

Redoxreaktionen an Nano-Titandioxid

Reaktionsmöglichkeiten eines modernen Photokatalysators

M. Seesing und M. W. Tausch

1 Einführung

Im Rahmen einer Promotion werden derzeit Experimente zur Chemie des Nano-Titandioxids in der Anatas Modifikation als Photokatalysator entwickelt und optimiert.

Obwohl Titandioxid in unserem Lebensumfeld sehr häufig vorkommt, wird es im Chemieunterricht selten erwähnt. Auch in den meisten Chemie-Schulbüchern wird es, wenn überhaupt, nur als das bekannte Weißpigment, nicht jedoch als photoaktive Substanz erwähnt.

In der Werbung und in der Presse werden zunehmend Gegenstände (Sanitärobjekte, Fensterscheiben u. a.) mit „selbstreinigenden“ Oberflächen vorgestellt. Dabei handelt es sich in einigen Fällen um Materialien, deren Oberfläche den Lotus-Effekt® nachahmen [1], in anderen Fällen jedoch um Oberflächen, die mit photokatalytisch aktivem Titandioxid belegt sind. Dort können organische Substanzen oxidativ mineralisiert werden. So werden zum Beispiel Lampenschirme aus Titandioxid haltigem Papier angeboten, die laut Werbung sogar die Raumluft reinigen sollen [2]. Inwiefern das tatsächlich der Fall ist, wird hier nicht erörtert. Es macht aber Sinn, derartige High-Tech Produkte im Unterricht anzusprechen und die zugrunde liegenden Prinzipien experimentell zu erschließen um sie in die Basiskonzepte der Chemie einzubinden.

In der Technik wird Titandioxid bei der Dekontamination von Abwässern eingesetzt. Dabei geht es insbesondere um die Mineralisierung von Organochlorverbindungen aus Lösemitteln, Insektiziden, Herbiziden, Antibiotika etc. Diese für die Biosphäre fremden Verbindungen werden unter dem Sammelbegriff Xenobiotika zusammengefasst. Sie fallen beispielsweise in der Industrie, in der Landwirtschaft und in Krankenhäusern an. Da sie in Ökosystemen nicht oder nur schwer abbaubar sind, reichern sich in Nahrungsketten an und gefährden schließlich die Gesundheit von Menschen und anderen Lebewesen.

Um in der Schule nicht gleich mit den realen Problemstoffen wie Perchlorethylen (Lösemittel in der Industrie und in Textilreinigungen), Atrazin (Herbizid in der Landwirtschaft), Dichlophenac (Schmerzmittel in Tabletten) oder Triclosan (Bakterizid in Desinfektionsmitteln) zu arbeiten wird vorgeschlagen, mit einer harmlosen Modellsubstanz, mit Methylenblau¹, einige einfache und grundlegende Versuche durchzuführen. Dabei sollen verschiedene Reaktionswege erschlossen werden, die das Substrat Me-

thylenblau bei Lichtbestrahlung in Gegenwart von Titandioxid eingehen kann. Methylenblau (vgl. Abb. 2 in Kopiervorlage) stellt sich wegen seiner intensiven Farbe auch in stark verdünnten wässrigen Lösungen und wegen seiner Redoxeigenschaften als geeignete Modellsubstanz für photokatalytische Redoxreaktionen dar.

Bei den hier beschriebenen Versuchen (vgl. Kopiervorlage) geht weder durch die eingesetzten Methylenblau-Lösungen (Xn R 22; S 2-22-24/25), noch von der eingesetzten Lampe (150-Watt Halogenstrahler aus dem Baumarkt) besondere Gefahr für die Schüler aus, sodass die Versuche auch als Schülerversuche geeignet sind.

