



PHOTO-CAT



BERGISCHE
UNIVERSITÄT
WUPPERTAL

PHOTO-CAT

IMPRESSUM

Die Experimente in diesem Skript wurden entwickelt von:

*Silke Korn,
Frederic Posalla,
David Nietz,
Maria Heffen,
Richard Kremer,
Yasemin Yurdanur und
Michael W. Tausch.*

© 2021 Bergische Universität Wuppertal, Chemiedidaktik

Das Werk und seine Teile sind urheberrechtlich geschützt.

Bergische Universität Wuppertal
Fakultät 4 - Mathematik und Naturwissenschaften
Chemiedidaktik

Gaußstr. 20 - 42119 Wuppertal

Internet: www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de
www.chemiemitlicht.uni-wuppertal.de

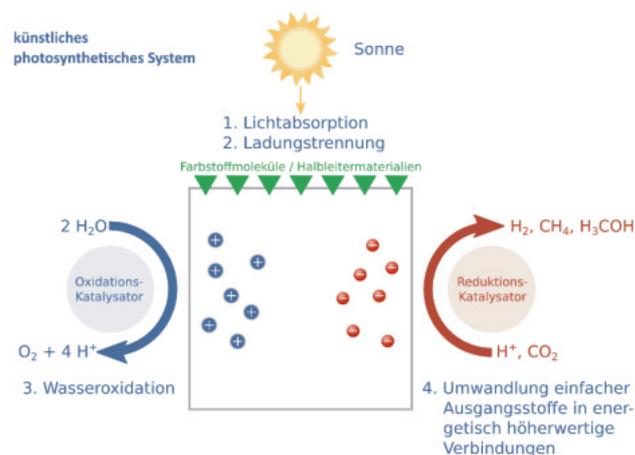
Künstliche Photosynthese - was ist das und wie soll das gehen?

Die Künstliche Photosynthese dient der Produktion chemischer Energieträger und Wertstoffe unter Verwendung von Sonnenlicht als einziger Energiequelle in integrierten Apparaten und Anlagen. Die besondere Stärke des Ansatzes liegt dabei in der Bereitstellung von erneuerbarer Energie in stofflich gespeicherter sowie lager- und transportierbarer Form. Hierfür wird ein zentrales Prinzip des biologischen Vorbilds nachgeahmt: die Kopplung von lichtinduzierten Ladungstrennungen mit katalytischen Prozessen für die Produktion energiereicher Verbindungen.

– <https://www.acatech.de/publikation/kuenstliche-photosynthese-forschungsstand-wissenschaftlich-technische-herausforderungen-und-perspektiven/>
[Zugriff: 01.02.2021]

Nach dieser Definition soll künstliche Photosynthese die Herstellung synthetischer Brennstoffe ermöglichen, die in Zukunft fossile Brennstoffe ersetzen können. Statt Kohle, Erdöl und Erdgas sollen beispielsweise photokatalytisch hergestellter Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe und andere organische Verbindungen verbrannt werden. Das wäre klimaneutral, denn es würde entweder kein oder nur so viel Kohlenstoffdioxid pro Jahr emittiert werden, wie im gleichen Jahr in technischen Anlagen gebunden wurde. Wichtig bei der künstlichen Photosynthese ist, dass die sehr energieaufwendige Reaktion von Wasser mit Kohlenstoffdioxid durch Solarlicht als einzige Energiequelle angetrieben werden soll.

Dafür dient die natürliche Photosynthese in Pflanzen als Vorbild. Allerdings wäre es nicht nur äußerst schwierig, sondern auch gar nicht zielführend, sie 1:1 nachahmen zu wollen. Vielmehr müssen alternative Katalysatoren und Produktionsmethoden erforscht und entwickelt werden. In dem oben zitierten Bericht der deutschen Wissenschaftsakademien werden Teilprozesse der künstlichen Photosynthese in einem Schema zusammengefasst, das in vereinfachter Form folgendermaßen aussieht:



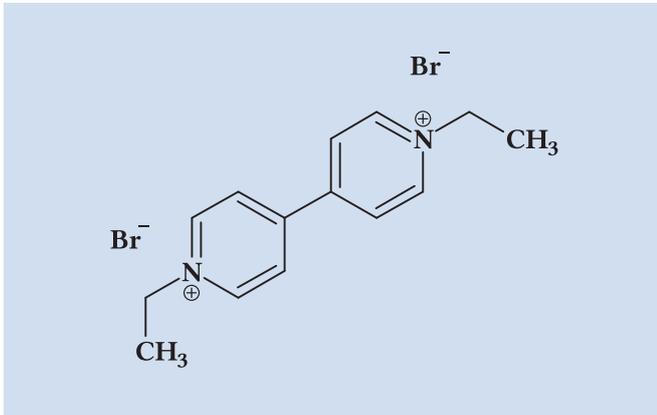
Im Schema wird deutlich, dass es sich um chemische Reaktionen ausgehend von Wasser und Kohlenstoffdioxid handelt, die mit Sonnenlicht angetrieben werden. Die beiden ersten Teilprozesse bestehen dabei aus einer Lichtabsorption und einer Ladungstrennung. Für die Absorption von sichtbarem Licht sind immer farbige Stoffe notwendig. In grünen Blättern sind das die Chlorophylle und Carotinoide. Bei den Modellexperimenten mit der Photo-Blue-Bottle Lösung übernimmt gelbgrünes Proflavin die Rolle des Lichtabsorbers und zur Ladungstrennung kommt es durch eine Redoxreaktion von Ethylviologen, einer zweiten Komponente in der Lösung. Genaueres zu den sichtbaren Phänomenen und den ablaufenden Prozessen auf der Teilchenebene wird in den Lehrfilmen, Videos und anderen Materialien auf der Seite chemiemitlicht.uni-wuppertal.de erschlossen. Durch passende Kombination der Teilprozesse aus dem obigen Schema gelingt es in einigen Varianten des Photo-Blue-Bottle Experiments tatsächlich, auch Wasserstoff auf photokatalytischem Weg herzustellen.



