

Photokatalyse

M. Tausch und D. Wöhrle

1 Terminologie und Grundvorgänge bei der Photokatalyse

„Die Welt ist reicher, als es sich in einer einzigen Sprache ausdrücken läßt.“

Ilja Prigogine

Photochemische Reaktionen verlaufen über angeregte Elektronenzustände, die durch Lichtabsorption erzeugt werden. Wollte man das Licht als Reaktionspartner einer photochemischen Reaktion betrachten (dies ist durchaus üblich), so wäre die „Chemikalie Licht“ dann als *Katalysator* anzusehen, wenn Photonen an der Reaktion beteiligt sind und daraus auch wieder freigesetzt werden. Solche Reaktionen sind zwar denkbar, wurden aber noch nicht nachgewiesen [1].

Was aber ist dann ein Photokatalysator und was ist Photokatalyse?

Wie bei vielen Fragen dieser Art in der Chemie sollten wir zunächst einmal das „was ist“ (ontische Frage) durch ein „wann sprechen wir von“ (epistemische Frage) ersetzen. Es gilt zunächst, uns einen Einblick in die Sprach- und Denkkonventionen zu verschaffen. Die sind in der Frage der Photokatalyse noch nicht einheitlich und allgemein akzeptiert, eine Tatsache, die keinen wundert, wenn man bedenkt, daß erst in den letzten 15 Jahren auf diesem Gebiet nennenswerte Fortschritte zu verzeichnen sind. Die Begriffsbildung ist also noch in vollem Gange und das bedeutet:

a) ein- und dasselbe Wort wird von verschiedenen Autoren gelegentlich mit zusätzlicher oder gar verschiedener Bedeutung belegt;

b) es kommt zu zahlreichen neuen Wortschöpfungen, einige sind von sehr kurzer Lebensdauer, andere werden sich allmählich durchsetzen und ihren festen Platz in der Chemie finden;

c) man ist beim Übersetzen von Fachtermini aus einer Sprache in die andere sehr vorsichtig, oft übernimmt man nicht übersetzte Wörter oder Ausdrücke aus einem Originalartikel, um nicht durch Übersetzung aus der Semantik des zitierten Autors auszubrechen.

Auf a) wird gleich im Anschluß eingegangen; b) und c) werden im gesamten Aufsatz immer wieder zum Ausdruck kommen. Zunächst soll die einfache Redoxreaktion zwischen den Verbindungen A und D in Lösung betrachtet werden (Reaktionsschema (1)):



Diese Reaktion läuft im Dunkeln nicht ab. Wird das Eduktssystem jedoch mit Licht einer Wellenlänge bestrahlt, bei der A absorbiert, so wird in einem A-Molekül ein Elektron angeregt, d. h. in ein energiereicheres, antibindendes Molekülorbital gehoben; im bindenden Molekülorbital, aus dem das Elektron übergewechselt ist, verbleibt ein positives „Loch“. Nun kann das angeregte Molekül A^* durch das energiereiche Elektron im antibindenden MO besser als Elektronendonator, also Reduktor wirksam werden und durch

das Loch im bindenden MO als Elektronenakzeptor, d. h. als Oxidator (Abb. 1). Bei A^* ist sowohl das Reduktionsvermögen als auch das Oxidationsvermögen größer als bei A. In (1) beteiligt sich A^* als Elektronenakzeptor am Elektronentransfer; als Ergebnis bildet sich das Ionenpaar $A^- + D^+$. Bei diesem Prozeß werden A und B (und das zur Anregung von A notwendige Photon) verbraucht.

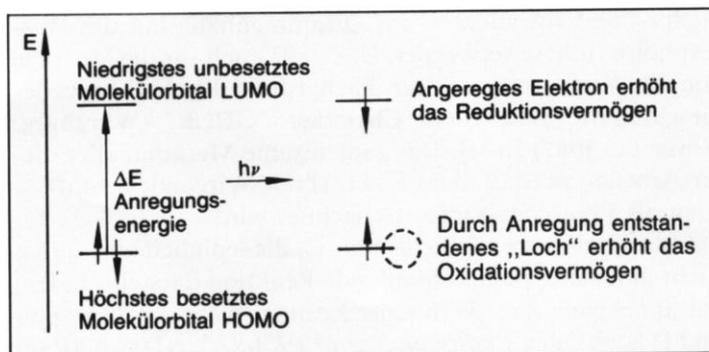


Abb. 1: Ein Molekül im angeregten Zustand hat sowohl ein höheres Reduktionsvermögen als auch ein höheres Oxidationsvermögen als das Molekül im Grundzustand

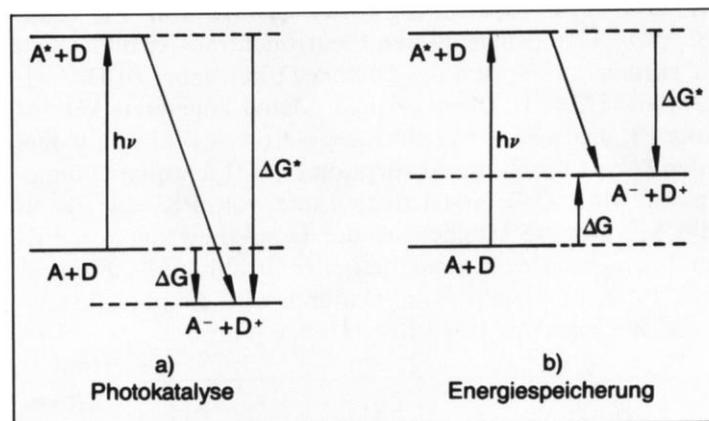


Abb. 2: Photokatalyse als Abgrenzung zur Energiespeicherung bei einer photochemischen Redoxreaktion (nach [2a])

Vincenzo Balzani schlägt vor, die Photokatalyse als Pendant zur photochemischen Energiespeicherung zu definieren [2]. Danach sollte man von *Photokatalyse* sprechen, wenn bei einer thermodynamisch erlaubten Reaktion ($\Delta G < 0$), die aber sehr langsam verläuft (hohe Aktivierungsenergie), die Anregungsenergie des Lichts genutzt wird, um den thermischen Aktivierungsberg überflüssig zu machen (Abb. 2a). Das Molekül A geht durch Absorption eines Photons in den angeregten Zustand A^* über, aus dem sich ohne Zufuhr von (thermischer) Aktivierungsenergie die Produkt-Ionen bilden können. Das Licht erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion $A \rightarrow D$ indem es die Aktivierungsenergie ganz drastisch herabsetzt (bis auf null). Die Analogie zu den herkömmlichen Katalysatoren ist offensichtlich. In Balzanis Konzept spricht man von *Energiespeicherung*, wenn bei einer thermodynamisch verbotenen Reaktion ($\Delta G > 0$) Lichtenergie in Form von chemischer Energie gespeichert wird (Abb. 2b). Das Musterbeispiel für Prozesse dieser Art ist die natürliche Photosynthese.

So sinnvoll diese Begriffsfestlegung aus energetischer Sicht auch erscheinen mag, sie bricht mit einer Tradition, der sich die Chemiker spätestens seit W. Ostwald verpflichtet haben: danach ist der Katalysator ein Stoff, der in der Reaktion

nicht verbraucht wird. Abgesehen davon, daß wir Licht nicht ohne weiteres als „Stoff“ bezeichnen können, wird aus photochemischen Reaktionen i.d.R. kein Licht frei, schon gar nicht solches Licht, was diese Reaktion erneut beschleunigen könnte. Das katalytisch wirksame Licht wird vielmehr regelrecht „verbraucht“, d. h. in Wärme (oder Wärme und Licht einer größeren Wellenlänge) umgesetzt.

In einem 1985 erschienenen Sammelband mit Arbeiten führender Photokatalyse-Spezialisten aus der ganzen Welt [3] werden die Begriffe Photokatalyse und Photokatalysator auch — und vor allem — im Zusammenhang mit der Wasserphotosynthese verwendet. Das trifft auch für die Vorträge der 10. Vortragsstagung der Fachgruppe Photochemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker GDCh (Würzburg, November 1987) zu [4]. Das gemeinsame Merkmal aller dieser Arbeiten ist, daß nicht Licht, sondern irgendein Stoffsystem als Photokatalysator bezeichnet wird.

