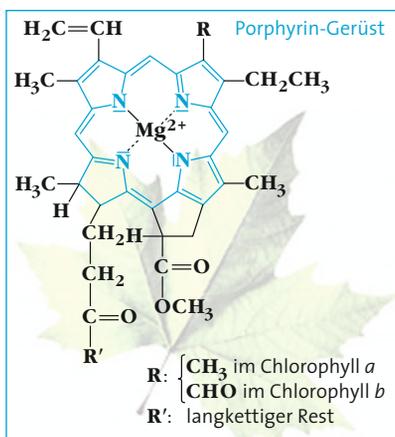


**B1** Titandioxid ist ein weißes Pulver. Es kommt in den Modifikationen Rutil, Anatas und Brookit vor.



**B2** Versuchsaufbau zu V2 und V3. Das Kühlwasser im Plastikbeutel lässt die UV-Anteile des Lichts durch.



## Nicht nur Deckweiß

### Versuche

**V1** Streichen Sie auf je ein Stück PE-Folie einen dünnen Film aus a) Titandioxid und b) Stärke, beide in Glycerin aufgeschlämmt. Prüfen Sie die UV-Durchlässigkeit der Proben mithilfe eines fluoreszierenden Schirms und einer Hand-UV-Lampe.

**V2** Geben Sie in ein dünnwandiges Rggl. 10 mL Methylenblau\*-Lösung,  $c = 2 \cdot 10^{-5}$  mol/L, und 30 mg Titandioxid (Anatas). Bestrahlen Sie die Suspension unter Einleitung von Stickstoff\* mit einer 200-Watt-Halogenlampe. Zur Kühlung verwenden Sie einen wassergefüllten PE-Beutel (B2). Notieren Sie die Zeit bis zur vollständigen Entfärbung. Schalten Sie die Lampe aus und leiten Sie Luft oder Sauerstoff in die Suspension ein. Beobachten Sie die Farbänderung.

**V3** Verfahren Sie mit einem neuen Gemisch aus Methylenblau\*-Lösung und Titandioxid (Anatas) wie in V2, leiten Sie aber Sauerstoff\* statt Stickstoff ein. Leiten Sie nach der Entfärbung Wasserstoff\* ein. Beobachten Sie die Farbänderung.

**V4** Erzeugen Sie auf weißen Baumwolltuchstücken Flecken aus Gras, Himbeersaft, Rotwein und anderen Naturfarbstoffen. Beträufeln Sie die Flecken mit einer Suspension aus ca. 0,5 g Titandioxid (Anatas) in ca. 50 mL Wasser und legen Sie das Tuch a) in die Sonne, b) unter eine Ultravitalux-Lampe\*, c) unter eine Halogenlampe und d) ins Dunkle. Entwickeln Sie Vorschriften zum Entfernen der Flecke.

*Hinweis:* Weitere Versuche mit Titandioxid für Facharbeiten und Projekte sind über *Chemie 2000+ Online* zugänglich.

### Auswertung

a) Erläutern Sie, woran man bei V1 erkennt, dass Titandioxid (Anatas) UV-Licht absorbiert.

b) Die Bandlücke  $E_g$  (B5 und S. 271) beträgt beim Halbleiter Titandioxid in der Anatas-Modifikation 3,2 eV (Elektronenvolt). Die Energie eines Quants aus blauem Licht beträgt ca. 3 eV, aus rotem Licht ca. 1,6 eV. Begründen Sie, warum Titandioxid farblos erscheint, aber als Sonnenschutzmittel gegen UV-Strahlung gut geeignet ist.

c) Die Entfärbung von Methylenblau in V2 kann stark vereinfacht folgendermaßen formuliert werden:



Die Reaktion verläuft photokatalytisch, d. h. bei Lichtbestrahlung und mit Titandioxid als Katalysator.  $\text{O}_2(\text{ads})$  steht für Sauerstoff, der an die Titandioxid-Körnern adsorbiert ist. Erklären Sie anhand der Reaktionsgleichung, warum sich das entfärbte Gemisch aus V2 beim Stehenlassen im Dunklen spontan wieder blau färbt.

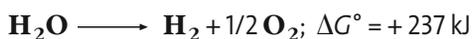
d) Weder das entfärbte Methylenblau aus V3 noch die entfärbten Obst- und Weinflecken aus V4 nehmen wieder die ursprüngliche Farbe an, wenn man sie stehen lässt oder mit Reduktionsmitteln oder Oxidationsmitteln versetzt. Schließen Sie daraus, welche Strukturmerkmale der Moleküle bei der Reaktion verändert wurden. (*Hinweis:* Die Formeln der Chlorophylle finden Sie in B3, die der Anthocyanfarbstoffe aus Obst und Wein finden Sie auf S. 200.)