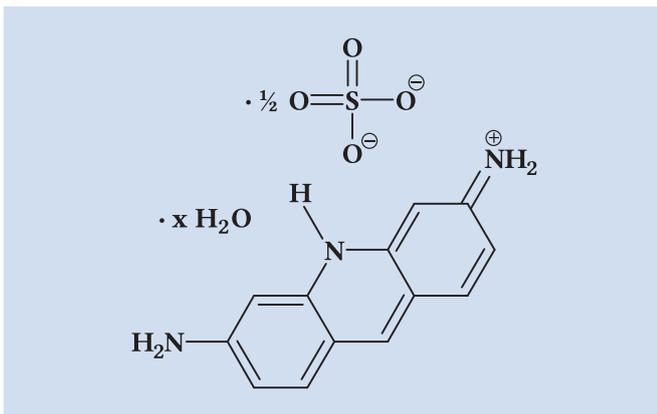
Photo-Blue-Bottle Equipment

Chemikalien

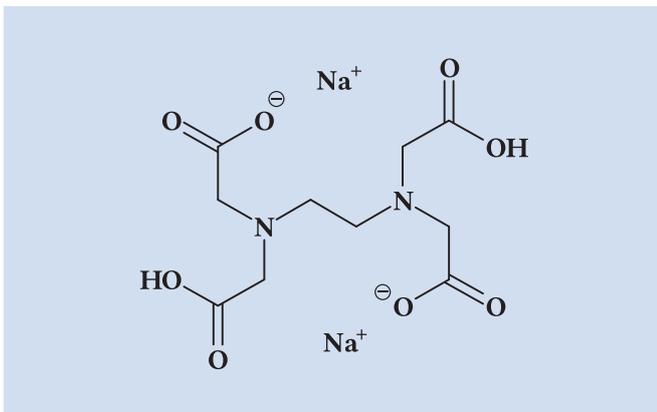
Ethylviologen, Proflavin, EDTA Dinatriumsalz



B1 Ethylviologen (1,1'-Diethyl-4,4'-bipyridinium-dibromid)



B2 Proflavin (3,6-Diaminoacridin-hemisulfat)



B3 EDTA-Dinatriumsalz (Ethyldiamin-tetraessigsäure Dinatriumsalz)

Geräte für

LED-Taschenlampen, Schraubdeckelgläser, Schnappdeckelgläser (ggf. auch mit gelochten Deckeln), Edelstahlelektroden, Schlauch und Filterpapier für Salzbrücke, Kabel, Digitalmultimeter



B4 Geräte für die PBB-Versuche

Herstellung der PBB-Lösung

In einem 600-mL-Becherglas werden unter Rühren die folgenden Chemikalien in 500 mL dest. Wasser gelöst:

- 1 g EDTA Dinatriumsalz
- 561 mg Ethylviologen
- 12 mg Proflavin

In der so erhaltenen Photo-Blue-Bottle-Lösung (PBB-Lösung) liegen folgende Konzentrationen vor:

- $c(\text{EV}^{2+}) = 0,003 \text{ mol/L}$
- $c(\text{PF}^+) = 0,000045 \text{ mol/L}$
- $c(\text{EDTA}) = 0,0049 \text{ mol/L}$

Die gelbe, schwach fluoreszierende Lösung wird in eine 500-mL-Braunglasflasche gefüllt. Darin ist sie unter Lichtausschluss mehrere Monate haltbar.

Experimente

E1 PBB-Grundexperiment

In ein 5 mL-Schraubdeckelgläschen werden mithilfe einer Pipette 4 mL PBB-Lösung. Das Gläschen wird mit der Schraubkappe verschlossen und die Lösung wird mit der blauen LED der Taschenlampe bestrahlt, indem die Lampe direkt an das Glas gehalten wird. (Alternativ kann das Gläschen auch direkt mit Sonnenlicht bestrahlt werden.) Das Gläschen kann dazu entweder vom Boden oder von der Seite aus bestrahlt werden. Dabei werden die Veränderungen in der Lösung beobachtet.

Die LED-Lampe wird ausgeschaltet, sobald sich nichts mehr ändert. Das Gläschen wird auf dem Tisch stehen

gelassen und für mind. 20 Sekunden beobachtet. Das Gläschen wird in die Hand genommen und kräftig geschüttelt. Dabei wird beobachtet, ob und was sich im Glas ändert.

Die beiden oben beschriebenen Arbeitsschritte werden in dieser Reihenfolge noch einige Male (mind. zweimal) wiederholt.

E2 Energiebeteiligung bei der Reaktion Blau → Gelb: Bewegungsenergie?

In das Gläschen aus dem PBB-Grundexperiment (E1) wird ein Rührfischchen, Siedesteinchen oder ähnliches gegeben. Das Gläschen wird mithilfe der Pipette bis zum Rand mit PBB-Lösung aufgefüllt und dann mit dem Schraubdeckel verschlossen.

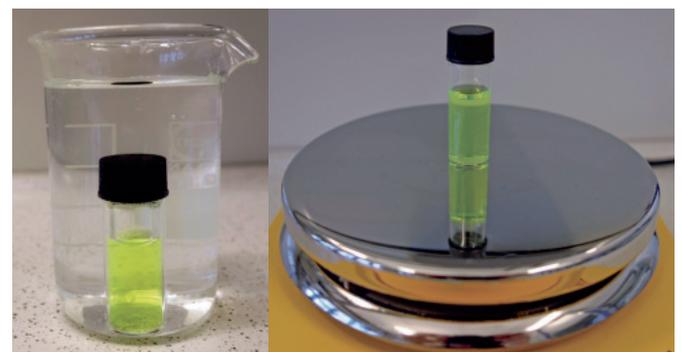
Wie im Grundexperiment wird die PBB-Lösung mit der blauen LED der Taschenlampe bis zur vollständigen Blaufärbung bestrahlt. Anschließend wird das Gläschen mit der blauen Lösung kräftig geschüttelt, sodass das Rührfischchen zwischen dem Boden und dem Deckel auf und ab fliegt und die Flüssigkeit gut bewegt. Der Unterschied zu den Beobachtungen im Grundexperiment wird festgestellt und hinsichtlich der Hypothese gedeutet.



B5 Experimentgestaltung zu den Versuchen E2 (links) und E3 (rechts)

E3 Energiebeteiligung bei der Reaktion Gelb → Blau: Wärme?