Dazu erweitern wir die Reaktion (1), die lediglich eine durch Licht induzierte molar ablaufende Reaktion darstellt, indem wir annehmen, daß sie in einer Lösung, die zusätzlich zu A und D auch einen Photokatalysator PK ($c(A), c(D) \gg c(PK)$) enthält, viel schneller (oder gar überhaupt erst) abläuft, wenn man mit Licht einer bestimmten Wellenlänge bestrahlt. Das lichtabsorbierende System ist in diesem Fall PK. Der erste Elektronentransfer erfolgt von PK' zum Akzeptor A. In einem zweiten Elektronentransfer bildet sich PK zurück, auf Kosten des Donors D, der dabei zu D[•] oxidiert wird (Abb. 3). Die in geringer Menge zugesetzte Verbindung PK arbeitet — wie ein Katalysator — zyklisch, wobei jeder Zyklus durch die Absorption eines Lichtquants angetrieben wird. (Die gestrichelte Linie von PK' zu PK in Abb. 3 deutet die Möglichkeit der Desaktivierung von PK' durch Emission elektromagnetischer Strahlung — Fluoreszenz, Phosphoreszenz — an. Dadurch wird die photokatalytische Wirksamkeit von PK gemindert.)

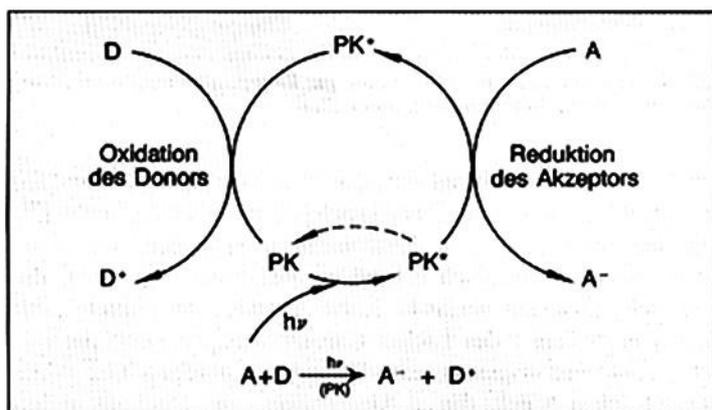


Abb. 3: Modell einer photosensibilisierten Redoxreaktion in homogener Phase. (Die gestrichelte Linie deutet die Desaktivierung von PK' an, bei der keine Photoreaktion angetrieben wird.)

Die bisher besprochenen Reaktionsmodelle für homogene Reaktionen lassen sich auch auf heterogene Reaktionen übertragen. Die zyklisch arbeitende Verbindung PK liegt bei heterogenen Reaktionen als Halbleiter HL vor; dieser bildet eine in der Lösung von A und D fein verteilte feste Phase (heterogenes oder mikroheterogenes System).

Nick Serpone, Ezio Pelizzetti u. a. [5, 6] sprechen bei Halbleitern HL wie Titan(IV)-oxid TiO₂ oder Cadmiumsulfid CdS von Photokatalysatoren. Diese Halbleiter können bei der lichtinduzierten Wasserspaltung zugleich als Lichtabsorber, Erzeuger von räumlich getrennten Ladungen und als

Ladungsüberträger fungieren (Abb. 4). Durch Lichtabsorption kommt es in einem Halbleiter-Korn zu einer Elektronenanhebung aus dem Valenzband VB ins Leitungsband LB, d. h. zu einer Elektron/Loch (= hole) Paarbildung:



Die gebildeten e⁻/h⁺-Paare bewegen sich in entgegengesetzter Richtung durch das Halbleiter-Korn bis an dessen Ränder und können dort, in Kontakt mit geeigneten Reduktoren und Oxidatoren, an Redoxprozessen teilnehmen.

Bei dem in Abb. 3 beschriebenen Fall sprechen die meisten Autoren von Photosensibilisation [3, 4]; einige raten sogar davon ab, hier das Wort Photokatalyse zu verwenden [1]. Die Ähnlichkeit zwischen der Funktion des Moleküls PK in Abb. 3 und der Funktion des Halbleiter-Korns in Abb. 4 ist aber evident. Bezeichnenderweise ist in einigen Publikationen von „sogenannten Photo-Katalysatoren oder -Sensibilisatoren“ die Rede [7, 8]. Will man unter Katalysator ein

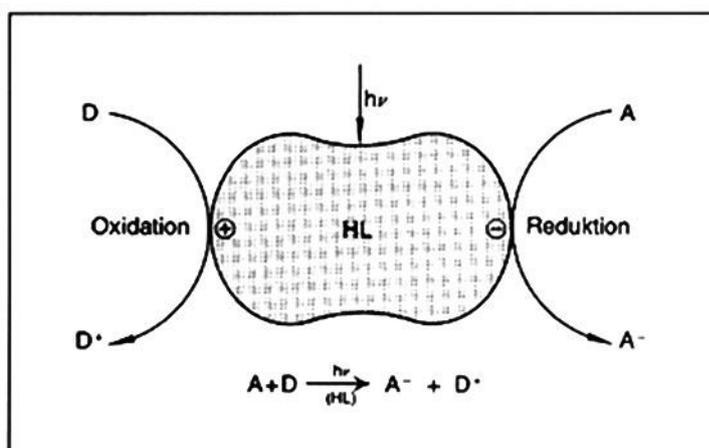


Abb. 4: Modell der photokatalytischen Wirkung eines Halbleiter-Korns HL bei einer Photoredoxreaktion in heterogener Phase

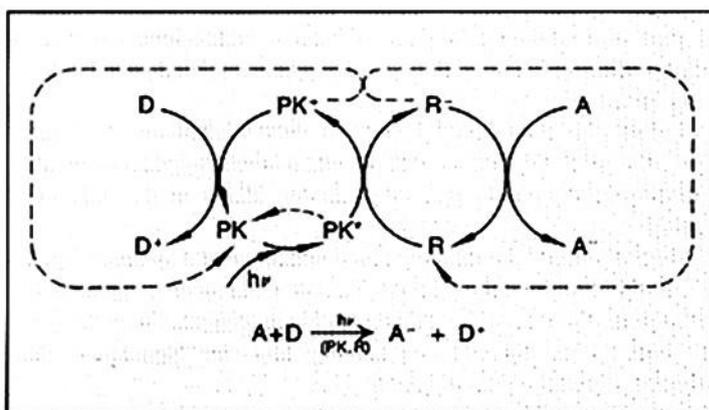


Abb. 5: Modell der photokatalytischen Wirkung eines Systems bestehend aus dem Photosensibilisator PK und dem Elektronenrelais R /R•. (Die gestrichelten Linien stellen Nebenreaktionen dar, die nicht zum Antrieb der Photoreaktion beitragen.)

Stoffsystem verstehen, das eine Reaktion beschleunigt und aus ihr wieder in der ursprünglichen Form hervorgeht, d. h. in der Form, in der es erneut in der gleichen Weise auf die Reaktion einwirken kann, so ist dieses „in-einen-Topf-werfen“ der Photokatalysatoren und Photosensibilisatoren gar nicht so verkehrt. Entsprechend der sich nunmehr durchsetzenden Terminologie bezeichnen wir wie bei den Reaktionen in Abb. 3 und Abb. 4 die Komponenten PK und HL als Photokatalysatoren.

Das in Abb. 3 erläuterte Reaktionsmodell der homogenen

Photokatalyse muß noch etwas erweitert werden, bevor praktische Beispiele besprochen werden. Durch Photokatalysatoren getriebene Reaktionen sind in Wirklichkeit wesentlich komplexer in ihrem Ablauf. Zum einen kann bei dem in Abb. 3 beschriebenen Prozeß die Desaktivierung $PK^* \rightarrow PK$ viel schneller verlaufen als der Elektronentransfer von PK^* zu A.

Zum zweiten steht der Elektronentransfer von PK^* nach A in Konkurrenz zur Rückreaktion. In beiden Fällen verläuft keine durch Lichteinstrahlung induzierte Reaktion. Deshalb ist es notwendig, ein Redoxpaar R^-/R einzusetzen, dessen oxidierte Form einen sehr raschen und irreversiblen Elektronentransfer mit PK^* eingeht und dessen reduzierte Form R^- dann zwar langsamer, aber effizient A zu A^- reduziert (Abb. 5). Dieses Redoxsystem R^-/R durchläuft ebenso wie das Photosensibilisatorsystem PK/PK^* Zyklen. Es wird als *Schalter* oder *Elektronenrelais* [9], als *Redoxmediator* [10] oder als *Redoxkatalysator* [7, 8] bezeichnet. Ist man an der

