

Um die fdNA von dem fDNA/DNA-Hybrid zu trennen, wurde eine Hybridisierungslösung aus 8 pmol Primer und 24 pmol biotinyliertem Templat vorbereitet. Die Reaktionen wurden wie oben beschrieben unter Verwendung von 0.2 μL *Tth*-DNA-Polymerase ($5 \text{ U } \mu\text{L}^{-1}$) und 1 μL thermostabiler anorganischer Pyrophosphatase ($0.2 \text{ U } \mu\text{L}^{-1}$) in einem Gesamtvolumen von 40 μL durchgeführt. Als Negativkontrolle diente biotinyliertes Templat in Reaktionspuffer ohne Primer und Nucleotide. Jeder Ansatz wurde für 10 min bei 72°C inkubiert und anschließend auf 4°C abgekühlt. Alle Reaktionslösungen wurden mit 10 μL Puffer (750 mM NaCl, 0.5 mM EDTA, 250 mM HEPES (2-[4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinyl]ethansulfonsäure), pH 7.0) versetzt und bei 4°C an 50 μL Streptavidin-Agarose, die vorher mit fünf Säulenvolumina Waschpuffer (150 mM NaCl, 0.1 mM EDTA, 50 mM HEPES, pH 7.0) äquilibriert worden war, immobilisiert und mit 15 Säulenvolumina Waschpuffer bei 25°C gewaschen. Die gewünschten Oligonucleotide wurden zweimal mit 40 μL Elutionspuffer (0.1 M NaOH, 150 mM NaCl) eluiert und mit 6 μL 5-proz. Essigsäure neutralisiert. Aliquote von 10 μL dienten als Templat für die PCR.

Die PCR (100°C –1 min, 50°C –1 min, 72°C –2 min, 8 Zyklen) wurde in 50 μL Reaktionsvolumen mit 200 μM dNTPs, 40 pmol der Primer 5'-GTG GTG CGA AAT TTC TGA C-3' und 5'-Biotin-CAC TCA CGT CAG TGA CAT GC-3' und 0.5 μL *Pwo*-DNA-Polymerase (Roche Molecular Biochemicals, $5 \text{ U } \mu\text{L}^{-1}$) durchgeführt und durch Ethidiumbromidfärbung auf einem 2.5-proz. Agarosegel analysiert. Die PCR-Produkte wurden auf einem präparativen Agarosegel gereinigt, auf einer G-25 Ionenaustauschersäule entsalzt und zur Sequenzierung verwendet.

Eingegangen am 28. Mai 2001 [Z17184]