Die gelbe PBB-Lösung aus dem Grundexperiment wird erwärmt, indem das verschlossene Gläschen mit der Lösung in eine Glaswanne oder ein Becherglas mit ca. 60 °C warmem Wasser gestellt wird. Die Veränderungen in der PBB-Lösung werden 2–3 Minuten lang beobachtet. Die Erwärmung der gelben PBB-Lösung wird wiederholt, indem sie auf einer elektrischen Heizplatte im geöffneten Gläschen nach Zufügen eines Siedesteinchen bis zum Sieden erhitzt wird. Die Änderungen in der Lösung werden beobachtet und das Sieden wird nach ca. 10 Sekunden unterbrochen, indem die Heizplatte ausgeschaltet wird.



B6 Links: Erwärmung der PBB-Lösung im Wasserbad. Rechts: Erwärmung der PBB-Lösung auf einer Heizplatte – der Schraubdeckel liegt lose auf dem Schraubdeckelglas.

E4 Energiebeteiligung bei der Reaktion Gelb → Blau: Lichtfarbe?

Die gelbe PBB-Lösung aus E1 wird in Einzeltests mit jeweils unterschiedlich farbigem Licht aus verschiedenen Lichtquellen bestrahlt. Dazu kann das violette, grüne, rote und weiße Licht der LED-Taschenlampe, das Licht einer Halogenlampe und Sonnenlicht verwendet werden. Es wird jeweils beobachtet ob eine Farbänderung in der PBB-Lösung hervorgerufen wird.



B7 Verschiedene Lichtfarben von LED-Taschenlampen.

E5 Beteiligung der Luft bei der Reaktion Blau → Gelb: Sauerstoff?

Mithilfe der Pipette wird in das Gläschen aus dem PBB-Grundexperiment PBB-Lösung hinzu gefügt, bis das Gläschen fast voll ist. Nach dem Verschließen mit dem Schraubdeckel soll nur ein korngroßes Luftpolster über der PBB-Lösung übrig bleiben. Dies kannst geprüft werden, indem das Gläschen nach Verschließen mit der Schraubkappe wie in B5 umgedreht wird, sodass die Luftblase sichtbar wird. Gegebenenfalls muss Lösung nachgefüllt oder mit der Pipette herausgezogen werden.

Die gelbe PBB-Lösung wird wie im Grundexperiment mit der blauen LED der Taschenlampe bis zur vollständigen Blaufärbung bestrahlt und anschließend kräftig geschüttelt. Der Unterschied zu den Beobachtungen im Grundexperiment wird festgestellt und bezüglich der Hypothese gedeutet.

E6 Konzentrationszelle

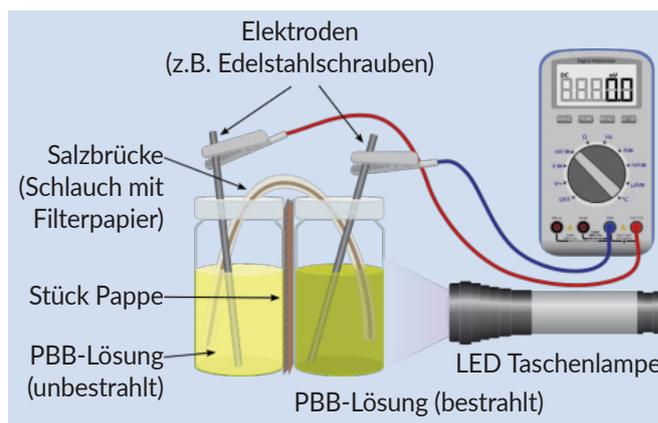
Für den Versuch wird eine Salzbrücke aus einem dünnen PVC-Schlauch (Außendurchmesser 4 mm, Innendurchmesser 2 mm) und einem Streifen saugfähigem Papier hergestellt. Der Streifen wird für den Versuch in den Schlauch gelegt.

Zwischen zwei zwei kleine Schnappdeckelgläser (oder flache Kammern aus Kunststoff mit Deckeln – z.B. Tic-Tac-Dosen) wird ein Stück Pappe geklemmt. Die Gefäße samt Pappe werden mit einem Gummiband fixiert. In die Deckel werden je zwei Löcher gebohrt, von denen eines dem Durchmesser des PVC-Schlauchs entspricht. Der Durchmesser des zweiten Lochs sollte den als Elektrodenmaterial verwendeten Edelstahlschrauben entsprechen. Der PVC-Schlauch mit der Salzbrücke wird von dem einen Loch des einen Gefäßes in das entsprechende Loch des zweiten Gefäßes geführt. Die Edelstahlschrauben werden auf die zwei Löcher verteilt und in beide Gefäße werden je ca. 4 mL der Photo-Blue-Bottle Lösung gefüllt.

An die Elektroden werden zwei Krokodilklemmen angebracht und mit einem Digitalvoltmeter verbunden. Die Halbzelle, die mit dem Minuspol des Voltmeters verbunden wurde, wird mit der blauen LED der LED-

Taschenlampe bestrahlt. Der Verlauf der Spannung wird beobachtet und notiert.

Nachdem die Spannung nicht mehr steigt, wird die LED-Lampe ausgeschaltet und eine Minute lang die Spannung und die Farbe der bestrahlten Lösung beobachtet. Dann wird durch vorsichtiges Bewegen der Konzentrationszelle auf der Tischplatte Luft in die Flüssigkeit eingetragen, bis diese entfärbt ist. Die Spannungsänderung wird weiter beobachtet.



B8 Aufbau für die PBB-Konzentrationszelle

E7 Redoxpotentiale im Photo-Blue-Bottle Experiment

Vier Schraubdeckelgläschen werden jeweils zur Hälfte mit PBB-Lösung gefüllt. In das erste Gläschen wird ein Kupfernagel, in das zweite eine Edelstahlschraube, in das dritte ein Zinknagel und in das vierte ein Nickelstab gestellt.

Das Experiment kann mit anderen Metallen erweitert werden.



B9 PBB-Lösung mit folgenden Metallen: Kupfer, Edelstahl, Zink, Nickel (v.l.n.r.)

