^{107}\text{Ag}) = 446.3$ Hz; PPh_2); ^1H -NMR: $\delta = 7.63$ –7.14 (m, Ph).

4: Die Verbindung wurde so wie **3**, jedoch unter Verwendung von $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]\text{OTf}$ (0.038 g, 0.1 mmol) hergestellt. Schwach gelber Feststoff (0.121 g, 51 %). ^{31}P -NMR: $\delta = 21.1$ (s, PPN), –7.0 (s, PPh_2); ^1H -NMR: $\delta = 7.61$ –7.09 (m, Ph).

Eingegangen am 18. Juni 1998 [Z12007]

Stichwörter: Gold • Kupfer • P-Liganden • Silber

- [1] a) G. A. Acum, M. J. Mays, P. R. Raithby, H. R. Powel, G. A. Solan, *Chem. Commun.* **1997**, 3427–3434; b) K. Wang, T. J. Emge, A. S. Goldman, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 255, 395–398; c) E. Alonso, J. Fornies, C. Fortuño, A. Martín, G. M. Rosair, A. J. Welch, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4426–4431.
- [2] R. J. Puddephatt, P. J. Thompson, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 117, 395–403.
- [3] a) R. G. Pritchard, D. B. Dyson, R. V. Parish, C. A. McAuliffe, B. Beagley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 371–372; b) D. B. Dyson, R. V. Parish, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, R. Fields, B. Beagley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 907–914; c) H. Schmidbaur, A. A. M. Aly, *Z. Naturforsch. B* **1979**, 34, 23–26; d) H. Schmidbaur, G. Weidenhiller, A. A. M. Aly, O. Steigelmann, G. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1989**, 44, 1503–1508.
- [4] a) J. Vicente, M. T. Chicote, P. G. Jones, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4960–4964; b) G. A. Carriedo, V. Riera, M. L. Rodríguez, P. G. Jones, J. Lautner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 639–643; c) F. S. Livotto, M. D. Vargas, D. Braga, F. Grepioni, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 577–584.
- [5] a) E. J. Fernández, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, M. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 3365–3370; b) J. Vicente, M. T. Chicote, I. Saura-Llamas, M. C. Lagunas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 915–916.
- [6] a) A. Bayler, A. Schier, G. A. Bowmaker, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7006–7007; b) G. A. Bowmaker, H. Schmidbaur, S. Krüger, N. Rösch, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1754–1757.
- [7] Strukturanalyse von **2**: $\text{C}_{96}\text{H}_{50}\text{Au}_3\text{F}_{30}\text{NP}_4$, rechteckiger Block, $0.25 \times 0.22 \times 0.20$ mm³, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 28.174(3)$, $b = 11.0751(9)$, $c = 30.202(3)$ Å, $\beta = 113.757(8)^\circ$, $V = 8625.5(14)$ Å³, $Z = 4$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu = 5.28$ mm^{–1}, $\rho_{\text{ber.}} = 1.927$ Mg m^{–3}, $T = -100^\circ\text{C}$. Datensammlung: Es wurden 9917 Reflexe bis $2\theta = 50^\circ$ aufgenommen

und davon 7559 unabhängige für alle Berechnungen verwendet. Eine Absorptionskorrektur wurde mit ψ -Scans mit Transmissionen von 0.72–0.98 durchgeführt und die Struktur mit Patterson-Methoden gelöst. Man verfeinerte anisotrop gegen F^2 (Programm SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen) unter Verwendung von 580 Restraints der lokalen Ringsymmetrie sowie der U -Komponenten der Leichtatome; H-Atome wurden nach einem Reiter-Modell behandelt. Abschließende Gütefaktoren: $wR2 = 0.051$, $R1 = 0.036$ für 606 Parameter, $S = 0.79$, $\Delta\rho = 0.89$ e Å^{–3}. – Strukturanalyse von **3**: $\text{C}_{96}\text{H}_{50}\text{Au}_3\text{F}_{30}\text{NP}_4$, Prisma, $0.5 \times 0.4 \times 0.4$ mm³, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 28.145(3)$, $b = 11.064(1)$, $c = 30.316(4)$ Å, $\beta = 114.08(8)^\circ$, $V = 8619(2)$ Å³, $Z = 4$, $\mu = 3.81$ mm^{–1}, $\rho = 1.860$ Mg m^{–3}, $T = -100^\circ\text{C}$; 10198 Reflexe bis $2\theta = 50^\circ$, 7514 unabhängige, Transmissionen 0.57–0.76; $wR2 = 0.055$, $R1 = 0.033$, $S = 0.85$, $\Delta\rho = 1.00$ e Å^{–3}; die Strukturlösung und -verfeinerung wurden wie bei **2** durchgeführt. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101732 and 101733“ (**2** bzw. **3**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [8] a) E. J. Fernández, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, M. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, *Organometallics* **1995**, 14, 2918–2922; b) B. Alvarez, E. J. Fernández, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, M. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 525, 109–113; c) E. J. Fernández, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, E. Olmos, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1513–1517.