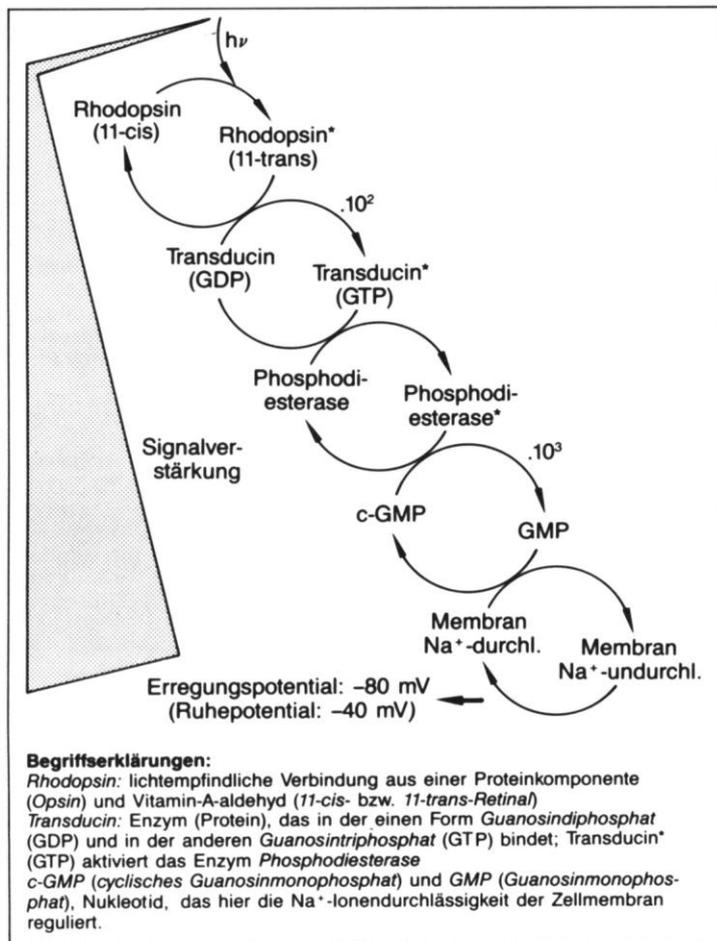


Abb. 6: „Sehkaskade“: Die photochemische Anregung des 11-cis-Rhodopsins führt über mehrere Zyklen zur Hyperpolarisation der Membran einer Stäbchenzelle von 40 mV auf ca. 80 mV (Erregungspotential). Dadurch, daß ein 11-trans-Retinal-Molekül ca. 100 Transducin-Moleküle aktiviert und ein Phosphodiesterase-Molekül ca. 1000 Moleküle c-GMP, wird die Absorption eines Photons um den Faktor 10^5 verstärkt. Das ist nur möglich, weil die Zyklen der Sehkaskade stofflich und energetisch auch mit anderen biochemischen Zyklen gekoppelt sind. (Zeichnung zusammengestellt nach [11])

Erzeugung einer reduzierten chemischen Spezies interessiert, z. B. der Wasserstoffherzeugung aus Wasser, so setzt man vorzugsweise einen „Opfer-Donor“ (sacrificial donor) ein. Er wird irreversibel oxidiert und sorgt damit für eine effiziente Schließung des vom System $PK/PK^*/PK^+$ durchlaufenen Zyklus (Abb. 5).

Wenn wir zur Begriffsdefinition „Photokatalysator“ zurückkehren, bietet es sich nun an, bei dem in Abb. 5 dargestellten Prozeß das gesamte, aus Photosensibilisator und Redoxmediator (Elektronenrelais) zusammengesetzte System als Photokatalysator zu bezeichnen. Allerdings gibt es photochemisch induzierte Prozesse, bei denen an die „Lichtantenne“ (Photosensibilisatorzyklus) eine Vielzahl weiterer Zyklen gekoppelt ist. Die in Abb. 6 dargestellte „Sehkaskade“ zeigt, welche Zyklen bei der Entstehung des Erregungspotentials in den Stäbchenzellen von der Netzhaut des Auges durchlaufen werden [11]. Fällt ein einziger dieser Zyklen aus, so bleibt der Endeffekt (Erregungspotential) aus. Es ist faszinierend, zu welcher Perfektion die biologische Evolution es auch hier gebracht hat. Wie stümperhaft wirken dagegen unsere künstlichen photokatalytischen Systeme! Wie weit wollen wir aber nun den Begriff Photokatalysator ausweiten? Beim wievielten Zyklus soll der Photokatalysator aufhören? Diese Frage lassen wir unbeantwortet. Wir verweisen darauf, daß man beim heutigen Stand der Begriffsbildung getrost von Photokatalysatoren sprechen kann, wenn Stoffsysteme gemeint sind, die eine photochemisch induzierte Reaktion beschleunigen oder erst möglich machen. Damit passen wir uns dem geläufigen Sprachgebrauch an, wenngleich einige Autoren fordern, man müsse bei solchen Systemen von „lichtabsorbierenden Katalysatoren“ (light absorbing catalysts) sprechen und nicht von „Photokatalysatoren“ [12].

Das bisher gewonnene Bild über die Photokatalyse wollen wir in aller Kürze auch am Beispiel der Photosynthese konkretisieren (Abb. 7): Bei der Lichtreaktion sind zwei „Lichtantennen“, die Photosysteme P 700 und P 680 wirksam; außerdem mehrere Elektronenrelais und chemische Relais (hier werden Atome oder Atomgruppen übertragen). Durch die bei der Lichtabsorption im Photosystem 2 entstandenen Löcher wird Wasser photolytisiert. Der Sauerstoff wird freigesetzt, der Wasserstoff wird „hochgepumpt“ und gelangt schließlich ins NADPH. Der Redoxprozeß, bei dem $NADP^+$ zu NADPH reduziert wird, hat ein Redoxpotential, bei dem erst die angeregten Elektronen aus dem Photosystem 1 (dieses ist, wie Abb. 7 zeigt, mit dem Photosystem 2 gekoppelt) wirksam werden können.

Um den anfangs im Wasser gebundenen Wasserstoff ins energiereiche NADPH „hochzupumpen“, wird bei der Photosynthese Lichtenergie verwendet. Alle Redoxmediatoren (Elektronenrelais) und chemische Relais können zu den in Abb. 7 dargestellten drei Systemen R_1 , R_2 und R_3 zusammengefaßt werden. Während R_1 und R_3 bei der Wasseroxidation bzw. bei der Reduktion von $NADP^+$ beteiligt sind, stellt R_2 das Bindeglied zwischen den beiden Photosystemen dar: da bei dieser Kopplung etwas Energie verfügbar wird, nutzt die Photosynthese treibende Pflanze dies, um ATP, „biologische Energiewährung“, zu synthetisieren. Als Output der Lichtreaktion treten also auf: Sauerstoff (wird an die Umgebung abgegeben), NADPH und ATP. Die letzten beiden Substanzen nehmen an der endergonischen Umsetzung von Kohlenstoffdioxid und Wasser zu Kohlenhydraten in der Dunkelreaktion teil und kehren als $NADP^+$ und ADP in die Lichtreaktion zurück. Auf die Photonen-Elektronen und Atombilanz bei der Photosynthese gehen wir hier nicht ein (vgl. dazu Lehrbücher der Biochemie). Es ist je nach Fall zweckmäßig, Photokatalysatoren nach einem der folgenden drei Kriterien einzuteilen: i) danach, ob die Katalyse in homogener oder heterogener Phase verläuft (Abb. 3–5); ii) danach, ob der Photokatalysator aus einem

oder aus mehreren gekoppelten Zyklen besteht (einfache Photosensibilisatoren und gekoppelte photokatalytische Systeme wie bei der Sehkaskade und der Photosynthese); iii) danach, ob die Katalyse nur einen Energietransfer oder Ladungstransfer beinhaltet. Im folgenden beschreiben wir die wichtigsten Typen künstlicher photokatalytischer Systeme.

— die chemischen Nebenreaktionen (z. B. Dissoziation in Radikale oder Wasserstoffabstraktion aus dem Lösungsmittel) des angeregten Sensibilisators müssen mit möglichst geringer Geschwindigkeit und Ausbeute verlaufen;
— er muß ungiftig, billig und umweltschonend sein.