E8 Photokatalytische Herstellung von Wasserstoff mit dem Photo-Blue-Bottle Experiment

GERÄTE

Stativmaterial, Rührplatte, Rührfisch, 25-mL-Schnapdeckelglas mit präpariertem Schnapdeckel, Elektrolytschlüssel, 2 Schwammtücher (25x20 mm²), 50-mL-Becherglas, Graphitfolie (70x10 mm²), Platinstabelektrode, transparenter Klebefilm (z. B. Tesa), doppelseitiges Klebeband, 2 mehrfarbige LED-Taschenlampen, Kabel mit Krokodilklammer, Spritze mit Kanüle

CHEMIKALIEN

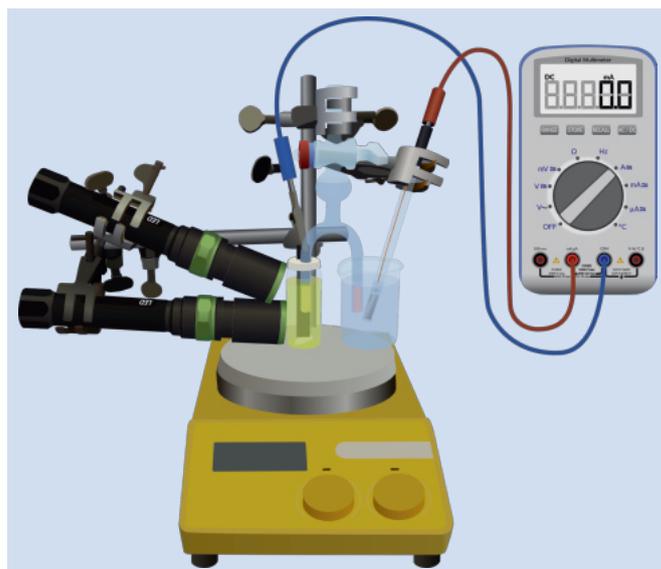
Salzsäure, $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Kaliumchlorid-Lösung, gesättigt, Photo-Blue-Bottle-Lösung (PBB-Lösung) mit Kaliumchlorid-Zusatz, $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

AUFBAU UND DURCHFÜHRUNG

Auf einer Rührplatte werden das 25-mL Schnapdeckelglas in der Mitte der Platte und das 50-mL-Becherglas im Abstand des Elektrolytschlüssels mit etwas doppelseitigem Klebeband fixiert.

Nach Einfüllen der Photo-Blue-Bottle-Lösung in das Schnapdeckelglas wird ein Rührfisch in das Glas gegeben und der mit einem Loch und einem Schlitz präparierte Schnapdeckel wird auf dem Glas fixiert.

Die zwei Schwammtücher werden in die Enden des Elektrolytschlüssels gedrückt und der Elektrolytschlüssel wird mit der Kaliumchlorid-Lösung beschickt. Der Schlüssel wird mit einem Schenkel in das Schnapdeckelglas getaucht und mit dem anderen in das 50-mL-Becherglas.



B10 Versuchsaufbau zu E8

Mit dem Stativmaterial wird der Elektrolytschlüssel in dieser Position fixiert. In das 50-mL-Becherglas werden ca. 40 mL Salzsäure gegeben.

Um die Platinstabelektrode wird im unteren Bereich etwas transparenter Klebefilm befestigt, um die dort befindlichen Löcher gasdicht zu verschließen. Die so präparierte Stabelektrode wird so in das Becherglas getaucht und mit Stativmaterial fixiert, dass eine Gasentnahme durch die Löcher mit der Spritze möglich ist.

Durch eines dieser Löcher wird mithilfe der Spritze die dort gefangene Luft entnommen, indem der Klebefilm vorsichtig mit der Kanüle durchstochen und die Luft herausgesogen wird.

Zuletzt wird die Graphitfolie durch den Schlitz im Schnappdeckel in die PBB-Lösung getaucht und die zwei LED-Taschenlampen werden so fixiert, dass sie die PBB-Lösung bestrahlen können.

Die Graphitfolie wird über Krokodilklemme und Kabel mit dem Minuspol des Multimeters verbunden und die Platinstabelektrode mit dem Pluspol des Multimeters. Während des Versuchs wird die Stromstärke gemessen und protokolliert.

NACHWEIS DES WASSERSTOFFS

Für die modifizierte Knallgasprobe wird eine Petrischale mit wenigen Millilitern Seifenlösung gefüllt.

Eine 1-mL-Spritze wird mit Sauerstoff aus einem Gasbeutel gefüllt und es wird eine Kanüle aufgesetzt. Die Spritze wird bis zur 0,3-mL-Marke geleert. Mit der Kanüle wird durch vorsichtiges Durchstechen des Klebefilms an der Platinelektrode das erzeugte Gas in diese Spritze gesogen.

Das Gasgemisch wird in die Seifenlösung eingeleitet, so dass Seifenblasen entstehen. Ein Glimmspan wird entzündet und an die Seifenblasen gehalten.

Die LED-Taschenlampen werden auf die blaue LED eingestellt und während die PBB-Lösung magnetisch gerührt wird, werden die Taschenlampen eingeschaltet.

Die Apparatur wird so über ca. 30 Minuten betrieben, bis genügend Gas an der Platinelektrode entstanden ist. Dies ist der Fall, sobald das Gas die Salzsäure fast vollständig vom Metall der Platinelektrode verdrängt hat.



B11 Versuchsaufbau zur modifizierten Knallgasprobe

E9 Synthese eines Reduktionsäquivalenten (Leukomethylenblau)

GERÄTE

Stativmaterial, Rührplatte, 2 Rührfische, 2 25-mL-Schnappdeckelgläser mit präpariertem Schnappdeckel, Elektrolytschlüssel, 2 Schwammtücher (25 x 20 mm²), 50-mL-Becherglas, Graphitfolie (70 x 10 mm²), Graphitfaserelektrode, doppelseitiges Klebeband, 2 Mehrfarben LED-Taschenlampen, Kabel mit Krokodilklemme, Spritze mit Kanüle

CHEMIKALIEN

Salzsäure, $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Kaliumchlorid-Lösung, gesättigt, Photo-Blue-Bottle-Lösung (PBB-Lösung) mit Kaliumchlorid-Zusatz, $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Methylenblau-Lösung, $c = 10^{-4} \text{ mol/L}$



B12 Photoelektrochemische Reduktion von Methylenblau. Der Versuchsaufbau ist ähnlich zu dem in B10 skizzierten.