Modifiziertes, amorphes Titandioxid – ein Hybrid-Photohalbleiter zur Detoxifikation und Stromerzeugung mit sichtbarem Licht**

Horst Kisch,* Ling Zang, Christian Lange, Wilhelm F. Maier, Christina Antonius und Dieter Meissner

Obwohl Titandioxid nur etwa 2–3 % des auf die Erde auftreffenden Sonnenlichts absorbiert, gilt es für die chemische Umwandlung und Nutzung von Sonnenenergie als der am besten untersuchte Halbleiter. Während frühe Arbeiten sich vorwiegend mit der photoelektrochemischen Umwandlung befaßten,^[1–3] standen später chemische Prozesse wie die Spaltung von Wasser im Mittelpunkt.^[4] In letzter Zeit konzentrierten sich die Untersuchungen auf die Detoxifikation von Wasser, da in Gegenwart von Titandioxid mit Luftsauerstoff beim Belichten mit UV-Licht die meisten organischen

[*] Prof. Dr. H. Kisch, Dr. L. Zang
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, D-91058 Erlangen
Fax: (+49) 9131-852-7363
E-mail: kisch@anorganik.chemie.uni-erlangen.de
Dipl.-Chem. C. Lange, Prof. Dr. W. F. Maier
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr
Dipl.-Chem. C. Antonius, Dr. D. Meissner
Forschungszentrum Jülich, Institut für Energieverfahrenstechnik

[**] Heterogene Photokatalyse, 18. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. L.Z. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium. – 17. Mitteilung: P. John, H. Kirsch, *J. Photobiol. Photochem. A Chem.* **1997**, 111, 223.

und anorganischen Verunreinigungen zu unschädlichen Produkten oxidiert werden können.^[5, 6] Nach dem zugrundeliegenden Halbleiterphotokatalyse-Mechanismus wird das durch Lichtabsorption von TiO_2 gebildete Elektron-Loch-Paar an Oberflächenzentren eingefangen, an denen anschließend der Elektronentransfer zu und von den adsorbierten Substraten abläuft.^[7] Um eine effiziente Nutzung des Sonnenlichts ($\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$) zu ermöglichen, gab es vielfältige Anstrengungen, den Bereich der Lichtempfindlichkeit von TiO_2 ($E_{\text{bg}} = 3.2 \text{ eV}$, $\lambda \leq 390 \text{ nm}$) in den sichtbaren Spektralbereich zu verschieben. Ein klassisches Beispiel ist die Photosensibilisierung des Photostroms durch Farbstoffe und Übergangsmetallkomplexe wie $[\text{RuL}_3]^{2+}$ ($\text{L} = \text{substituierter } 2,2'\text{-Bipyridylligand}$).^[8, 9] Durch die Dotierung mit V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni und Cu wird zwar die Lichtabsorption, aber nur in sehr wenigen Fällen auch ein Photostrom oder eine chemische Umsetzung durch sichtbares Licht induziert.^[10] Ein Beispiel dafür ist die Zersetzung von NO_x , wobei aber unklar ist, ob eine Halbleiterphotokatalyse vorliegt.^[11] Mit 0.1 bis 50 Atom-% Eisen dotierte Titandioxid-Kolloide induzieren den Abbau von Dichloracetat mit sichtbarem Licht, allerdings löst sich das Eisen(III)-oxid kathodisch auf, was durch Zugabe von Oxidationsmitteln wie Wasserstoffperoxid teilweise unterdrückt werden konnte.^[12]

Kennzeichnend für alle aufgeführten Beispiele ist, daß stets die kristallinen Modifikationen Anatase und Rutil beteiligt waren, während amorphes Titandioxid nicht photoaktiv war.^[13] Im Zusammenhang mit der Verwendung von amorphem Zink und Cadmiumsulfid als Photokatalysatoren für neue chemische Synthesen,^[14] haben wir nun festgestellt, daß mit Übergangsmetallsalzen dotierte, amorphe Titandioxide (AMM-Ti) einen Photostrom und photokatalytischen Abbau von 4-Chlorphenol induzieren, wenn sie mit sichtbarem Licht angeregt werden.