In photochemischen Standardwerken, z. B. [15–17], sind die Parameter der als Photosensibilisatoren verwendeten Substanzen tabelliert. Tab. 1 enthält Daten für einige der am häufigsten eingesetzten Photosensibilisatoren. Neben Ketonen, kondensierten Aromaten und Farbstoffen (Tab. 1) werden

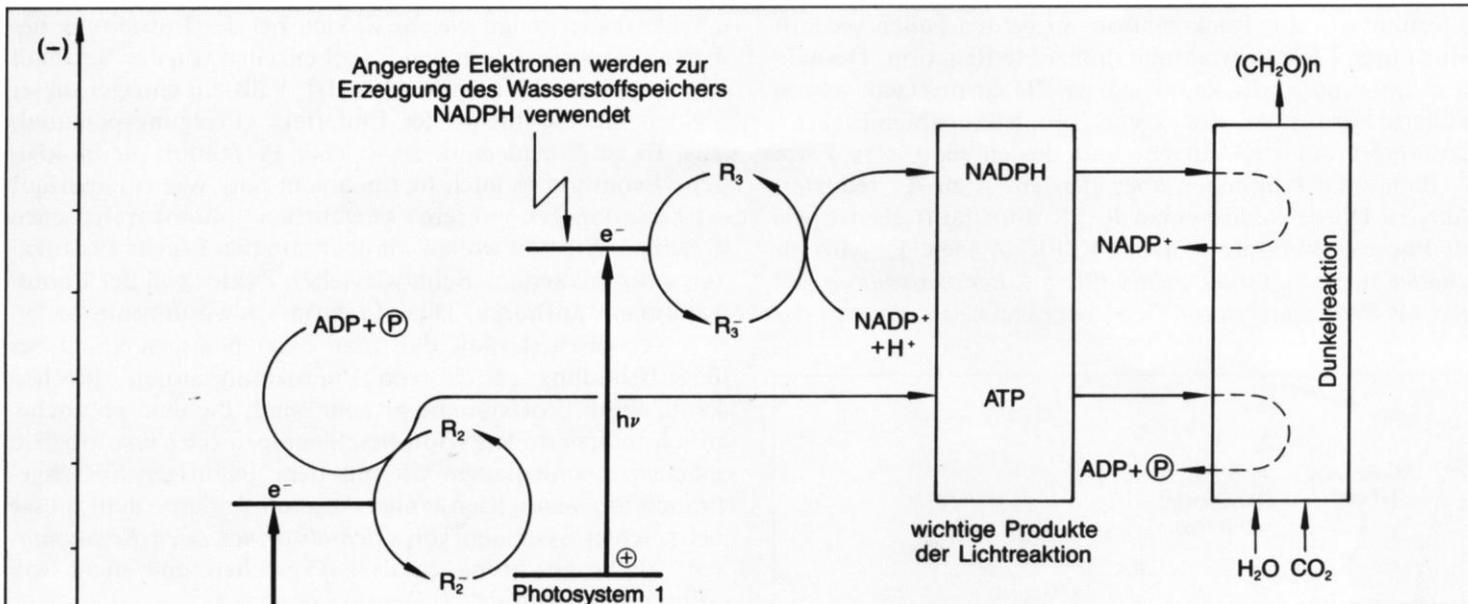
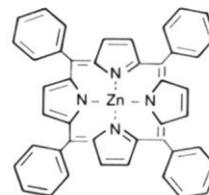


Abb. 7: Vereinfachter Mechanismus der Photosynthese: Positive Löcher und angeregte Elektronen in den beiden Photosystemen (P 680 und P 700) sind Ausgangspunkte der Redoxprozesse bei der Lichtreaktion; die sehr komplizierten und noch nicht endgültig aufgeklärten Systeme der Redoxmediatoren (Elektronenrelais) sind hier vereinfacht durch R_1 , R_2 und R_3 angegeben

Tab. 1: Parameter einiger Triplett-Photosensibilisatoren (Ketone, kondensierte Aromaten, Farbstoffe, Organometallkomplexe)

Photosensibilisator	Triplettenergie in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Triplettlebensdauer in s	Ausbeute für den ISC-Übergang $1\text{PK}^* \rightarrow 3\text{PK}^*$	Phosphoreszenzquantenausbeute für den Übergang $3\text{PK}^* \rightarrow 1\text{PK}$
Aceton	342	$6 \cdot 10^{-1}$	0,9	0,4
Acetophenon	310	$4 \cdot 10^{-3}$	1	0,6
Benzophenon	290	$6 \cdot 10^{-3}$	1	0,74
Anthracen	179	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,75	
Phenanthren	260	3,4	0,82	0,1
Eosin	178	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,8	
Methylenblau	146	$6 \cdot 10^{-5}$	0,52	
Chlorophyll a	158	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,9	0,5
Tetraphenylporphinzink ¹⁾	153	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,9	0,37
$[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+2)}$	204	$1 \cdot 10^{-6}$	0,85	0,49

¹⁾ Die Formel des Tetraphenylporphinzink zeigt die strukturelle Ähnlichkeit zu den natürlich vorkommenden Porphinderivaten des Chlorophylls:



²⁾ Formel des $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -Ions siehe bei Abb. 9

2 Wirkungsweise und Anwendungen photokatalytischer Systeme

2.1 Photosensibilisatoren in homogener Phase mit Triplett-Triplett-Energietransfer

Molekulare Photosensibilisatoren wirken in homogener Phase als Energieüberträger an die Edukt-Moleküle (Abb. 3, 5). Von Bedeutung für die photochemischen Reaktionen sind dabei vor allem die Energietransfer-Prozesse zwischen angeregten Triplett-Zuständen der Photosensibilisator-Teilchen und Edukt-Teilchen, weil Triplett-Zustände bekanntlich eine viel längere Lebensdauer als Singulett-Zustände haben [13, 14]. In der Regel verläuft eine sensibilisierte photochemische Reaktion $A \rightarrow B$ nach der in Abb. 5 und 8 angegebenen Schrittfolge. Ein guter Photosensibilisator PK muß folgende Bedingungen erfüllen:

- er muß im Spektralbereich des verfügbaren Lichts absorbieren, jedoch nicht im spektralen Bereich des Edukts A oder anderer in der Lösung vorliegender Verbindungen, weil sonst diese als Filter für die Strahlung wirken;
- er muß eine um mindestens $20 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ höhere Triplett-Energie haben als das Edukt, weil es sonst zu keinem effektiven Energietransfer kommen kann;
- die Spinumkehr im angeregten Zustand (inter-system-crossing) muß mit einer hohen Ausbeute φ_{ISC} verlaufen;
- die Lebensdauer im Triplett-Zustand ($^3\text{PK}^*$) muß möglichst groß sein;
- die Quantenausbeute bei der Desaktivierung durch Phosphoreszenz ($^3\text{PK}^* \rightarrow ^1\text{PK}$) muß möglichst gering sein;

in zunehmendem Maße auch Komplexverbindungen von Übergangsmetallen und Halbleiter als Photosensibilisatoren erforscht. Deren Wirkungsmechanismus ist aber etwas komplexer, d. h. er beschränkt sich nicht nur auf einen Energietransfer. Aus diesem Grunde werden sie hier getrennt beschrieben.

2.2 Gekoppelte photokatalytische Systeme mit Energie- und Elektronentransfer

Der prinzipielle Aufbau und die Zusammensetzung von Systemen dieser Art wurde bereits im Zusammenhang mit Abb. 5 beschrieben. Deshalb sei hier auf ein konkretes Beispiel eingegangen, das sich auf den wohl meist erforschten photokatalytischen Prozeß, die Wasserphotolyse, bezieht. Die Gewinnung von Wasserstoff aus Wasser hat überragende Zukunftsperspektiven für die Energie- und Rohstoffversorgung. Wasserstoff hat die

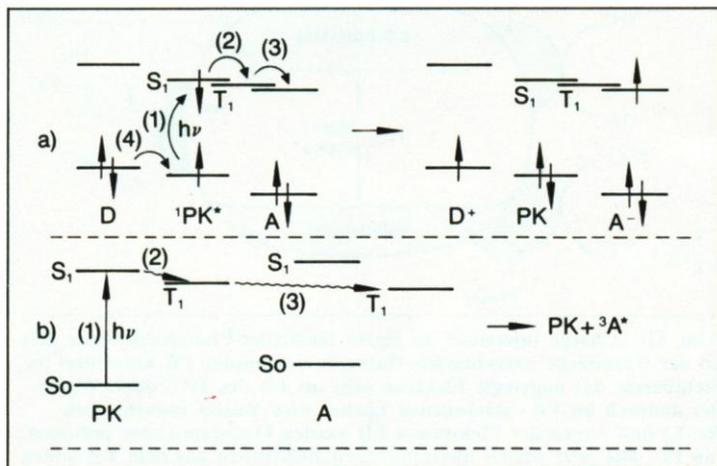
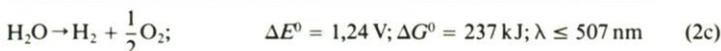
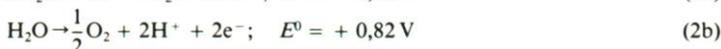
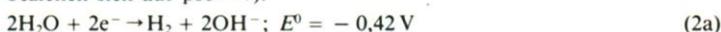