2 Theoretische Grundlagen und eigene Ergebnisse

Für den oxidativen Abbau einer Organochlorverbindung oder einer Modellsubstanz wie Methylenblau bedarf es eines Oxidationsmittels mit erheblichem Oxidationspotential. Der Photokatalysator Titandioxid in der Anatas-Modifikation kann dabei helfen. In Abb. 5 (vgl. auch Abb. 1–4 in Kopiervorlage) ist schematisch der Idealfall einer Redoxreaktion dargestellt, bei der ein Akzeptor A reduziert und ein Donor D oxidiert wird, nachdem durch Absorption eines Lichtquants $h\nu$ im Titandioxid-Korn ein Elektron-Loch Paar erzeugt wurde. Nach der Abgabe des Elektrons an A und der Auffüllung des Lochs durch ein Elektron aus D liegt das Titandioxid-Korn wieder im ursprünglichen Zustand vor der Anregung vor und ist bereit für einen neuen Katalyse-Zyklus.

Beim Titandioxid beträgt die Bandlücke zwischen dem mit Elektronen gefüllten Valenzband und dem im nicht angeregten Zustand leeren Leitungsband 3,05 eV bis 3,2 eV (je nach Korngröße und Gitterstruktur) [3, 4]. Das Oxidationspotential des Valenzbandes liegt auf der Redoxskala relativ weit „unten“ und zwar bei ca. 3,1 eV (in saurer Lösung bei pH = 0). Das bedeutet, dass auch für schwer oxidierbare Spezies D eine Chance besteht, sie an Titandioxid zu oxidieren.

Aufgrund der relativ großen Bandlücke lassen sich beim Titandioxid (Anatas) erst mit Photonen unterhalb einer Wellenlänge von 390 nm Elektronen-Loch-Paare erzeugen. Dafür sind UV-Lampen geeignet. Eine Alternative zu den teuren und wegen ihres Lichts doch recht gefährlichen UV-Strahlern sind die wesentlich kostengünstigeren Ultravitalux-Lampen (vgl. Art. S. 23 in diesem Heft – Tausch/Seesing/Ibanez) oder noch besser handelsübliche Halogenstrahler aus dem Baumarkt. Selbst diese liefern ausrei-

¹ vgl. weitere Versuche mit Methylenblau und Titandioxid auf S. 15 und S. 19 f. in diesem Heft.

Kopiervorlage: Versuche

V1 Geben Sie in ein dünnwandiges Rggl. mit durchbohrtem Stopfen und Entlüftungskerbe ca. 10 mL Methylenblau-Lösung, $c \approx 2 \cdot 10^{-5}$ mol/L und ca. 30 mg Titandioxid (Anatas). Bestrahlen Sie die Suspension unter Einleitung von Stickstoff mit einer 150-Watt Halogenlampe. Zur Kühlung verwenden Sie einen mit Wasser gefüllten PE-Beutel wie in Abb. 1 angegeben. Beobachten Sie die Farbe des Reaktionsgemisches ca. 5 min lang und notieren Sie Ihre Beobachtungen.

Schalten Sie die Lampe aus und leiten Sie Luft oder Sauerstoff in die Suspension ein. Beobachten Sie erneut die Farbe des Reaktionsgemisches.

V2 Verfahren Sie mit einem neuen Gemisch aus Methylenblau-Lösung und Titandioxid (Anatas) wie in V1, jedoch unter Einleitung von Sauerstoff statt Stickstoff. Beobachten Sie die Farbe ca. 15 min lang und vergleichen Sie sie mit der Farbe einer unbestrahlten Blindprobe.

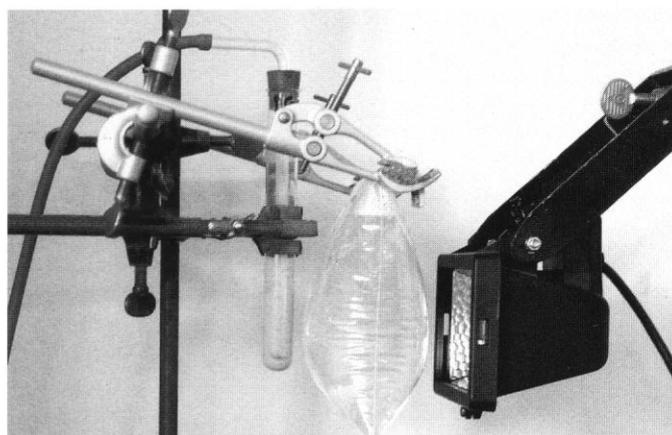


Abb. 1: Versuchsaufbau zu V2 und V3. A: Warum muss gekühlt werden? A: Warum ist der PE-Beutel als Behälter für Kühlwasser hier besser geeignet als ein Glasgefäß?