Die neuartigen Hybrid-Photokatalysatoren wurden nach einem Sol-Gel-Verfahren durch kontrollierte Hydrolyse von Titanalkoholaten in Gegenwart von Dinatriumhexachloroplatinat, Rhodium(III)- und Gold(III)-chlorid hergestellt.^[15] Diese mikroporösen Pulver weisen spezifische Oberflächen von $160\text{--}200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ sowie ein Maximum der Porengrößenverteilung bei 0.78 nm auf und sind röntgenamorph. Auch mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie lassen sich keine kristallinen Bereiche nachweisen. ESCA- und EXAFS-Untersuchungen (ESCA = electron spectroscopy for chemical analysis, EXAFS = extended x-ray absorption fine structure) von mit 1.1 % Pt^{IV} dotiertem AMM-Ti **1** ergaben, daß Platin in der Oxidationsstufe IV vorliegt und von vier Chloridionen umgeben ist. EDX-Analysen (EDX = energy dispersive x-ray) mit einer lateralen Auflösung von $1\text{--}2 \text{ nm}$ gaben keinerlei Hinweise auf das Vorliegen diskreter Platinpartikel. Deshalb wird angenommen, daß Platintetrachlorid homogen in der amorphen Titandioxidmatrix verteilt ist.^[16]

Das diffuse Reflexionsspektrum von **1** gleicht dem von unmodifiziertem AMM-Ti, weist aber zusätzlich Absorptionen im Bereich von $400\text{--}550 \text{ nm}$ auf, was auf die Platin(IV)-chlorid-Zentren zurückzuführen ist (Abb. 1).^[17] Wurde in einer photoelektrochemischen Standardzelle die mit **1** beschichtete Elektrode bei verschiedenen Wellenlängen belichtet, ließ sich ein Photostrom auch im sichtbaren Spektralbe-

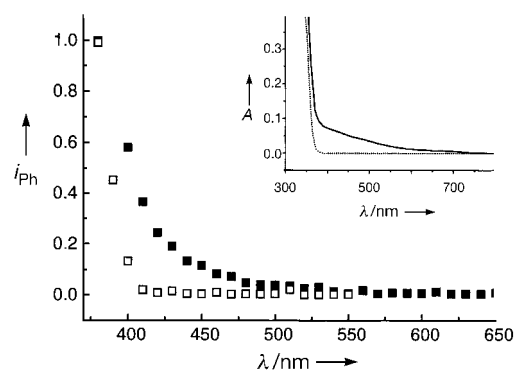


Abb. 1. Aktionsspektrum des Photostroms für TiO_2 (Degussa P-25; \square) und **1** (\blacksquare); in beiden Fällen wurde das Halbleiterpulver aus einer wässrigen Suspension auf ITO-Glas (ITO = indium tin oxides) abgeschieden. Der Photostrom i_{Ph} (willkürliche Einheiten) wurde in einer konventionellen Drei-Elektroden-Anordnung gemessen (Platin und Ag/AgCl als Gegen- bzw. Referenzelektrode, 0.1 M NaOH als Elektrolyt), wobei an die Photoelektrode ein Potential von 0.5 V (Ag/AgCl) angelegt wurde. Der Einschub zeigt die diffusen Reflexionsspektren von TiO_2 (Degussa P-25, $\bullet\bullet\bullet$) und **1** (—); die Absorption A ist als Kubelka-Munk-Funktion aufgetragen.

reich nachweisen, während dies mit unbehandeltem TiO_2 nicht der Fall war. Wie aus Abbildung 1 ersichtlich ist, entspricht die Wellenlängenabhängigkeit des Photostroms dem Absorptionsspektrum. Das gleiche Resultat ergab sich, wenn statt dieses potentiostatisch erhaltenen Aktionsspektrums die Kurzschlußströme unter sorgfältigem Ausschluß jeglicher äußerer Spannung gemessen wurden.

Als photokatalytische Testreaktion wurde der Abbau von 4-Chlorphenol, einem häufig vorkommenden Schadstoff in Wasser, untersucht. Es ist bekannt, daß kristallines Titandioxid beim Belichten mit UV-Licht die vollständige Mineralisierung zu Wasser, Kohlendioxid und Chlorwasserstoff katalysiert.^[5] Überraschenderweise ermöglicht **1** diese Reaktion sogar mit sichtbarem Licht ($\lambda \geq 455 \text{ nm}$, Abb. 2), und die