## Nano-Titandioxid – UV-Absorber und Photokatalysator

Der größte Anteil des industriell hergestellten Titandioxids wird in der Rutil-Modifikation als Weißpigment für Farben, Lacke, Papier, Zahnpasta und andere Alltagsprodukte eingesetzt. Wenn Titandioxid in der Anatas-Modifikation als **Nanopartikel** mit Durchmessern von 5 nm bis 50 nm vorliegt, zeigt dieses Material die Eigenschaften eines **n-Halbleiters** (vgl. S. 248). Bei Absorption eines Lichtquants aus dem violetten oder ultravioletten Bereich des Spektrums ( $\lambda = 388 \text{ nm}$ ) wird ein Elektron aus dem Valenzband ins Leitungsband angeregt. Dabei bildet sich ein **Elektron-Loch-Paar** (B5). Je nachdem wie das Elektron-Loch-Paar „vernichtet“ wird, erfüllt das Nano-Titandioxid verschiedene Funktionen in entsprechenden Einsatzbereichen.

Wenn das angeregte Elektron ins Valenzband zurückfällt, spricht man von der **Rekombination** des Elektron-Loch-Paares. Die Energie des absorbierten Lichtquants wird dabei als längerwellige Fluoreszenz emittiert oder in Schwingungsenergie umgewandelt, d. h. die Schwingungen der Ionen im Titandioxid-Gitter werden stärker. Wenn das Titandioxid-Nanopartikel von anderen Teilchen umgeben ist, beispielsweise von den Molekülen aus einer Sonnenschutzcreme oder aus einer Textilie, übernehmen diese die Energie des angeregten Titandioxid-Partikels. Als Endergebnis dieser Energieübertragung bewegen sich die Moleküle bzw. die Molekülteile schneller. Die absorbierte Strahlungsenergie wird also in Wärme umgewandelt, es findet keine chemische Reaktion statt. Auf diese Weise funktioniert Titandioxid als **UV-Absorber** in Sonnenschutzmitteln.

Ganz anders ist die Wirkungsweise des in B5 dargestellten Titandioxid-Korns. Das angeregte Elektron aus dem Leitungsband wird an ein anderes Teilchen aus der Umgebung, an den Elektronenakzeptor **A**, abgegeben, der dabei reduziert wird. Das positive „Loch“ aus dem Valenzband wird durch den Einfang eines Elektrons von einem Elektronendonator **D** aus der Umgebung ausgeglichen. **D** wird dabei oxidiert und das Elektron-Loch-Paar aus dem Titandioxid-Korn ist „vernichtet“. Dabei hat aber die in B5 formulierte Redoxreaktion stattgefunden. Nano-Titandioxid wirkt in diesem Fall als **Photokatalysator**, denn es ermöglicht den Antrieb einer endergonischen Redoxreaktion. Die photokatalytische Spaltung von Wasser mit Licht, die **Wasserphotolyse**, ist eine Möglichkeit, Wasserstoff, den umweltfreundlichsten aller Energieträger, mithilfe von Sonnenlicht zu gewinnen.



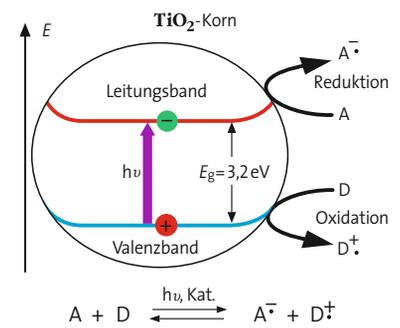
Prinzipiell ist das möglich, denn die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G^\circ$  bei der Zersetzung eines Wasser-Moleküls entspricht der Energie eines Lichtquants von 2,45 eV mit  $\lambda = 504 \text{ nm}$  aus dem sichtbaren Bereich. Dabei könnte auch Nano-Titandioxid nützlich sein, das aber für Licht größerer Wellenlängen sensibilisiert werden muss (vgl. S. 201).

### Aufgabe

**A1** Recherchieren Sie im Internet Entwicklungen zur photokatalytischen  
a) Wasserspaltung und b) Selbstreinigung von Oberflächen.

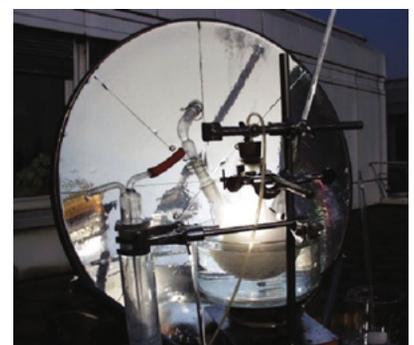


**B4** Nanopartikel aus Titandioxid in den Fasern von Textilien machen diese UV-undurchlässig. **A:** Erläutern Sie, wo die Energie der UV-Strahlen bleibt.



**B5** Prinzipielle (idealisierte) Funktionsweise von Titandioxid als Photokatalysator.

**A:** Begründen Sie, warum die endergonische Hinreaktion zwischen **A** und **D** nur bei Lichtbestrahlung ablaufen kann.



**B6** Selbstgebauter Solarreaktor für den photokatalytischen Abbau von Organochlorverbindungen

<sup>1</sup> In einem nanostrukturierten Material sind die Teilchen in mindestens einer räumlichen Ausrichtung kleiner als 100 nm (vgl. auch Nanoröhrchen und Graphenplättchen aus Kohlenstoff, *Chemie 2000+ Einführungsphase*, S. 128, 129).