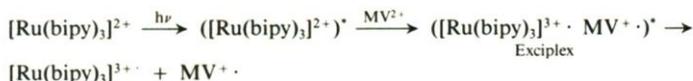
Abb. 8: Schematische Darstellung von durch Photokatalysatoren induzierten Reaktionen: a: Ladungstransfer — die krummen Pfeile geben die Elektronenübergänge an; b: Energietransfer (Photosensibilisation) — die Pfeile geben die Energieübergänge zwischen Elektronenzuständen an

höchste Energiespeicherdichte (30 kWh/kg; zum Vergleich: Benzin 11,8 kWh/kg, Steinkohle 8,3 kWh/kg, Bleiakku 0,04 kWh/kg) chemischer Energieträger. Bei seiner Verbrennung (Gewinnung von Wärme) oder Nutzung in Brennstoffzellen (Gewinnung von elektrischer Energie) wird wieder Wasser frei, so daß der Wasserzersetzung im Rahmen regenerativer Energiequellen zentrale Bedeutung zukommt (Wasserstofftechnologie). Die folgenden Reaktionsschemata 2a bis 2c geben thermodynamische Daten der Teilreaktionen und der Gesamtreaktion der Wasserspaltung wieder (die Werte beziehen sich auf pH = 7):



Die Wasserzersetzung ist ein endergonischer Prozeß und kann thermisch, elektrolytisch (hierbei könnte die Wasserelektrolyse mit dem in photovoltaischen Zellen gewonnenen Strom zukunftsfruchtig werden) oder eben auch photolytisch durchgeführt werden. Wie die oben angegebene Wellenlänge zeigt, kann für die Wasserphotolyse theoretisch auch sichtbares Licht (1,2 eV/Photon bis 3,2 eV/Photon) ausreichen. Die Natur hat hierzu durch die Photosynthese, wie bereits erwähnt, ein hochwirksames, aber auch sehr komplexes photokatalytisches System entwickelt. Aber auch hier liegen die erreichbaren Wirkungsgrade mit 0,1–1 % niedrig [18] (d. h. niedriger als bei den bereits heute in der Praxis verwendeten Silicium-Photovoltaizellen mit Wirkungsgraden von ca. 10 %). Ein bisher schlecht reproduzierbar arbeitendes System zur Wasserphotolyse arbeitet mit den in Abb. 9a aufgeführten Komponenten (Wirkungsgrad 10⁻⁴ %) [19]. Das System besteht aus dem Photokatalysator PK Tris(bipyridin)ruthenium(II)-Ionen [Ru(bipy)₃]²⁺, dem Redoxmediator (Elektronenrelais) R Methylviologen MV²⁺, dem Katalysator kolloidales Platin (wirksam bei der Wasserstoffbildung) und dem Katalysator Ruthenium(IV)-oxid, wirksam bei der Sauerstoffbildung. Effizienter arbeitet ein Katalysatorsystem, bei dem auf der Oxidationsseite ein schon erwähnter, irreversibel verbrauchter Opferdonor wie Triethanolamin oder Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) eingesetzt wird [5, 20, 21] (Abb. 9b). Es werden Quantenausbeuten (umgesetzte Moleküle pro absorbierte Lichtquanten) bis zu 20 % angegeben. Sehr effektive Photokatalysatoren sind auch die Systeme, die synthetische Tetraphenylporphine (Tab. 1), dem Chlorophyll strukturell verwandte Verbindungen, enthalten [16, 17, 22].

Die Schlüsselrolle kommt bei allen Systemen dem als Lichtantenne fungierenden Photokatalysator, z. B. dem Ruthenium-Komplex zu. Er absorbiert unter Beteiligung der π-Orbitale aus den Liganden und der d-Orbitale des Zentralions mit großer Intensität ($\epsilon > 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) im sichtbaren Bereich bei 452 nm. Zwischen dem angeregten Ruthenium-Komplex-Ion und dem Methylviologen-Ion kommt es durch Ladungstransfer zu einem sogenannten „charge-transfer-complex“. Komplexe, die nur im angeregten Zustand existieren können, werden allgemein *Exciplexe* (*excited complex*) genannt. In unserem Fall ist der Exciplex ein charge-transfer-complex und zerfällt bei der Desaktivierung in ein Ionenpaar:



Die Rückbildung des absorptionsfähigen Ruthenium(II)-Komplexes verläuft auf Kosten des Opfer-Donors, während die Rückbildung des MV²⁺ die gewünschte Wasserreduktion zu Wasserstoff beinhaltet (Abb. 9b). Die Zahl der Katalyse-Zyklen, zu denen solche Systeme fähig sind, ist ausschlaggebend für ihre praktische Verwendbarkeit. Eine hohe Zyklen-Zahl (z. Zt. ist sie noch nicht erreicht) setzt die chemische und photochemische

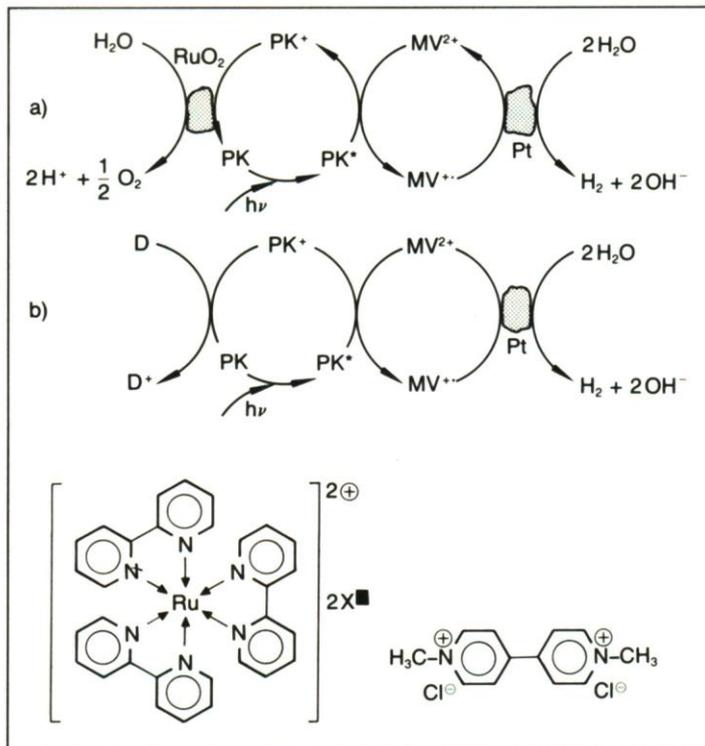
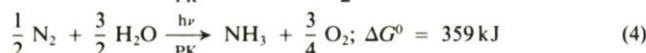
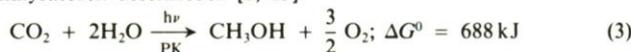


Abb. 9a): Photokatalytisches System zur totalen Wasserphotolyse (Wirkungsgrad ca. 10⁻⁴ %); b): Photokatalysator-System mit Opferdonor zur Wasserstoffherzeugung (Wirkungsgrad bis 20 %)

Stabilität aller Komponenten voraus, d. h. neben den angegebenen Reaktionen sollen möglichst keine weiteren Reaktionen ablaufen. Weitere Systeme dieser Art sind in der Literatur beschrieben [3, 5, 7, 8].

Neben der Wasserphotolyse werden auch — allerdings technisch ebenfalls noch nicht realisierbare — Prozesse zur Reduktion von Kohlenstoffdioxid (z. B. zu Methanol) und von Stickstoff (z. B. zu Ammoniak) mit Hilfe von Photokatalysatoren beschrieben [8, 23]:



Eine Anwendung der Porphine als Photokatalysatoren hat sich bei der photodynamischen Krebstherapie ergeben [24]. Nach intravenöser Injektion von Porphinen reichern sich diese selektiv im Tumorgewebe an. Behandlung mit sichtbarem Laserlicht im Absorptionsbereich der Porphine führt durch Photoreaktionen zur Zerstörung des Tumorgewebes.

2.3 Halbleiter als Photokatalysatoren

Die bereits angesprochene photokatalytische Wirkung kolloidaler Halbleiter (Abb. 4) beruht auf der Elektron/Loch-Paarbildung durch Anhebung von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband. Entscheidend für die Breite der Bandlücke zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband ist die Zusammensetzung des Halbleiters (Tab. 2). Aber auch die Geometrie des Gitters und die Korngröße beeinflussen die Breite der Bandlücke (Tab. 2). Je kleiner die Körner sind, desto mehr rücken die Bänder auseinander. Man spricht von einem „size quantisation effect“ [25].