AUFBAU UND DURCHFÜHRUNG

In das erste 25-mL Schnappdeckelglas werden 1 mL Salzsäure und ca. 20 mL Methylenblaulösung eingefüllt und es wird ein Rührfisch in das Gefäß gegeben. Auf einer Rührplatte werden das andere 25-mL Schnappdeckelglas in der Mitte der Platte und das gefüllte Schnappdeckelglas im Abstand des Elektrolytschlüssels mit etwas doppel-seitigem Klebeband fixiert. Nach Einfüllen der PBB-Lösung in das noch leere Schnappdeckelglas wird ein Rührfisch in das Glas gegeben und das Glas wird mit dem mit einem Loch und einem Schlitz präparierten Schnappdeckel verschlossen.

Die zwei Schwammtücher werden in die Enden des Elektrolytschlüssels gedrückt und der Elektrolytschlüssel wird mit der Kaliumchlorid-Lösung beschickt. Der Schlüssel wird mit je einem Schenkel in die Schnappdeckelgläser getaucht. Mit dem Stativmaterial wird der Elektrolytschlüssel in dieser Position fixiert.

RÜCKOXIDATION

Über eine Spritze mit Kanüle wird mehrmals Luft in die Methylenblau-Lösung geleitet, bis eine Rückfärbung sichtbar wird.

Zuletzt wird die Graphitfolie durch den Schlitz im Schnappdeckel in die PBB-Lösung getaucht und die zwei LED-Taschenlampen werden so fixiert, dass sie die PBB-Lösung aus kurzer Entfernung bestrahlen können. Die Graphitfaserelektrode wird in den Deckel des Schnappdeckels der Methylenblau-Lösung gesteckt. Die Graphitfolie wird über Krokodilklemme und Kabel mit dem Minuspol des Multimeters verbunden und die Graphitfaserelektrode mit einer Krokodielklemme mit dem Pluspol des Multimeters. Während des Versuchs wird die Stromstärke gemessen und protokolliert. Die LED-Taschenlampen werden auf die blaue LED eingestellt und während die Lösung magnetisch gerührt wird, werden die Taschenlampen eingeschaltet.

Die Apparatur wird so über ca. 15 Minuten betrieben, bis die Entfärbung der Methylenblau-Lösung klar sichtbar ist.

Die vollständige Rückfärbung ist erst nach ca. 2 Stunden abgeschlossen.

E10 Die Kompaktzelle mit Photo-Blue-Bottle Lösung

GERÄTE

Glasplatte (70 x 35 mm²), FTO-Glas (70 x 35 mm²), 4 Filterpapiere (60 x 35 mm²), 2 Rasierscherfolien, Mehrfarben-LED-Taschenlampe, 2 kleine Foldback-Klammern, Pinzette, Becherglas, Multimeter, 2x Kabel mit Krokodilklemme

AUFBAU UND DURCHFÜHRUNG

Die vier Filterpapiere werden mit der PBB-Lösung getränkt und deckungsgleich so auf die leitfähige Seite des FTO-Glases gelegt, dass an einer der kurzen Seiten des Glases ein Rand von 5 mm Breite freibleibt.

Die Rasierscherfolien werden überlappend so auf das Filterpapier gelegt, dass diese auf der mit Filterpapier bedeckten kurzen Seite des FTO-Glases überhängen.

Die Glasplatte wird so auf die Rasierscherfolien gelegt und mit Foldbackklammern fixiert, dass diese die Schichten

CHEMIKALIEN

Photo-Blue-Bottle-Lösung (PBB-Lösung)

zusammenpressen und an den beiden kurzen Seiten der so hergestellten Kompaktzelle Krokodilklemmen am FTO-Glas und an den Rasierscherfolien angeschlossen werden können. Das FTO-Glas wird mit dem Minuspol eines Voltmeters verbunden, die Rasierscherfolien mit dem Pluspol.

Mit der Mehrfarben-LED (oder mit Sonnenlicht) wird das getränkte Filterpapier der Kompaktzelle von der FTO-Seite aus bestrahlt und die Spannung verfolgt.



Photo-Blue-Bottle: Heterogene Photokatalyse

Zusätzlich benötigte Chemikalien

- Triethanolamin
- Titandioxid (Anatas-Modifikation)
- Zinkoxid

Ansetzen von Lösungen

ETHYLVILOGEN-LÖSUNG: In 10 mL dest. Wasser werden 561 mg Ethylviologen gelöst.

TRIETHANOLAMIN-LÖSUNG: In 39 mL dest. Wasser wird 1 mL Triethanolamin gelöst.

E11 Das Photo-Blue-Bottle Experiment mit Titandioxid als Photokatalysator

In ein 5 mL Schraubdeckelglas werden 3 mL der Triethanolamin-Lösung und 0,2 mL der Ethylviologen-Lösung gegeben. Dazu werden 0,07 g Titandioxid (Anatas-Modifikation) gegeben.

Das zugeschraubte Gläschen wird einige Minuten lang mit der UV-LED der Taschenlampe bestrahlt und Veränderungen werden beobachtet. Anschließend wird das Gläschen geschüttelt.

Die Bestrahlung wird mit weiteren Lichtfarben der LED-Taschenlampe wiederholt.



B13 Heterogene Photokatalyse mit Titandioxid bei verschiedenen Lichtfarben

E12 Photokatalytische Herstellung von Wasserstoff im heterogenen System mit TiO_2

GERÄTE

Stativmaterial, Rührplatte, Rührfisch, 25-mL-Schnappdeckelglas mit präpariertem Schnappdeckel, Elektrolyt-schlüssel, 2 Schwammtücher ($25 \times 20 \text{ mm}^2$), 50-mL-Becherglas, Graphitfolie ($70 \times 10 \text{ mm}^2$), Platinstabelektrode, transparenter Klebefilm (z. B. Tesa), doppelseitiges Klebeband, 2 Mehrfarben LED-Taschenlampen, Kabel mit Krokodilklemme, Spritze mit Kanüle

CHEMIKALIEN

Salzsäure, $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, gesättigte Kaliumchlorid-Lösung, Triethanolamin / Ethylviologen-Lösung mit Kaliumchlorid-Zusatz, $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Titandioxid (Anatas-Modifikation)

AUFBAU UND DURCHFÜHRUNG

Im 25-mL Schnappdeckelglas werden 20 mg Titandioxid-Pulver eingewogen. Auf einer Rührplatte werden das 25-mL-Schnappdeckelglas in der Mitte der Platte und das 50-mL-Becherglas im Abstand des Elektrolytschlüssels mit etwas doppelseitigem Klebeband fixiert. Nach Einfüllen der Triethanolamin/Ethylviologen-Lösung (vgl. E11) in das Schnappdeckelglas wird ein Rührfisch in das Glas gegeben und der mit einem Loch und einem Schlitz präparierte Schnappdeckel auf dem Glas fixiert.