- [1] M. Famulok, C.-H. Wong, E.-L. Winnacker, *Combinatorial Chemistry in Biology*, Springer, Berlin, 1999.
- [2] S. S. Sidhu, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2000**, *11*, 610–616.
- [3] a) J. Hanes, L. Jermutus, A. Plückthun, *Methods Enzymol.* **2000**, *328*, 404–430; b) U. Hoffmüller, J. Schneider-Mergener, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3431–3434; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3241–3243.
- [4] a) R. W. Roberts, J. W. Szostak, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, *94*, 12297–12302; b) R. H. Liu, J. E. Barrick, J. W. Szostak, R. W. Roberts, *Methods Enzymol.* **2000**, *318*, 268–293; c) D. S. Wilson, A. D. Keefe, J. W. Szostak, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2001**, *98*, 3750–3755; d) A. D. Keefe, J. W. Szostak, *Nature* **2001**, *410*, 715–718.
- [5] a) M. Famulok, G. Mayer, *Curr. Top. Microbiol. Immunol.* **1999**, *243*, 123–136; b) M. Famulok, G. Mayer, M. Blind, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 591–599; c) M. Famulok, M. Blind, G. Mayer, *Chem. Biol.* **2001**, *8*, 931–939.
- [6] M. Famulok, A. Jenne, *Top. Curr. Chem.* **1999**, *202*, 101–131.
- [7] a) K. Sakthivel, C. F. Barbas III, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2998–3002; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2872–2875; b) D. M. Perrin, T. Garestier, C. Hélène, *Nucleosides Nucleotides* **1999**, *18*, 377–391; c) S. Brakmann, S. Löbermann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1473–1476; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1427–1429; d) T. Grolain, A. Sidorov, N. Mignet, S. J. Thorpe, S. E. Lee, J. A. Grasby, D. M. Williams, *Nucleic Acids Res.* **2001**, *29*, 1989–1905.
- [8] a) S. W. Santoro, G. F. Joyce, K. Sakthivel, S. Gramatikova, C. F. Barbas III, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2433–2439; b) D. M. Perrin, T. Garestier, C. Hélène, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1556–1563.
- [9] M. A. Augustin, W. Ankenbauer, B. Angerer, *J. Biotechnol.* **2001**, *86*, 289–301.
- [10] a) C. A. Stein, J. S. Cohen, *Cancer Res.* **1988**, *48*, 2659–2668; b) B. N. Trawick, A. T. Daniher, J. K. Bashkin, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 939–960.
- [11] Wir verwenden „fdNA“ als Abkürzung für den Ausdruck „funktionalisierte DNA“.
- [12] S. W. Santoro, G. F. Joyce, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, *94*, 4262–4266.
- [13] S. E. Lee, A. Sidorov, T. Grolain, N. Mignet, S. J. Thorpe, J. A. Brazier, M. J. Dickman, D. F. Hornby, J. A. Grasby, D. M. Williams, *Nucleic Acids Res.* **2001**, *29*, 1565–1573.
- [14] Die Synthese der Verbindungen **1–4** wird demnächst an anderer Stelle veröffentlicht.
- [15] Wir setzten einen Überschuss an Templat ein, um möglichst quantitative Hybridisierung des Primers zu gewährleisten.
- [16] a) F. Seela, M. Zulauf, *Helv. Chim. Acta* **1999**, *82*, 1878–1898; b) N. Ramzaeva, C. Mittelbach, F. Seela, *Nucleosides Nucleotides* **1999**, *18*, 1439–1440.

Photofixierung von Stickstoff an nanostrukturierten Eisentitanatfilmen**

Olga Rusina, Anna Eremenko, Gerhard Frank, Horst P. Strunk und Horst Kisch*

Professor Günter Hauska zum 60. Geburtstag gewidmet

Neben der Photosynthese ist die Stickstoff-Fixierung der zweitwichtigste chemische Prozess der Biosphäre. Die milden Bedingungen der enzymatischen Reaktion im Vergleich zur denen der Haber-Bosch-Synthese regten viele Untersuchungen zur Bildung und Reaktivität von N_2 -Übergangsmetallkomplexen unter thermischen Bedingungen an. Vergleichsweise wenige Arbeiten gibt es dagegen zur Photofixierung, insbesondere im Hinblick auf eine Sonnenlicht-induzierte nichtenzymatische Stickstoff-Fixierung an einem einfachen anorganischen Katalysator.