Auswertung der Versuche und weitere Aufgaben

1) Erklären Sie mithilfe der Formeln von Methylenblau und Leuko-Methylenblau (Abb. 2), warum Leuko-Methylenblau die reduzierte Form von Methylenblau ist und deuten Sie die Farbänderungen bei V1.

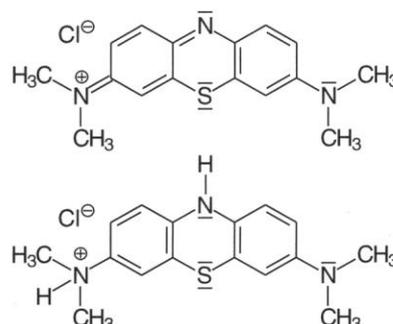


Abb. 2: Das Methylenblau – Kation (oben) ist blau, das Leuko-Methylenblau Kation (unten) ist farblos.

2) Die Entfärbung von Methylenblau in V1 kann stark vereinfacht folgendermaßen formuliert werden:



Die Reaktion verläuft bei Lichtbestrahlung und in Gegenwart von Titandioxid. O–O(ads) steht für Peroxid-Gruppen an die Titandioxid-Körnern (Abb. 3), kann aber auch adsorbierte Sauerstoff-Atome oder -Moleküle bedeuten. Erklären Sie mit dieser Reaktionsgleichung: a) warum nur bei der zweiten Probe aus Abb. 4 Iod gebildet wurde und b) warum bei allen Proben aus Abb. 4 unter Sauerstoffausschluss gearbeitet werden muss.

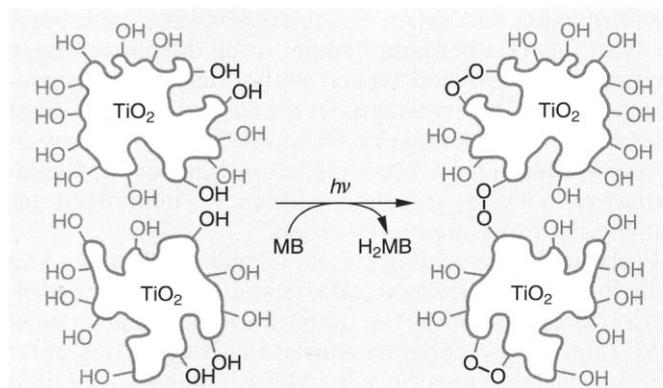


Abb. 3: Mögliche Deutung der Entfärbung von Methylenblau bei der Bestrahlung in Gegenwart von Titandioxid unter Ausschluss von Sauerstoff.

3) Das entfärbte Methylenblau aus V2 nimmt weder beim Stehenlassen noch durch Behandlung mit einem reduzierenden Gas, beispielsweise Wasserstoff, wieder die ursprüngliche Farbe an. Worauf lässt das schließen? Planen Sie einen Versuch zum Nachweis eines möglichen Produkts aus V2. Fertigen Sie eine Skizze und erläutern Sie.

4) Planen Sie in Anlehnung an das Ergebnis aus V2, ein Verfahren zur Entfernung von Obst- und Weinflecken von weißen Textilien. (Hinweis: Hilfreiche Infos finden Sie im Artikel zu dieser Kopiervorlage und in der Literatur [5]).

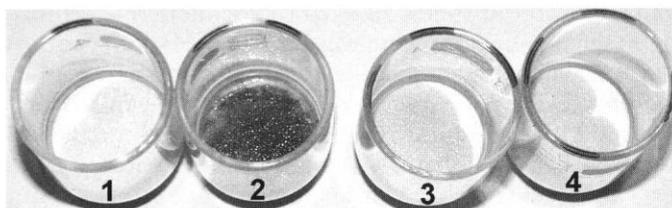


Abb. 4: Titandioxid-Proben nach unterschiedlicher Behandlung. Alle vier Proben wurden unter Ausschluss von Sauerstoff bearbeitet. Anschließend wurden sie mit KI/Stärke-Lösung versetzt.