Für die photokatalytische Tätigkeit bei Redoxreaktionen kommt es auf das Profil der „Bandkanten“ quer durch das Halbleiter-Korn an; es ist bei n-Halbleitern grundverschieden zu p-Halbleitern (Abb. 10). Während sich bei einem n-Halbleiter-Korn die Bandkanten an der Grenzoberfläche des Kornes nach oben gekrümmt darstellen, ist dies bei einem p-Halbleiter genau umgekehrt. Das hat zur Folge, daß ein in einem n-Halbleiter durch Lichtabsorption erzeugtes Elektron sich ins Korninnere bewegt, bei einem p-Halbleiter an den Kornrand. Ein n-Halbleiter-Korn sollte demnach vorzugsweise ein Elektronenakzeptor (Vernichtung der Löcher durch Elektroneneinfang vom Reduktor aus der Lösung), ein p-Halbleiter vorzugsweise

ein Elektronendonator (Elektronenabgabe aus dem Leitungsband an den Oxidator aus der Lösung) sein. Bedingung für die katalytische Tätigkeit eines Halbleiters bei einem Paar von Redoxprozessen, wie sie z. B. bei der Photolyse von Wasser notwendig sind, ist, daß die Redoxpotentiale der beiden Redoxprozesse in die Bandlücke des Halbleiters „hineinpassen“ (Abb. 10). Die Wasserphotolyse an TiO₂ (Anatas erweist sich stets als die katalytisch wirksamste Modifikation des TiO₂ [3]), läßt sich durch folgende Teilreaktionen formulieren (Reaktionsschemata 4):



Tab. 2: Die Bandlücken-Breite bei Halbleitern hängt von der Zusammensetzung, der Geometrie und der Größe der Halbleiter-Körner ab (nach [2] und [3] zusammengestellt)

Halbleiter (ggf. Modifikation oder Teilchendurchmesser in nm)	Bandlücke in eV
Kupfer(I)-chlorid CuCl	3,31
Zinkoxid ZnO	3,2
Vanadium(V)-oxid V ₂ O ₅	2,7
Cadmiumphosphid Cd ₃ P ₂	0,5
Anatas TiO ₂	3,2
Rutil TiO ₂	3,0
Cadmiumsulfid CdS (d = 505 nm)	2,46
Cadmiumsulfid CdS (d = 480 nm)	2,58
Cadmiumsulfid CdS (d = 460 nm)	2,69
Cadmiumsulfid CdS (d = 440 nm)	2,82

tern (Abb. 12). Die eine Hälfte ist z. B. aus Titan(IV)-oxid mit großer Bandlücke, die andere aus Cadmiumsulfid mit schmaler Bandlücke und einem höher gelegenen Leitungsband als das des Titan(IV)-oxids. In der Cadmiumsulfid-Hälfte wird relativ langwelliges, sichtbares Licht absorbiert. Die Fluoreszenz im Cadmiumsulfid wird dadurch gelöscht, daß die LB-Elektronen aus dem Cadmiumsulfid sofort in das etwas tiefer gelegene LB des Titan(IV)-oxids überwechseln. Die Löcher dagegen bleiben im Cadmiumsulfid. Durch diese Sandwich-Kombination erreicht man also mehrere

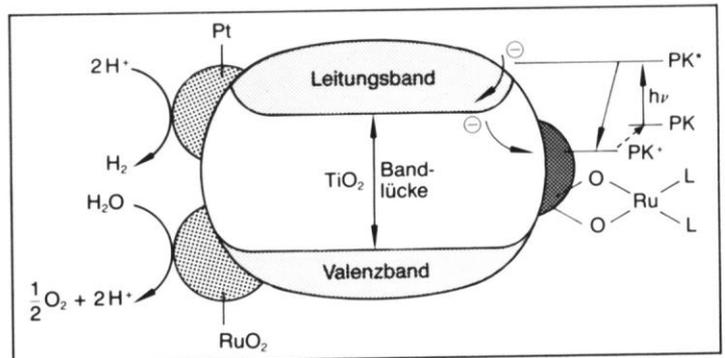
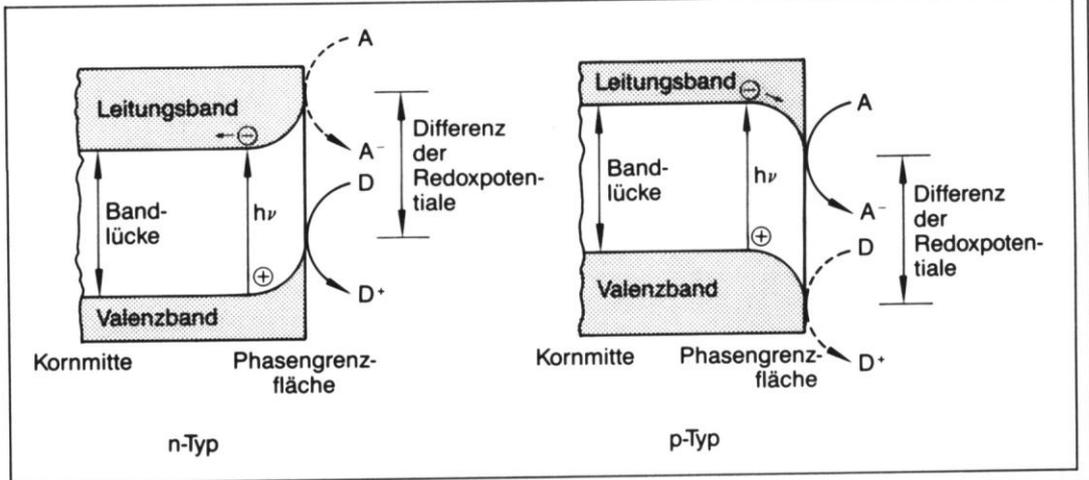


Abb. 11: „Charge Injection“ an einem Halbleiter-Photokatalysator. Der an der Oberfläche aufgebrachte Ruthenium-Komplex PK absorbiert im Sichtbaren; das angeregte Elektron geht ins LB des TiO₂ über. Wegen der dadurch im VB entstandenen Löcher wird Wasser reduziert (an RuO₂) und wegen der Elektronen LB werden Oxonium-Ionen reduziert (an Pt). Die jetzt wieder überschüssigen Elektronen aus dem VB bilden mit PK⁺ den Sensibilisator PK zurück. (Auf den Ausgleich der Elektronenbilanzen in der Zeichnung wurde verzichtet.)

Abb. 10: Krümmung der Bandkanten-Profile bei einem Halbleiter-Korn. Beim n-Typ wirkt die Oxidation D → D⁺ treibend (Elektronenübergang aus D ins Loch im Valenzband); beim p-Typ wird die Redoxreaktion durch die Reduktion A → A⁻ angetrieben (das angeregte Elektron aus dem Valenzband geht zu A über)



Trotz der oben getroffenen Feststellung über die Krümmung der Bandkanten, wegen der energetischen Nähe der Redoxpotentiale von H₂/2H⁺ und O₂/H₂O mit den Rändern der Bandkanten (vgl. Abb. 10), läuft die Reaktion (4b) viel schneller ab als die Reaktion (4c). Die Lochvernichtung durch (4c) verläuft gegenüber der Rückreaktion von (4a) so langsam, daß die katalytische Wirkung von reinem Anatas insgesamt niedrig ist.

Durch partielle Belegung der TiO₂-Körner mit Platin und mit Ruthenium(IV)-oxid werden die Elektronentransferprozesse (4b) und (4c) erheblich beschleunigt, weil u. a. durch diese Belegung die Profile der Bandkanten an den Rändern der TiO₂-Körner zugunsten der beiden Redoxprozesse verbogen werden (die Verminderung von Polarisierungseffekten spielt sicher auch eine Rolle).

Um das Absorptionsspektrum des nur im UV absorbierenden TiO₂ ins Sichtbare zu verschieben, wird das chemische „make-up“ der Halbleiter-Körner noch weiter ergänzt. Über Sauerstoffbrücken werden Tris(bipyridin)ruthenium(II)-Komplexe an einen kleinen Teil der Kornoberfläche gebunden. Diese Komplexe absorbieren sichtbares Licht und „impfen“ die angeregten Elektronen ins Leitungsband des Halbleiters ein (Abb. 11). Man spricht von einer „charge injection“ mittels Photosensibilisatoren [26]. Mit einem derartig dreifach belegten Anatas-Katalysator (Abb. 11) konnte über 2 Wochen lang Wasser mit sichtbarem Licht photolytisiert werden [26]. Während der Wasserstoff als Gas entweicht, bleibt der größte Teil des Sauerstoffs an der TiO₂-Oberfläche gebunden, entweder als adsorbiertes Wasserstoffperoxid oder in Form von peroxidischen Gruppen mit den Oberflächen-Sauerstoff-Atomen. Das hat eine Alterung des Katalysators zufolge; er kann aber durch mehrstündiges Erhitzen auf 200°C bis 300°C in einer Stickstoff-Atmosphäre reaktiviert werden.