Schrauzer und Guth haben erstmalig berichtet, dass die durch Lichtabsorption eines Halbleiterpulvers gebildeten Elektron-Loch-Paare elementaren Stickstoff zu Ammoniak reduzieren können. Als Reduktionsmittel diente Wasserdampf, der dabei zu Sauerstoff oxidiert wurde. Die Photoreduktion gelang nur, wenn rutilhaltiges Titandioxidpulver mit 0.2% Fe_2O_3 dotiert war und mit gasförmigem Stickstoff in Kontakt stand. Wurde Stickstoff in eine wässrige Suspension des Pulvers eingeleitet, entstand kein Ammoniak. Größere Eisengehalte gaben inaktive Materialien.^[1] Nachfolgende Arbeiten bestätigten diese Ergebnisse, allerdings war die Natur des Reduktionsmittels meist unbekannt, da Sauerstoff nur in den seltensten Fällen nachgewiesen wurde.^[2–14] Die Konzentrationen an Ammoniak lagen im Bereich von 1 bis $10 \mu\text{mol L}^{-1}$, und in der Regel war der Einsatz von UV-Licht nötig. Vor kurzem wurde berichtet, dass die auf einer Titanplatte durch elektrochemische Oxidation erzeugte Titandioxidschicht auch ohne Eisendotierung aktiv ist.^[15] Diese sich teilweise widersprechenden Befunde wurden kontrovers diskutiert, insbesondere von Edwards et al., welche zu dem Schluss kamen, dass alle bis dahin publizierten Werte auf Spuren von ubiquitärem Ammoniak zurückzuführen sind.^[16] Da allerdings bekannt ist, dass die photokatalytischen Eigenschaften von Halbleitern durch Verunreinigungen stark beeinflusst werden, könnten die widersprüchlichen Ergebnisse auf Schwierigkeiten bei der Katalysatorherstellung beruhen.

[*] Prof. Dr. H. Kisch, Dipl.-Chem. O. Rusina
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
91058 Erlangen (Deutschland)
Fax: (+49) 9131-8527363
E-mail: kisch@chemie.uni-erlangen.de
Prof. Dr. A. Eremenko
Institute of Surface Chemistry
National Ukrainian Academy of Sciences
Prospect Nauki 31, 252022 Kiev (Ukraine)
Dr. G. Frank, Prof. Dr. H. P. Strunk
Institut für Werkstoffwissenschaften der Universität
Erlangen-Nürnberg
Cauerstraße 6, 91058 Erlangen (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Dipl.-Chem. Harald Weiß für experimentelle Hilfe.

Zur Klärung dieser Diskrepanzen haben wir nach einem einfachen und gut reproduzierbaren Sol-Gel-Verfahren gemischte Eisentitanoxide hergestellt und zur Photofixierung von Stickstoff eingesetzt. Diese liegen in Form nanostrukturierter Filme vor, weisen im Unterschied zu den bisher bekannten Titandioxid-Photokatalysatoren Eisengehalte bis zu 50 % auf und photokatalysieren die Bildung von Ammoniak und Nitrat auch mit sichtbarem Licht.

Zur Herstellung der Filme wurde ein Glasplättchen zunächst in eine alkoholische Lösung von Eisen(III)-chlorid und Titan-tetraäthoxy (1/1) getaucht und nach Hydrolyse an feuchter Luft anschließend auf 600 °C erhitzt; bei 500 °C bildete sich lediglich ein inaktiver Film. Der eisenfreie Titandioxidfilm wurde analog erhalten. Elektronenmikroskopische Aufnahmen des Eisentitanatfilms zeigten die Anwesenheit einer nanoskaligen Matrix von etwa 300 nm Dicke, welche zu 15–20 Vol.-% kubische Kristalle von etwa 150 nm Durchmesser enthält (Abbildung 1). Sowohl für die Matrix

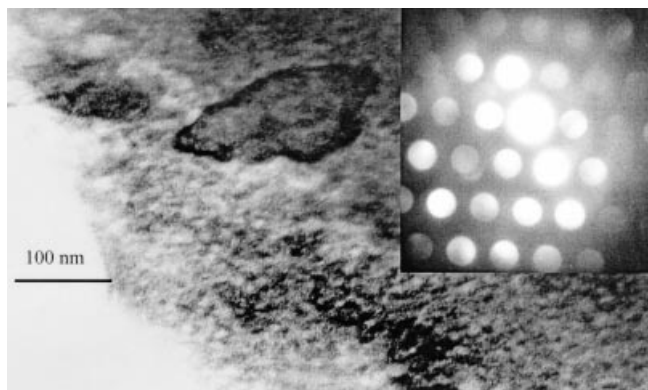


Abbildung 1. Elektronenmikroskopische Aufnahme des Eisentitanatfilms.