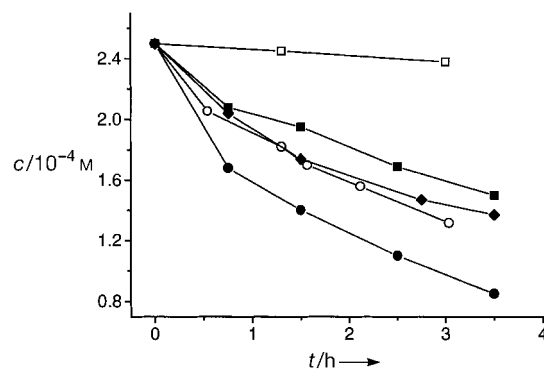


Abb. 2. Konzentration/Zeit-Kurven von 4-Chlorphenollösungen ($c_0 = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$), die in Gegenwart von wässrigen Suspensionen (0.5 g L^{-1}) des Halbleiterpulvers mit sichtbarem Licht belichtet wurden (Osram-XBO-150-W-Xenon-Lampe, Kantfilter $\lambda \geq 455 \text{ nm}$). \square : TiO_2 (Anatase, Degussa P-25); \blacksquare : $0.7\% \text{ Pt}^{\text{IV}}/\text{AMM-Ti}$; \circ : $1.1\% \text{ Pt}^{\text{IV}}/\text{AMM-Ti}$; \bullet : $3.0\% \text{ Pt}^{\text{IV}}/\text{AMM-Ti}$; \blacklozenge : $4.0\% \text{ Pt}^{\text{IV}}/\text{AMM-Ti}$.

Wellenlängenabhängigkeit der scheinbaren Quantenausbeute ähnelt dem Absorptionsspektrum von **1** (Abb. 1, 3). Dabei war der Photokatalysator selbst nach 6 h Belichtung kaum

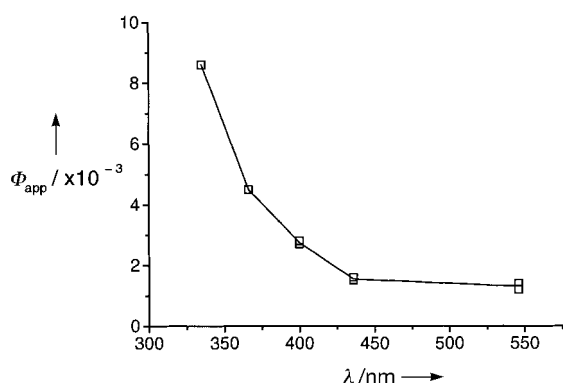
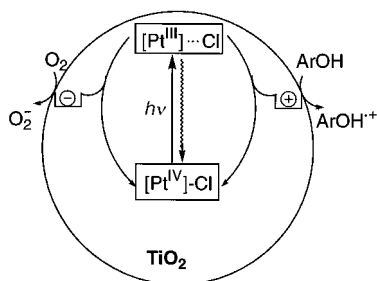


Abb. 3. Wellenlängenabhängigkeit der scheinbaren Quantenausbeute (Φ_{app} , Lichtstreuung unberücksichtigt) des von **1** photokatalysierten Abbaus von 4-Chlorphenol.

desaktiviert, denn beim erneuten Verwenden sank die Abbaugeschwindigkeit nur um 10 %. Auch mit Gold(III)- und Rhodium(III)-chlorid modifiziertes AMM-Ti weist ähnliche photokatalytische Eigenschaften auf.

Diese Ergebnisse unterscheiden sich grundlegend von denen, die mit metallocenmodifizierten kristallinen Titandioxidnanopartikeln erhalten wurden. Diese absorbieren zwar sichtbares Licht, katalysieren aber keine chemische Reaktion. Die höchsten Abbaugeschwindigkeiten ergaben sich, wenn der Platingehalt 3.0 % betrug. Die Bildung stöchiometrischer Mengen von CO_2 und HCl wurde gravimetrisch und acidometrisch nachgewiesen.^[18] In Abwesenheit von Luft oder wenn Pt^{IV} zu Pt^0 reduziert wurde, fand nur ein verschwindend geringer Abbau statt.^[19] Platinfreies, weißes AMM-Ti war nur sehr wenig reaktiv, unabhängig davon, ob man es mit ultravioletter oder mit sichtbarem Licht anregte. Mit 1.1 % Pt^{IV} dotiertes AMM-Si war nicht aktiv, während in Wasser gelöstes PtCl_4 eine stöchiometrische Reaktion induzierte.^[20]

Sowohl die photoelektrochemischen als auch die photochemischen Ergebnisse weisen auf eine Halbleiterphotokatalyse hin, wobei ein neuartiger Mechanismus der Ladungsträgererzeugung vorliegen sollte. Als Arbeitshypothese schlagen wir vor, daß die Titandioxidmatrix als Ladungsträgerfänger für die elektronisch angeregte Platinchloridkomponente fungiert (Schema 1).^[21, 22] Die dabei gebildeten Oberflächen-