Die zwei Schwammtücher werden in die Enden des Elektrolytschlüssels gedrückt und der Elektrolytschlüssel wird mit der Kaliumchlorid-Lösung beschickt. Der Schlüssel wird mit einem Schenkel in das Schnappdeckelglas getaucht und mit dem anderen in das 50-mL-Becherglas. Mit dem Stativmaterial wird der Elektrolytschlüssel in dieser Position fixiert. In das 50-mL-Becherglas werden ca. 40 mL Salzsäure gegeben.

Um die Platinstabelektrode wird im unteren Bereich etwas transparenter Klebefilm befestigt, um die dort befindlichen Löcher gasdicht zu verschließen. Die so präparierte Stabelektrode wird so in das Becherglas getaucht und mit Stativmaterial fixiert, dass eine Gasentnahme durch die Löcher mit der Spritze möglich ist. Durch eines dieser

Löcher wird mithilfe der Spritze die dort gefangene Luft entnommen, indem der Klebefilm vorsichtig mit der Kanüle durchstochen und die Luft herausgesogen wird.

Zuletzt wird die Graphitfolie durch den Schlitz im Schnappdeckel in die PBB-Lösung getaucht und die zwei LED-Taschenlampen werden so fixiert, dass sie die Lösung aus kurzer Entfernung bestrahlen können. Die Graphitfolie wird über Krokodilklemme und Kabel mit dem Minuspol des Multimeters verbunden und die Platinstabelektrode mit dem Pluspol des Multimeters. Während des Versuchs wird die Stromstärke gemessen und protokolliert. Die LED-Taschenlampen werden auf die UV-LED eingestellt und während die Lösung magnetisch gerührt wird, werden die Taschenlampen eingeschaltet.

Die Apparatur wird so über ca. 30 Minuten betrieben, bis genügend Gas an der Platinelektrode entstanden ist. Dies ist der Fall, sobald das Gas die Salzsäure fast vollständig vom Metall der Platinelektrode verdrängt hat.

Um den erhaltenen Wasserstoff nachzuweisen wird genau so verfahren, wie in E8 beschrieben.

Beobachtungen, didaktische Hinweise

E1 PBB-Grundexperiment

Beobachtungen: Nach weniger als einer Minute tritt eine sichtbare Blaufärbung in der PBB-Lösung ein und nach 5–10 Minuten ist die Lösung vollständig blau (B7). Durch Schütteln des zugeschraubten Gläschens färbt sich die Lösung wieder von Blau zurück zu Gelb. Dieser Zyklus lässt sich mehrere Male wiederholen.

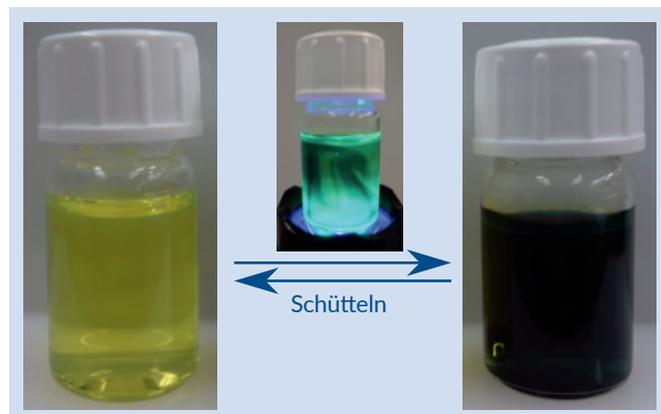
Didaktische Hinweise: Nach der Durchführung der Grundversion des PBB-Experiments kommen in der Regel spontane Äußerungen der Lernenden. Diese sollten von der Lehrperson aufgegriffen und so gelenkt werden, dass Vermutungen darüber entwickelt werden, warum für die Reaktion Gelb → Blau bestrahlt und für die Reaktion Blau → Gelb geschüttelt werden muss. Die Schülervermutungen können erfahrungsgemäß in folgenden Hypothesen zusammengefasst werden:

- I Durch das Bestrahlen wird Lichtenergie für die Reaktion Gelb → Blau zugefügt. Diese Reaktion benötigt Energie in Form von Licht.
- II Durch das Schütteln wird Bewegungsenergie für die Reaktion Blau → Gelb zugefügt. Diese Reaktion benötigt Energie in Form von Bewegungsenergie.
- III Durch das Schütteln wird Luft in die Lösung eingetragen. Das bewirkt die Reaktion Blau → Gelb. Diese Reaktion benötigt Luft bzw. einen Bestandteil der Luft.

Im Anschluss sollte man mit der Lerngruppe jede dieser Hypothesen überprüfen, indem man Experimente als „Fragen an die Natur“ zur Bestätigung bzw. Widerlegung der jeweiligen Hypothese plant und durchführt.

Es bietet sich an, mit den unteren zwei Hypothesen anzufangen. Die Schülerinnen und Schüler sollten dazu Experimente vorschlagen. Bei jedem vorgeschlagenen Experiment müssen sie auch erläutern, warum damit geprüft werden kann, ob Bewegungsenergie bzw. Luft für die Reaktion Blau → Gelb benötigt wird. Mit dem Experimentiersatz aus B4 können die Experimente E1 und E2 durchgeführt werden (B5).

Die genaue Planung der Experimente sollte gemeinsam erfolgen. Für die Durchführung der Experimente bietet es sich an, die beiden Experimente in Gruppen arbeitsteilig durchzuführen. Danach sollte jeweils eine Gruppe ihr Experiment für die ganze Klasse noch einmal vorführen und die Ergebnisse hinsichtlich der zu prüfenden Hypothese deuten.