als auch für die Kristalle wurde mittels energiedispersiver Röntgenbeugung (EDAX) ein Fe:Ti:O-Verhältnis von 1:1:3.5 ermittelt. Dies deutet darauf hin, dass die Verbindung $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ vorliegt, welche bisher nur als intermediäre Phase beim Erhitzen von Ilmenitmineralien (FeTiO_3) auf 700 °C im Sauerstoffstrom erhalten wurde.^[17] Die gute Übereinstimmung der Röntgenbeugungs(XRD)-Spektren bestätigt diese Annahme. Im Mößbauer-Spektrum deutet das Dublett bei $\delta = 0.462 \text{ mm s}^{-1}$ (bezogen auf $\alpha\text{-Fe}$; $\Delta E_Q = 0.910 \text{ mm s}^{-1}$, Linienbreite 0.294 mm s^{-1})^[18] auf sechsfach koordiniertes Fe^{III} hin. Im UV/Vis-Spektrum erstreckt sich die Absorption bis 800 nm (Abbildung 2).

Belichtung ($\lambda \geq 320 \text{ nm}$) des $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -Films in stickstoffgespültem 75-proz. wässrigem EtOH führte zur Bildung von Ammoniak in Konzentrationen von 3–17 μM (Abbildung 3). Diese erniedrigten sich auf den Blindwert von 2 μM , wenn Kohlenmonoxid anwesend war oder Stickstoff durch Argon ersetzt wurde. Verwendete man Luft statt Stickstoff, sank die Ammoniakkonzentration um 60 %. Alkoholgehalte oberhalb und unterhalb von 75 Vol.-% führten zu einer teilweisen Inhibierung, die in reinem Wasser oder reinem Alkohol vollständig wurde. Der Film ist auch bei Anregung mit sichtbarem Licht ($\lambda \geq 455 \text{ nm}$) noch ein effizienter Photokatalysator (Abbildung 2).

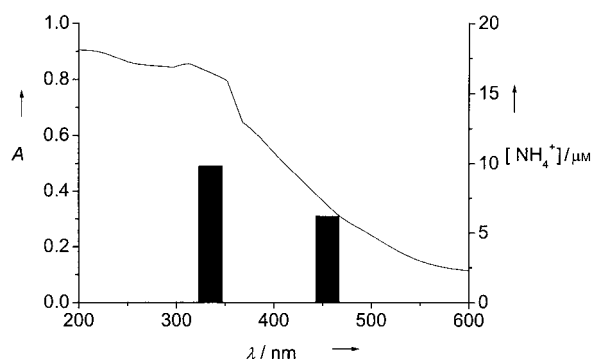


Abbildung 2. UV/Vis-Spektrum des Eisentitanatfilms und Wellenlängenabhängigkeit der Ammoniakbildung; die Balken kennzeichnen die Durchlässigkeit der verwendeten Kantfilter ($\lambda \geq 335$ bzw. 455 nm); in 75 Vol.-% EtOH; 90 min Belichtungszeit.

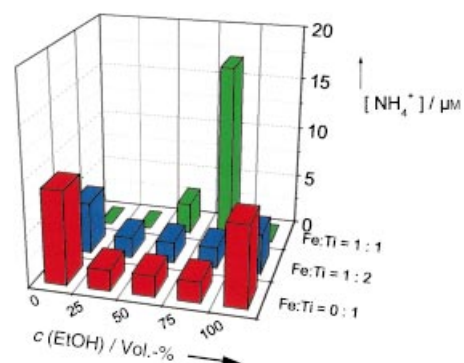


Abbildung 3. Ammoniakkonzentration in Abhängigkeit von Alkoholgehalt und dem bei der Filmherstellung eingestellten Fe/Ti-Verhältnis; $\lambda \geq 320 \text{ nm}$, 90 min Belichtungszeit.