Unter den jüngsten Entwicklungen auf dem Gebiet der Halbleiter-Photokatalysatoren erscheint als besonders bestehend die Technik der „Sandwich-Kolloide“. Die „Körner“ [25, 27] dieser Kolloide bestehen aus zwei Halblei-

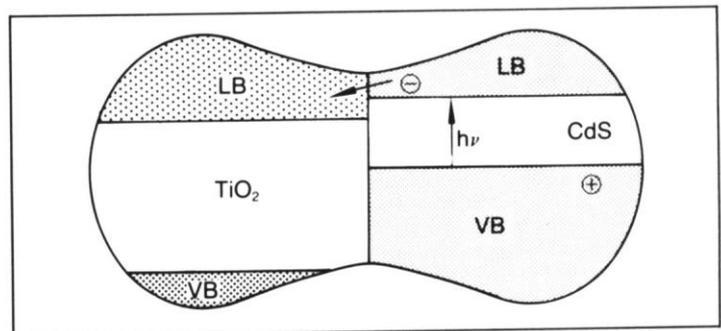


Abb. 12: „Sandwich Kolloid“-Korn aus Titan(IV)-oxid und Cadmiumsulfid. CdS absorbiert sichtbares Licht; die Elektronen werden ins LB des TiO₂ eingepflegt; im VB des CdS verbleiben die Löcher. (Die Krümmung der Bandkanten an den Phasengrenzen wurde vernachlässigt.)

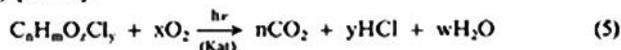
erwünschte Effekte zugleich: i) Absorption im Sichtbaren, ii) Verlangsamung der Elektron/Loch-Paarvernichtung durch Fluoreszenz, iii) Ladungstrennung im Halbleiter-Korn. Es bliebe nur noch die geeignete Belegung der Sandwich-Hälften mit geeigneten Redoxkatalysatoren (Platin, Ruthenium(IV)-oxid) und man hätte vielleicht einen sehr leistungsfähigen Wasserphotolyse-Katalysator. Daß die Reproduzierbarkeit bei der Präparation solcher Katalysatoren sehr schwierig herzustellen ist, braucht nicht betont zu werden. Die Forschungen auf diesem Gebiet sind aber in vollem Gange und erstrecken sich auch auf die Verwendbarkeit neuer Halbleitermaterialien wie Galliumarsenid GaAs, Indiumphosphid InP u. a. [28].

2.4 Anwendungen photokatalytischer Prozesse bei der Reinigung von Gewässern und bei der Rückgewinnung von Edelmetallen

Das Interesse an der Wasserphotolyse (vgl. 2.2, 2.3) ist die treibende Kraft bei der Erforschung der Photokatalyse. Photosensibilisation (Photokatalyse) spielt nicht nur bei Synthesen im Labor und in der Industrie [1, 15, 29] sondern auch bei der Bildung des umweltgefährlichen Photosmogs in der Atmosphäre [1, 30] eine wichtige Rolle. Zu letzterem findet man ausführliches und didaktisch hervorragend aufgearbeitetes Material in einer Folienserie des Fonds der Chemischen Industrie [30].

Photokatalysatoren können auch gezielt zur Verbesserung ökologischer Faktoren eingesetzt werden, z. B. zur Reinigung von organisch verschmutzten Gewässern. Bei der UV-Bestrahlung dieser Gewässer in Gegenwart von Sauerstoff, Ozon oder Wasserstoffperoxid findet der Abbau der organischen Stoffe bis zu Kohlenstoffdioxid und Wasser statt [31]. Das Verfahren ist gesünder und umweltfreundlicher als die Chlorierung.

Der größte Vorteil der photokatalytischen Gewässerreinigung besteht aber darin, daß auch alle halogenierten organischen Verbindungen, von den einfachen Chlormethanen bis zu den hartnäckigen Insektiziden wie DDT und den Dioxinen wie das Seveso-Gift TCDD abgebaut werden (Reaktionsschema 5) [32-34].



Das verschmutzte Wasser, das auch Spuren halogener Verbindungen enthält, wird in möglichst dünnem Film über einen Photokatalysator geleitet und gleichzeitig bestrahlt (Abb. 13). Bei den meisten Laboruntersuchungen wurde bisher mit Titan(IV)-oxid-Katalysatoren gearbeitet.

Ebenfalls mit Photokatalysatoren aus Titan(IV)-oxid lassen sich auch Edelmetalle wie Platin, Gold, Palladium, Rhodium und Silber aus sehr verdünnten und schmutzigen Lösungen wiedergewinnen. Die Ionen dieser Metalle werden an der Titan(IV)-oxid-Oberfläche photokatalytisch reduziert. An der Titan(IV)-oxid-Oberfläche bilden sich feine Metalldepositionen, die dann mit Königswasser wieder abgelöst werden können. Das Titan(IV)-oxid erleidet dabei keine Zerstörung [34]. Durch die Veränderung des pH-Wertes der Lösung und des Sauerstoff-Anteils in der Lösung wäh-

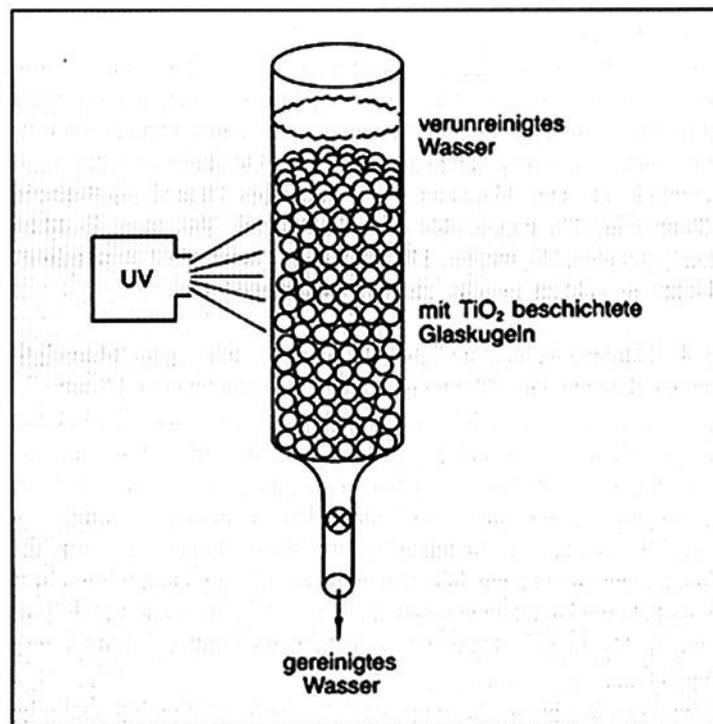


Abb. 13: Photokatalytische Reinigung von organisch verschmutzten Gewässern. (Insbesondere die in Spuren enthaltenen halogenierten Verbindungen werden wirksam abgebaut.)

rend der Photoreduktion können die genannten Metalle selektiv zurückgewonnen werden.

3 Schulversuche

„Ein hübsches Experiment ist an sich oft wertvoller als zwanzig in der Gedankenretorte entwickelte Formeln.“

Albert Einstein

Außer bei einigen einfachen säure- oder basekatalysierten Reaktionen (z. B. Veresterung und Esterhydrolyse) bringt im Chemieunterricht wohl kaum jemand den exakten experimentellen Nachweis, daß der Katalysator in einer Reaktion nicht verbraucht wird. Man beschränkt sich i.d.R. auf die Demonstration, daß die Reaktion mit Katalysator schneller oder überhaupt erst verläuft. Dies trifft auch auf folgende Beispiele zu.

3.1 Aceton als Photosensibilisator in homogener Phase

Die in einer anderen Arbeit beschriebenen photochemischen Isomerisierungen von Fumarsäure und Maleinsäure [13] bieten ein einfaches Beispiel, an dem mittels pH- und/oder Leitfähigkeitsmessung der beschleunigende Effekt von Aceton bei einer photochemischen Reaktion nachgewiesen werden kann.

Bei der Bestrahlung einer verdünnten Fumarsäure-Lösung stellt sich das photostationäre Gleichgewicht Fumarsäure \rightleftharpoons Maleinsäure in einer 3 mal kürzeren Zeit ein, wenn statt in Wasser in einem Wasser/Aceton-Gemisch (9 Vol. : 1 Vol.) bestrahlt wird (Abb. 14). Zur genauen Arbeitsvorschrift dieses Versuches siehe [13].