1: Titandioxid in wässriger Suspension bestrahlt ohne Methylenblau
 2: Titandioxid in wässriger Suspension bestrahlt mit Methylenblau
 3: Titandioxid in wässriger Suspension unbestrahlt mit Methylenblau
 4: Titandioxid in wässriger Suspension unbestrahlt ohne Methylenblau

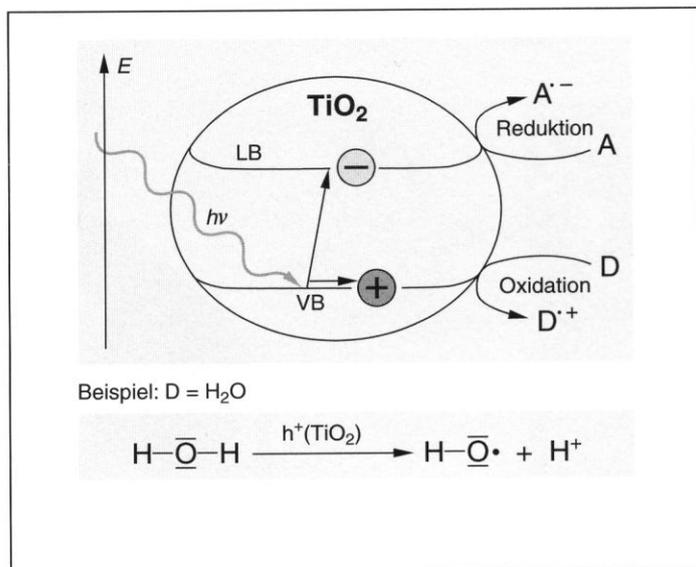


Abb. 5: Modell der Photokatalyse am Titandioxid-Korn

chend Lichtquanten aus dem violetten und nahen UV-Bereich. Die starke Infrarotstrahlung dieser Lampen lässt sich gut durch Wasser absorbieren (vgl. Abb. 1 in der Kopiervorlage). Auf diese Weise wird gewährleistet, dass sich die Reaktionsprobe nicht aufheizt.

Die Photooxidation von Methylblau läuft wie auch die der „echten“ Schadstoffe im wässrigen Mellieu nicht direkt am Titandioxid, sondern in mehreren Schritten ab, wobei OH-Radikale beteiligt sind (vgl. Abb. 5). Als Endprodukt der Oxidation kann Kohlenstoffdioxid nachgewiesen werden, allerdings mit einem höheren apparativen Aufwand als bei den auf der Kopiervorlage beschriebenen Schülerversuche. Eine Möglichkeit ist in Abb. 6 dargestellt.

Es handelt sich dabei um eine geschlossene Apparatur mit Gasumwälzung und einem Tauchlampenreaktor mit einer 150-Watt Quecksilberdampflampe. Auch die notwendigen Bestrahlungszeiten sind länger als bei den Schülerversuchen von der Kopiervorlage. Der Bau und Betrieb einer solchen Apparatur könnte im Rahmen einer Facharbeit realisiert werden. Darin könnte auch mit anderen Modellsubstanzen oder gar mit chlorhaltigen Verbindungen aus Xenobiotika experimentiert werden.

Die genaue Untersuchung der Photoredoxreaktionen von Methylblau in Gegenwart von Titandioxid führten zu einem kuriosen Befund, der in dieser Form bisher noch nicht in der Literatur beschrieben wurde: Bei Bestrahlung unter Ausschluss von Sauerstoff wird Methylblau an Titandioxid nicht oxidiert, sondern zu Leuko-Methylblau reduziert. Gleichzeitig verändert sich aber auch das Titandioxid dahingehend, dass es nach dieser Reaktion bei bloßem Kontakt mit Iodid-Ionen diese zu Iod oxidiert.