B7 Der Photo-Blue-Bottle Grundversuch

E2 Energiebeteiligung bei der Reaktion Blau → Gelb: Bewegungsenergie

Beobachtungen: In E2 kommt es trotz starker Bewegung der Lösung nicht zur Rückfärbung der blauen Lösung in die ursprüngliche gelbe Lösung. Die Reaktion Blau → Gelb wird also nicht durch Zufuhr von

Bewegungsenergie angetrieben. Die zweite Hypothese wird dadurch widerlegt und muss somit verworfen werden.

E3 Beteiligung der Luft bei der Reaktion Blau → Gelb

Beobachtungen: In E3 kommt es erst nach längerem Schütteln als beim PBB-Grundversuch (E1) zur Rückfärbung. Das liegt daran, dass bei E1 mehr Luft über der Lösung im verschlossenen Gläschen ist als bei E3.

Die Beobachtungen aus E3 sind also in Übereinstimmung mit der dritten Hypothese.

Didaktische Hinweise: Auch der Vergleich der Beobachtungen aus E2 (keine Rückfärbung Blau → Gelb) und E3 (Rückfärbung Blau → Gelb erst nach längerem Schütteln) unterstützen die dritte Hypothese.

Um noch zusätzliche experimentelle Fakten zu schaffen, mit denen die dritte Hypothese gestützt wird, sollte der Zyklus aus E3 von den Schülern noch einige Male wiederholt werden. Dabei zeigt sich, dass die Reaktion Blau → Gelb zunehmend längeres Schütteln erfordert und nach einigen Zyklen gar nicht mehr erfolgt. Es wird dann gemeinsam überlegt, woran das liegen kann und was zu tun ist, damit die Reaktion Blau → Gelb wieder abläuft. Das kann realisiert werden, wenn durch Entfernen des Schraubdeckels die „verbrauchte“ Luft durch frische Luft ausgetauscht und anschließend wieder verschlossen und geschüttelt wird. Noch effizienter ist es, mit der Pipette einige Tropfen PBB-Lösung aus dem Gläschen herauszunehmen, dann zu verschließen und zu schütteln.

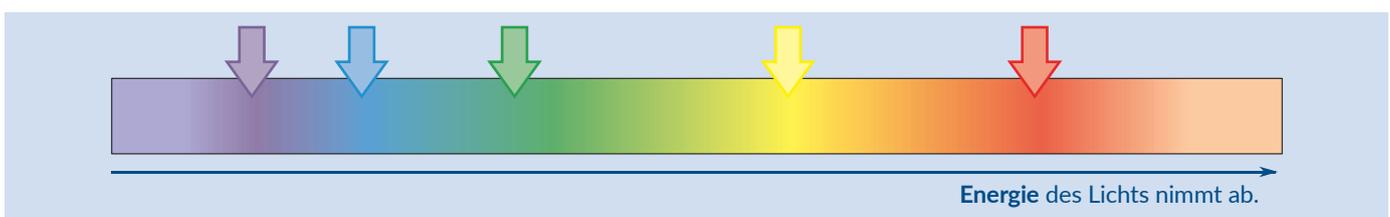
Unter der Annahme, dass die Rolle des Sauerstoffs bei Verbrennungsreaktionen und die Tatsache, dass der größte Bestandteil der Luft, der Stickstoff, ein sehr reaktionsträges Gas ist, bekannt sind, werden die Schüler auch bei der Reaktion Blau → Gelb im PBB-Experiment den Sauerstoff als jenen Bestandteil der Luft vermuten, der hier benötigt wird.

Auch zur Überprüfung dieser Vermutung kann ein mögliches Experiment geplant werden. Dabei müsste das

Gas über der PBB-Lösung im Grundexperiment E1 keinen Sauerstoff enthalten; es müsste beispielsweise reiner Stickstoff sein. Dies ist jedoch in der nötigen Genauigkeit im einfachen Schülerexperiment kaum zu verwirklichen. Durch längeres Einleiten von Stickstoff aus der Stahlflasche in das Gläschen mit der PBB-Lösung kann nicht der gesamte Sauerstoff ausgetrieben werden. An dieser Stelle ist es ausreichend, wenn die Lehrperson erläutert, warum der entsprechende Versuch bessere Laborbedingungen erfordert, als die vorhandenen und dann mitteilt, dass in der Tat Sauerstoff jener Bestandteil der Luft ist, der für die Reaktion Blau → Gelb benötigt und dabei verbraucht wird.

Es ist vorgekommen, dass an dieser Stelle von Schülerseite im Schnellschuss aus dem Ergebnis gefolgert wurde, dass bei der Reaktion Gelb → Blau dann Sauerstoff gebildet werden sollte. Diese Hypothese kann argumentativ und ohne weiteres Experiment widerlegt werden:

Würde tatsächlich bei der Reaktion Gelb → Blau Sauerstoff gebildet, dann müsste man in E2 eine Gasbildung beobachten und in E3 müsste man nicht nach einer bestimmten Zyklenzahl lüften, um die Reaktion Blau → Gelb möglich zu machen. Damit ist geklärt, dass Hypothese II falsch ist und Hypothese III zutrifft.



B8 Sonnenlicht enthält ebenso wie das Licht der Halogenlampe alle Farben. Das farbige Licht der LEDs aus dem PBB-Experimentierset besteht dagegen nur aus der einen Farbe. Das weiße Licht der LED besteht aus blauem und gelbem Licht.

In der ersten Hypothese ging es um die Energiebeteiligung beim PBB-Experiment für die Reaktion Gelb → Blau. Im Grundexperiment E1 wird deutlich, dass diese Reaktion einen energetischen Antrieb benötigt, den sie in Form des blauen Lichts aus der LED-Taschenlampe erhält.

Hier schließt sich die Frage an, ob die Energie nicht auch in anderer Form, beispielsweise als Wärme zugefügt werden kann? Oder ob es anstatt mit blauem Licht auch

beispielsweise rotes, grünes oder violettes Licht sein kann? Und wie steht es um weißes Licht, etwa z.B. Sonnenlicht?