Ein Eisentitanatfilm mit einem Fe:Ti-Verhältnis von 1:2 war deutlich weniger reaktiv (Abbildung 3). Der eisenfreie Titandioxidfilm induzierte eine Ammoniakkonzentration von 5 μM (Abbildung 3).^[19]

Die zeitliche Abhängigkeit der Ammoniakkonzentration durchläuft bei 90 min ein Maximum und sinkt nach 180 min auf den Blindwert ab (Abbildung 4). Dies beruht nicht auf einer Desaktivierung des Films, denn nach Waschen mit Wasser und neuerlicher Belichtung erniedrigte sich die Ammoniakausbeute nur um 15 %. Da bekannt ist, dass Ammoniak an Titandioxid photooxidiert wird,^[20] wurden Lösung und Film auf die Anwesenheit von Nitrat/Nitrit geprüft. Während nur Spuren von Nitrit nachweisbar waren, erreichte die Nitratkonzentration im Film 45 μM und in der Lösung 7 μM (Abbildung 4). Wurde Stickstoff durch Luft

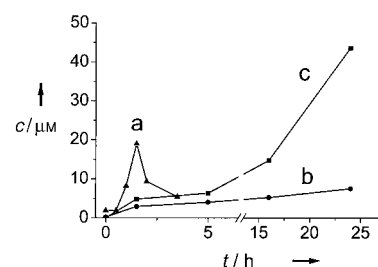


Abbildung 4. Konzentrationen an Ammoniak (a) und Nitrat (b: in Lösung, c: im Film) in Abhängigkeit von der Belichtungszeit; 75 Vol.-% EtOH; $\lambda \geq 320 \text{ nm}$.

ersetzt, betrug die Gesamtkonzentration 30 μM . Nitrat entsteht in nennenswerter Menge erst, wenn die Ammoniakkonzentration das Maximum erreicht hat. Dies deutet darauf hin, dass es nicht durch eine direkte Oxidation von Stickstoff, sondern über Ammoniak als Zwischenstufe gebildet wird. Damit im Einklang steht, dass ohne Ethanol kein Nitrat/Nitrit gebildet wurde. Dagegen entstand Nitrat in ähnlich hoher Konzentration (4 μM in der Lösung nach 90 min), wenn die Reaktion unter O_2 oder Luft in Gegenwart von Ammoniumchlorid (50 μM) in 75-proz. EtOH durchgeführt wurde.

Erste photoelektrochemische Experimente mit einer $\text{Fe}_2\text{-Ti}_2\text{O}_7$ -Dünnschichtelektrode aus leitfähigem Glas zeigten, dass der anodische Photostrom durch Zugabe von Methanol verstärkt wird, wenn eine bei 600 °C getemperte Elektrode verwendet wurde; mit dem bei 200 °C erhaltenen Film, welcher in der Photofixierung inaktiv war, trat diese Stromverdoppelung nicht auf.^[21] Der Effekt beruht auf der Injektion von Elektronen des durch primäre Lochoxidation entstandenen Hydroxymethylradikals in das Leitungsband des Halbleiters.