Schema 1. Postulierter Mechanismus der photoinduzierten Ladungstrennung an amorphem, mikroporösem **1**. Ar = 4- ClC_6H_4 .

redoxzentren induzieren dann wie bei kristallinem TiO_2 den Abbau von 4-Chlorphenol über einen mehrstufigen Mechanismus.^[5, 23] Im Einklang mit dieser Vorstellung ist die

photokatalytische Aktivität entscheidend von der elektronischen Natur der amorphen Matrix abhängig.^[20]

Eingegangen am 21. April 1998 [Z11761]

Stichwörter: Amorphe Materialien • Photochemie • Sol-Gel-Verfahren • Titan

- [1] H. Gerischer, *Electrochim. Acta* **1990**, 35, 1677.
- [2] R. Memming, *Top. Curr. Chem.* **1988**, 143, 79.
- [3] A. J. Bard, *Science* **1980**, 207, 139.
- [4] a) K. Honda, A. Fujishima, *Nature* **1972**, 238, 37; b) D. Meissner, R. Memming, B. Kastening, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 96, 34.
- [5] a) M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 69, zit. Lit.; b) D. W. Bahnemann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1994**, 42, 378.
- [6] N. Negishi, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Chem. Lett.* **1995**, 841.
- [7] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, Jr., *Chem. Rev.* **1995**, 95, 735; A. Meier, D. Meissner in *Nanoparticles in Solids and Solutions* (Hrsg.: J. H. Fendler, I. Dekany), Kluwer, Dordrecht, **1996**, S. 421–449.
- [8] P. V. Kamat, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 267.
- [9] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, 353, 737.
- [10] K. Takahama, N. Nakagawa, K. Kishimoto, JP 09192496 A2, **1997**.
- [11] Y. Ichihashi, H. Yamashita, M. Anpo, *Functional Materials* **1996**, 16, 12.
- [12] D. W. Bahnemann, D. Bockelmann, R. Goslich, M. Hilgendorff in *Aquatic and Surface Photochemistry* (Hrsg.: G. R. Helz, R. G. Zepp, D. G. Crosby), Lewis, Boca Raton, FL, **1994**, S. 349–367.
- [13] B. Ohtani, Y. Ogawa, S. Nishimoto, *J. Phys. Chem.* **1997**, 101, 3746.
- [14] H. Keck, W. Schindler, F. Knoch, H. Kisch, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1638.
- [15] W. F. Maier, I.-C. Tilgner, M. Wiedorn, H.-C. Ko, *Adv. Mater.* **1993**, 10, 726; S. Klein, J. Martens, R. Parton, K. Vercuysse, P. A. Jacobs, W. F. Maier, *Catal. Lett.* **1996**, 38, 209; W. F. Maier, DE 4303610.4, **1993**.
- [16] L. Zang, Ch. Lange, W. F. Maier, I. Abraham, S. Storck, H. Kisch, *J. Phys. Chem.*, im Druck.
- [17] In Analogie zum Lösungsspektrum; L. E. Cox, D. G. Peters, E. L. Wehry, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1972**, 34, 297.
- [18] CO_2 als BaCO_3 , HCl durch Messung des pH-Werts vor (pH 7) und nach der Belichtung (pH 2.7, nach Abbau einer $2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ Lösung von 4-Chlorphenol).
- [19] Auch dies ist ein grundlegender Unterschied zu kristallinem TiO_2 , dessen Beladung mit Pt^0 im allgemeinen eine Beschleunigung der Photoreaktion bewirkt.
- [20] W. Macyk, H. Kisch, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [21] Die homolytische Spaltung der Pt-Cl-Bindung ist aus der Photochemie in homogener Lösung bekannt: P. C. Ford, D. Wink, J. Dibeneditto, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, 30, 213.
- [22] Aus Abbildung 1 läßt sich die Grenzwellenlänge zu etwa 500 nm (2.5 eV) entnehmen. Daraus kann man abschätzen, daß die reaktiven TiO_2 -Oberflächenzentren insgesamt um etwa 0.7 eV unterhalb und oberhalb der Leitungs- bzw. Valenzbandkante liegen. Das Potential Cl^-/Cl_2 beträgt 2.6 V (Normalwasserstoffelektrode): S. D. Malone, J. F. Endicott, *J. Phys. Chem.* **1972**, 76, 2223.
- [23] Superoxid ist an den Folgereaktionen des Radikalkations ebenfalls beteiligt: Vermutlich findet eine H-Abstraktion durch das durch Protonierung gebildete HO_2 -Radikal statt.^[5a]