Diesen Fragen, wird in den weiteren Experimenten E4 und E5 nachgegangen. Sie können in Gruppen arbeitsteilig durchgeführt und ausgewertet werden, ähnlich wie es weiter oben für E2 und E3 beschrieben wurde.

E4 Energiebeteiligung bei der Reaktion Gelb → Blau: Wärmeenergie

Weder bei 60°C noch in der siedenden PBB-Lösung tritt eine Blaufärbung auf.

E5 Energiebeteiligung bei der Reaktion Gelb → Blau: Lichtfarbe

Wird mit dem violettem oder weißem Licht der LED-Taschenlampe bestrahlt, tritt eine Blaufärbung ein. Die Blaufärbung erfolgt allerdings langsamer

als bei der Bestrahlung mit blauem Licht wie in E1. Auch mit Licht aus einer Halogenlampe und noch besser mit Sonnenlicht färbt sich die gelbe PBB-Lösung blau. Mit grünem und rotem Licht, ganz gleich aus welcher Lichtquelle, erfolgt keine Blaufärbung.

Didaktische Hinweise: Diese Versuchsergebnisse aus E4 und E5 zeigen, dass für die Reaktion Gelb → Blau in der PBB-Lösung tatsächlich Energie in Form von Licht (nicht in Form von Wärme!) benötigt wird. Es wird aber auch deutlich, dass es blaues oder violettes Licht sein muss. Weißes Licht, das eine „Mischung“ aus Licht verschiedener Farben darstellt, treibt die Blaufärbung im PBB-Experiment nur an, weil es auch blaues oder violettes Licht enthält.

Da Sonnenlicht auf jeden Fall alle Farben enthält, funktioniert die Blaufärbung mit diesem sehr gut. Die Versuchsergebnisse aus E4 und E5 unterstützen also die erste Hypothese.

An dieser Stelle bietet sich an, das Farbspektrum des Sonnenlichts aufzugreifen und ihm eine Energieskala zuzuordnen (vgl. B8). Ohne auf die Wellenlängen oder die Zahlenwerte von Energien einzugehen, sollte aufgrund der Versuchsergebnisse bei E1 und E5 festgehalten werden, dass für den Antrieb der Reaktion Gelb → Blau beim PBB-Experiment die Farben Blau und Violett vom „energiereichen Rand“ des Solarspektrums benötigt werden. Damit und mithilfe der Bildunterschrift von B8 lässt sich erklären, warum auch das weiße Licht der Sonne, das der Halogenlampe und das der LED die Blaufärbung der PBB-Lösung antreibt.

E6 Konzentrationszelle – die PBB-2-Topf-Zelle

Schon nach weniger als einer Minute tritt eine Blaufärbung ein und nach 5–10 Minuten ist die Lösung vollständig blau gefärbt. Dabei ist zu beobachten, dass eine Spannung auftritt, die im Verlauf der Blaufärbung bis auf ca. 300 mV ansteigt und nach ca. 10 Minuten konstant bleibt. Sie bleibt auch nach Ausschalten der Taschenlampe erhalten. Erst wenn die Lösung mithilfe einer Plastikspritze durch eine Kanüle mit Luft gespült

wird, entfärbt sich die Lösung und die Spannung fällt wieder ab.

Bei all diesen PBB-2-Topf-Zellen handelt es sich um photogalvanische Konzentrationszellen, in denen die Spannung durch das unterschiedliche Konzentrationsverhältnis $c(\text{EV}^{2+})/c(\text{EV}^{+})$ in der bestrahlten und in der unbestrahlten Halbzelle zustande kommt.

E7 Redoxpotentiale im Photo-Blue-Bottle Experiment

Im Photo-Blue-Bottle Experiment spielen Redoxpotentiale die entscheidende Rolle. Das Redoxpotential von Zink liegt mit -760 mV unter dem Redoxpotential des Ethylviologens ($-0,45$ mV). Das Zink des Zinknagels ist deshalb in der Lage das Ethylviologen-Dikation zum Monokation umzusetzen, so dass sich die Lösung ohne Bestrahlung blau färbt.

Zusätzlich können weitere Metalle wie z.B. Nickel untersucht werden. Auf einem fortgeschritteneren fachlichen Niveau können auch bekannte Oxidationsmittel wie z.B. Wasserstoffperoxid oder Reduktionsmittel wie Natriumthiosulfat eingesetzt werden.

E8 Photokatalytische Herstellung von Wasserstoff mit dem Photo-Blue-Bottle Experiment

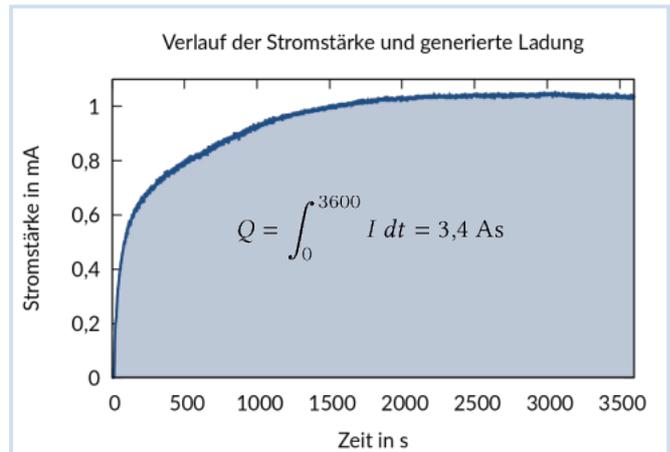
Innerhalb von einer halben Stunde können mit dem Aufbau ca. 0,2 mL Wasserstoff erzeugt werden. Diese können in eine Mikrospritze, in der sich 0,1 mL Sauerstoffgas befinden, gezogen werden und so werden 0,3 mL Knallgas gewonnen.

Wird das Knallgas in eine Seifenlösung geleitet, kann das Knallgas mit einem brennenden Holzspan gezündet und so der Wasserstoff nachgewiesen werden.



Hinweis: Ein Video zu dem Versuch ist unter folgendem Link abrufbar:

www.chemie.mitlicht.uni-wuppertal.de/index.php?id=4611



- B9** Verlauf der Stromstärke und generierte Ladung über einen Zeitraum von einer Stunde. Die in dieser Zeit generierten 3,4 As entsprechen etwa 0,43 mL Wasserstoffgas bei Raumtemperatur