Aufgrund dieser photoelektrochemischen Eigenschaften des Eisentitanatfilms postulieren wir, dass die Photofixierung nach dem Schema einer Halbleiterphotokatalyse abläuft. Photochemisch gebildete Leitungsbandelektronen reduzieren im reduktiven Teilschritt zunächst Wasser zu adsorbierten Wasserstoffatomen,^[1, 5a, 8, 10, 22] welche anschließend Stickstoff reduzieren. Gleichzeitig gebildete Löcher im Valenzband oxidieren Ethanol zum Hydroxyethylradikal. Je schneller diese Teilreaktionen ablaufen, desto stärker wird die unerwünschte Rekombination der Ladungsträger zurückgedrängt. Damit im Einklang steht die Steigerung der katalytischen Aktivität, wenn die Alkoholkonzentration auf bis zu 75 Vol.-% erhöht wird, entsprechend einer Beschleunigung des oxidativen Teilprozesses. Die Erniedrigung der Aktivität bei noch größeren Alkoholkonzentrationen dürfte darauf zurückzuführen sein, dass aufgrund der jetzt sehr niedrigen Wasserkonzentration der reduktive Teilschritt zu langsam wird, um mit der Ladungsträgerrekombination erfolgreich zu konkurrieren. Das entstandene Ammoniak wird in einer Sekundärreaktion durch Spuren von Sauerstoff photochemisch zu Nitrat oxidiert.

Wässrige Lösungen von Natriumformiat und Huminsäuren fungieren in geeigneten Konzentrationen ebenfalls als Reduktionsmittel. Da letztere in der Natur fast ubiquitär sind und $\text{Fe}_2\text{-Ti}_2\text{O}_7$ -Phasen durch oxidative Verwitterung von Ilmenit durch Sonnenlicht entstehen könnten, ist dieses System ein potentiell Beispiel einer lichtgetriebenen, nicht-enzymatischen Stickstoff-Fixierung unter natürlichen Bedingungen.^[23]

Experimentelles

Eine Glasplatte (26 × 76 mm) wurde nach kurzem Eintauchen in eine Lösung von $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ und FeCl_3 ($\text{Fe}:\text{Ti} = 1:1$ bzw. 2:1) in Ethanol mit einer Geschwindigkeit von 6 cm min^{-1} herausgezogen und 15 min an Luft stehen gelassen. Anschließend wurde der gebildete Film 20 min bei 600 °C getempert. Die Belichtungen wurden auf einer optischen Bank mit einer Hg-Hochdrucklampe HBO 200 durchgeführt; die Küvette ($\lambda \geq 320$ nm, 80 × 40 × 10 mm), welche die in die Lösung eintauchende Glasplatte enthielt, befand sich im Abstand von 35 cm. Wenn nicht anders vermerkt,

wurde stets der Film mit dem $\text{Fe}:\text{Ti}$ -Verhältnis von 1:1 verwendet und ungereinigter Stickstoff während der gesamten Reaktionszeit durch die Lösung geleitet. NH_4^+ wurde nach Kruse und Mellon^[24] kolorimetrisch bestimmt; die Absorbanzen des gebildeten Farbstoffs betrugen bei 450 nm 0.01–2.10. Blindexperimente in Abwesenheit der beschichteten Glasplatte ergaben keine signifikanten Mengen an Ammoniak. Die Reproduzierbarkeit der Filmherstellung ist sehr gut, da die entsprechenden Ammoniakkonzentrationen innerhalb $\pm 10\%$ übereinstimmten. Nitrat und Nitrit wurden ionenchromatographisch bestimmt (Dionex-120, IonPac-AS14-Säule, $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (0.001 bzw. 0.0035 mol L^{-1}) als Laufmittel, Leitfähigkeitsdetektor).

Eingegangen am 27. November 2000 [Z16176]