Als mögliche Erklärungen werden zwei Hypothesen ins Auge gefasst, die noch nicht letztendlich verifiziert sind: 1. Die Oberfläche der Titandioxid Körner ist normalerweise dicht mit Hydroxid-Gruppen belegt. Diese sind möglicherweise zum Teil zu Peroxid-Gruppen oxidiert worden. 2. An den Titandioxidkörnern wurde atomarer oder molekularer Sauerstoff adsorbiert, der durch die Oxidation von Wasser entstanden ist. Sowohl die Peroxide, als auch der adsorbierte Sauerstoff sind in der Lage Iodid-Ionen zu oxidieren.

Die in Abb. 4 von der Kopiervorlage dargestellten Proben unterstützen beide Hypothesen, favorisieren jedoch nicht die eine oder die andere von ihnen.

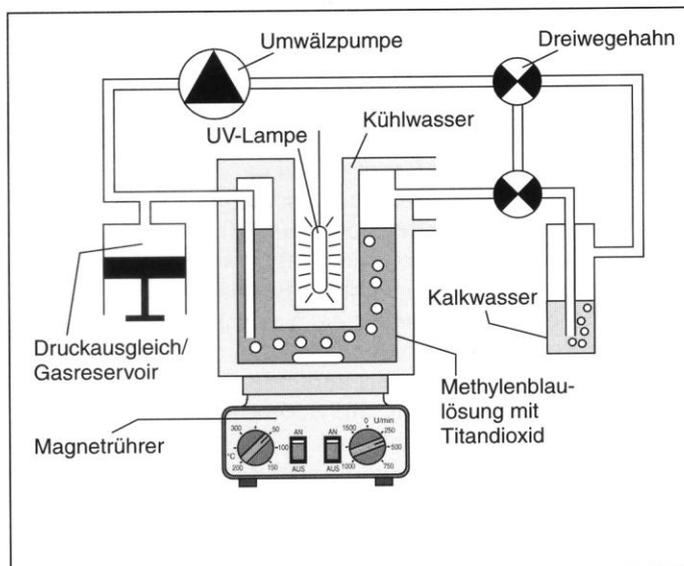


Abb. 6: Schema einer geschlossenen Reaktionsapparatur für den Nachweis von Kohlenstoffdioxid bei Bestrahlungsversuchen

3 Erläuterungen zur Kopiervorlage

Es ist empfehlenswert in Schulversuchen einen Vergleich der reversiblen Reduktion und der irreversiblen Oxidation von Methylblau durchzuführen. Beide Reaktionen erfolgen unter den nahezu gleichen Bedingungen. Lediglich wird bei der Reduktion unter Sauerstoffausschluss gearbeitet. Es kann sowohl die Reduktion zum Leuko-Methylblau, als auch die oxidative Zerstörung in derselben Versuchsapparatur nacheinander innerhalb von maximal 30 Minuten durchgeführt werden. Zunächst wird das Methylblau unter Sauerstoffausschluss (durch Spülen mit einem Schutzgas (z. B. Kohlenstoffdioxid oder besser Stickstoff)) reduziert, dann durch Zugabe von Luft oder Sauerstoff ohne Beleuchtung in den Ursprungszustand zurückgeführt. Ein neuer, aber gleicher Ansatz wird anschließend unter Sauerstoffatmosphäre und Beleuchtung irreversibel oxidiert. Es empfiehlt sich den nach der Reduktion zurückoxidierten Ansatz als Blindprobe zu bewahren, da der oxidative Abbau bis zur völligen Entfärbung zu lange dauert. Es wird ein Low-cost-Infrarotfilter aus einem wassergefüllten PE-Beutel eingesetzt (vgl. Abb. 1 in der Kopiervorlage). Folgende Geräte und Chemikalien sind notwendig:

Geräte:

- 2 dünnwandige Reagenzgläser ($\varnothing = 20 \text{ mm}$, $l = 180 \text{ mm}$)
- 1 passender durchbohrter Stopfen mit Entlüftungskerbe
- 1 gebogenes Glasrohr mit Schlauch
- 2 Glasrührstäbe
- 1 PE- Beutel (2L Flachbeutel mit Schnellverschluss)
- 1 Halogenstrahler ohne Schutzglas (R7s-78 mm/P = 150 W) bzw mit UV-durchlässigem Schutzglas (z. B.: Acrylglas)
- 1 Stoppuhr
- 2 Stative mit 3 Klammern 1 Querstange und 5 Muffen
- 1 Reagenzglasständer

Chemikalien:

- Titandioxid (Hombikat UV 100)
- Methylblau-Lsg,
- $c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$
- Stickstoff (oder Kohlenstoffdioxid)
- Sauerstoff
- Wasser

Der Abstand der Halogenlampe zum Reagenzglas sollte ca. 150 mm betragen. Der PE- Beutel wird mit ca. 800 mL Wasser gefüllt und mit möglichst wenig Luft verschlossen. Dann wird der Beutel am Verschluss zwischen zwei Glasrührstäbe geklemmt, einmal um diese Stäbe gewickelt und entsprechend am Stativ eingespannt. In beide Reagenzgläser werden je 10 ml Methylblau-Lösung eingefüllt und mit ca. 30 mg Titandioxid versetzt. Anschließend wird ein Reagenzglas mit einem durchbohrten, zur Entlüftung seitlich eingekerbten Gummistopfen mit Begasungsrohr, das fast bis zum Reagenzglasboden reicht geschlossen und in das Stativ entsprechend eingespannt. Der zweite Ansatz wird zunächst als Blindprobe im Dunkeln gelagert. Die Blindprobe muss vor jedem Vergleich gründlich geschüttelt werden, damit das abgesetzte Titandioxid wieder suspendiert wird.

Versuchsdurchführung und Beobachtungen:

Reduktion (Versuch 1): Es wird Stickstoff möglichst stark aber so dosiert eingeleitet, dass die Suspension nicht aus dem Reagenzglas austritt. Nach 2 Minuten wird die Lampe eingeschaltet. Die Suspension wird dabei weiter begast. Nach 1–5 Minuten je nach konkreten Versuchsbedingungen von Temperatur, Aufbau, Stärke der Gasstroms, etc. ist die Suspension komplett entfärbt und es findet keine erkennbare Veränderung mehr statt.

Die Lampe wird ausgeschaltet. Jetzt wird Sauerstoff in gleicher Weise eingeleitet. Innerhalb weniger Minuten erreicht die Suspension die ursprüngliche bläuliche Farbe.

Oxidation (Versuch 2): Die neue Probe wird zunächst 2 Minuten mit Sauerstoff gespült und dann wird das Licht unter fortwährender Sauerstoffzugabe wieder eingeschaltet. Nach 10 bis 15 Minuten Bestrahlung wird der Versuch abgebrochen. Unter Hinzunahme der Blindprobe kann beobachtet werden, dass eine Entfärbung stattgefunden hat.

Literatur

- [1] www.botanik.uni-bonn.de/system/lotus/de/lotus_effect_multimedia.html (letzter Zugriff: 20. Dezember 2004)
- [2] www.vitan-papier.de (letzter Zugriff: 20. Dezember 2004)
- [3] N. Serpone, E. Pelizzetti (editors), Photocatalysis – Fundamentals and Applications, J. Wiley & Sons, New York, 1989
- [4] M. Tausch, D. Wöhrle, Photokatalyse, PdN-Chemie, **38**, 37, (1989)
- [5] M. W. Tausch, M. von Wachtendonk, C. Bohrmann-Linde, A. Köhler-Krützfeld, P. Krollmann, W. Schmitz, J. Wambach, CHEMIE 2000+, Band 3.1, Lehrbuch für die gymnasiale Oberstufe, C. C. Buchner, Bamberg 2004, S. 62f.

Anschrift der Verfasser:

Michael Seesing und Prof. Dr. Michael W. Tausch, Universität Duisburg – Essen, Campus Duisburg, Fachbereich Chemie, Chemie und ihre Didaktik, Lotharstr. 1, 47057 Duisburg