- [1] G. N. Schrauzer, T. D. Guth, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7189.
- [2] P. P. Radford, C. G. Francis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1520.
- [3] a) E. Endoh, A. J. Bard, *Nouv. J. Chim.* **1987**, *11*, 217; b) E. Endoh, J. K. Leland, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 6223.
- [4] N. N. Lichtin, K. M. Vijayakumar, *J. Indian Chem. Soc.* **1986**, *63*, 29.
- [5] a) V. Augugliaro, A. Lauricella, L. Rizzuti, M. Schiavello, A. Sclafani, *Int. J. Hydrogen Energy* **1982**, *7*, 845; b) V. Augugliaro, F. D'Alba, L. Rizzuti, M. Schiavello, A. Sclafani, *Int. J. Hydrogen Energy* **1982**, *7*, 851.
- [6] M. M. Khader, N. N. Lichtin, G. H. Vurens, M. Salmeron, G. A. Somorjai, *Langmuir* **1987**, *3*, 303.
- [7] H. Miyama, N. Fujii, Y. Nagae, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *74*, 523.
- [8] a) N. N. Rao, S. Dub, Manjubala, P. Natarajan, *Appl. Catal. B* **1994**, *5*, 33; b) M. I. Litter, J. A. Navio, *J. Photochem. Photobiol. A* **1996**, *98*, 171.
- [9] a) P. L. Yue, F. Khan, L. Rizzuti, *Chem. Eng. Sci.* **1983**, *38*, 1893; b) M. M. Taqui Khan, D. Chatterjee, M. Bala, *J. Photochem. Photobiol. A* **1992**, *67*, 349.
- [10] J. Soria, J. C. Conesa, V. Augugliaro, L. Palmisano, M. Schiavello, A. Sclafani, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 274.
- [11] A. Sclafani, L. Palmisano, M. Schiavello, *Res. Chem. Intermed.* **1992**, *18*, 211.
- [12] L. Palmisano, V. Augugliaro, A. Sclafani, M. Schiavello, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 6710.
- [13] V. Augugliaro, J. Soria, *Angew. Chem.* **1993**, *32*, 579; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *105*, 550.
- [14] L. Palmisano, M. Schiavello, A. Sclafani, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 579; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 550.
- [15] K. Hoshino, M. Inui, T. Kitamura, H. Kokado, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2558; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2509.
- [16] a) D. L. Boucher, J. A. Davies, J. G. Edwards, A. Mennad, *J. Photochem. Photobiol. A* **1995**, *88*, 53; b) J. G. Edwards, J. A. Davies, D. L. Boucher, A. Mennad, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 489; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 480.
- [17] S. K. Gupta, V. Rajakumar, P. Grieveson, *Metall. Trans. B* **1991**, *22*, 711.
- [18] V. Schünnemann, A. X. Trautwein, O. Rusina, A. Eremenko, H. Kisch, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [19] Wenn nicht anders vermerkt, beziehen sich im Folgenden alle Angaben auf den $\text{Fe}_2\text{-Ti}_2\text{O}_7$ -Film.
- [20] a) O. A. Ileperuma, W. C. B. Kiriden, W. D. D. P. Dissanayake, *J. Photochem. Photobiol. A* **1991**, *59*, 191; b) G. N. Schrauzer, T. D. Guth, J. Salehi, N. Strampach, N.-H. Liu, M. R. Palmer in *Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis* (Hrsg.: E. Pelizzetti, N. Serpone), Reidel, Dordrecht, **1986**, S. 509; c) W. R. McLean, M. Ritchie, *J. Appl. Chem.* **1965**, *15*, 452; d) H. Mozzanega, J.-M. Herrmann, P. Pichat, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 2251; e) P. Pichat, J.-M. Herrmann, H. Courbon, J. Disdier, M.-N. Mozzanega, *Can. J. Chem. Eng.* **1982**, *60*, 27; f) C. H. Pollema, E. B. Milosavljevic, J. L. Hendrix, L. Solujic, J. H. Nelson, *Monatsh. Chem.* **1992**, *123*, 333.
- [21] O. Rusina, A. Eremenko, W. Macyk, H. Kisch, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [22] V. Augugliaro, L. Palmisano, M. Schiavello, *Photocatalysis and Environment. Trends and Applications*, Kluwer, Amsterdam, **1988**, S. 425.
- [23] G. N. Schrauzer, N. Strampach, N.-H. Liu, M. R. Palmer, J. Salehi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1983**, *80*, 3873.
- [24] J. Kruse, M. G. Mellon, *Sewage Ind. Wastes* **1952**, *24*, 1098.