3.2 Methyleneblau als Photokatalysator einer Redoxreaktion in Lösung

Der Thioninfarbstoff Methyleneblau MB wird bei der Bestrahlung mit UV-Licht¹⁾ durch Eisen(II)-Ionen zu seiner Leukoform MBH₂ reduziert. Durch Einblasen von Luft

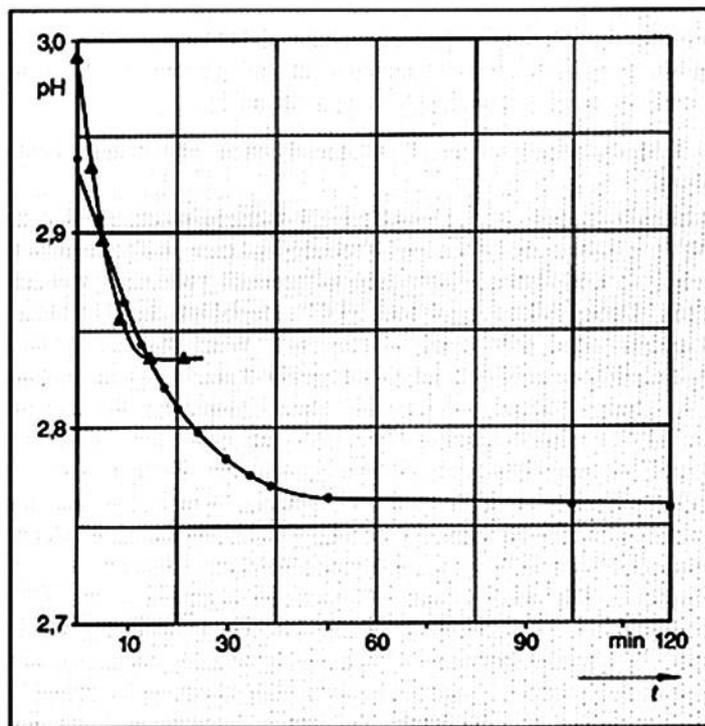


Abb. 14: pH-Änderung bei der Bestrahlung von Fumarsäure-Lösung, $c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ in Wasser (●) und in einem Wasser-Aceton-Gemisch 9:1 (▲) (Volumenanteile) im SCS-Tauchlampenreaktor [13]

oder von Sauerstoff in die Lösung der Leukoform wird diese wieder zu der blauen chinoiden Form des Methyleneblaus oxidiert [6]. Da Methyleneblau den Zyklus: MB \rightarrow MB* \rightarrow MBH₂ \rightarrow MB durchläuft, kann es als Photosensibilisator und Redoxmediator zugleich betrachtet werden (s. Abb. 15).

¹⁾ Obwohl MB auch im sichtbaren Bereich absorbiert, verläuft die Reaktion bei der Bestrahlung mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe wesentlich schneller als mit dem Licht des OH-Projektors oder einer Glühlampe.

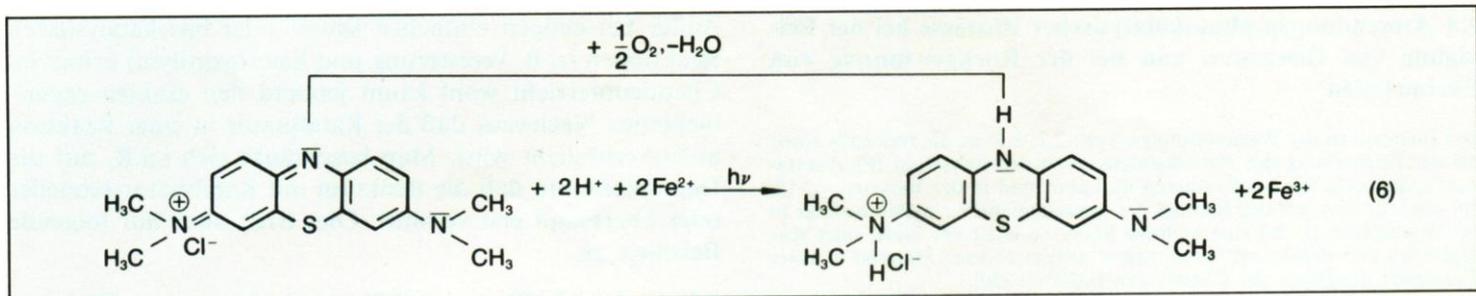


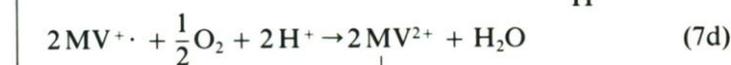
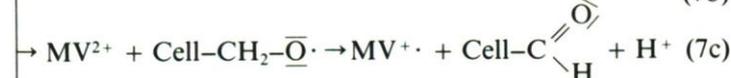
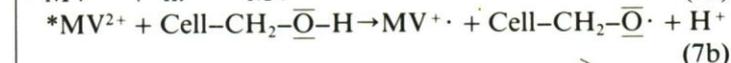
Abb. 15: Reaktionsschema

Arbeitsvorschrift und Beobachtungen [35]

Man stellt eine verdünnte MB-Lösung her, indem man 0,3 g Methylblau ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}\text{Cl} \cdot x \text{H}_2\text{O}$) in 1 l Wasser löst, dann 25 ml dieser Lösung entnimmt und auf 1 l mit Wasser auffüllt; diese Lösung hat dann die Konzentration $c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ (blaue Farbe). Zu dieser Lösung gibt man 1 g Eisen(II)-chlorid ($\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) oder besser 1,4 g Eisen(II)-sulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$); die Konzentration der Eisen(II)-Ionen beträgt dann $c(\text{Fe}^{2+}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. Ein UV-Tauchlampenreaktor (Abb. 16) wird mit dieser Lösung gefüllt. Bei Wasserkühlung und Magnetrührung wird die Lösung ca. 15 Minuten lang bestrahlt. Danach ist die Lösung gelblich grün und bleich, nahezu farblos. In 2 Rggl. werden jeweils 10 ml der unbestrahlten blauen und der bestrahlten bleichen Lösung mit etwas Kaliumthiocyanat-Lösung versetzt. Während man bei der unbestrahlten Lösung keine Farbänderung feststellt, färbt sich die Probe mit der bestrahlten Lösung wegen der darin enthaltenen Eisen(III)-Ionen rötlich. (Falls altes Eisen(II)-chlorid verwendet wurde, sind schon darin Eisen(III)-Ionen enthalten.) Beim Einblasen von Sauerstoff in die gebleichte Lösung färbt diese sich allmählich wieder dunkler.

3.3 Methylviologen als Photokatalysator auf einem Feststoff

Methylviologen (1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridinium-dichlorid, MV^{2+}) kann, wenn es auf Cellulosepapier aufgenommen wird, in der festen Phase photochemisch reduziert werden [36]. Dabei bildet sich aus MV^{2+} (farblos) das tiefblaue Kationradikal $\text{MV}^{\cdot+}$ ($\lambda = 620 \text{ nm}$). Wird dieses Radikal auf Cellulose gebildet, ist es weitgehend stabil gegen Oxidation durch Luftsauerstoff. Die photochemische Reduktion zu $\text{MV}^{\cdot+}$ und langsame Oxidation an der Luft (im Dunkeln!) ist reversibel. Dies ist bemerkenswert, da in Lösungen bereits Spuren von Sauerstoff genügen, um aufgrund der hohen Reaktivität von $\text{MV}^{\cdot+}$ gegenüber diesem eine Akkumulation von $\text{MV}^{\cdot+}$ in sauerstoffhaltiger Lösung zu verhindern. Da MV^{2+} sein Absorptionsmaximum im UV-Bereich hat ($\lambda = 263 \text{ nm}$), ist die Photoreaktion von MV^{2+} mit UV-Licht am effektivsten. Sie gelingt aber auch sehr gut mit dem Licht des Diaprojektors (hoher UV-Anteil). Die den Farbänderungen zugrunde liegenden Reaktionen werden durch die Schemata (7 a-d) beschrieben:



Arbeitsvorschrift und Beobachtungen

Ein Stück Filterpapier wird in schmale Streifen (ca.

1 cm × 3 cm) geschnitten, dann in einer Glasschale mit MV^{2+} -Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/l}$ in Methanol) überschichtet. Die Glasschale wird mit Alufolie luftdicht verschlossen und für eine Stunde stehen gelassen. Anschließend nimmt man die Streifen heraus und trocknet sie über Nacht im Exsiccator über einem Trockenmittel (z. B. konz. Schwefelsäure) und eventuell im Vakuum (das mit einer Wasserstrahlpumpe erzeugt wurde). Danach können die Streifen belichtet werden. Man verwendet hierzu einen Diaprojektor und variiert die Entfernung zur Lichtquelle. Es kann auch der Einfluß der Bestrahlung mit und ohne Lichtfilter auf die Färbung der Papierstreifen untersucht werden. Ebenfalls kann ein Langzeitversuch mit Belichtung durch Sonnenlicht angesetzt werden. Zur Demonstration der Reversibilität der Reaktion werden die belichteten blauen Streifen im Dunkeln an der Luft aufbewahrt.

Modifikationen:

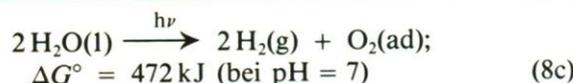
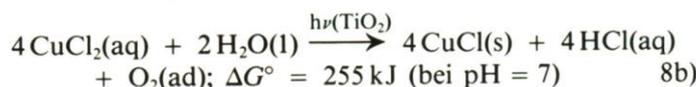
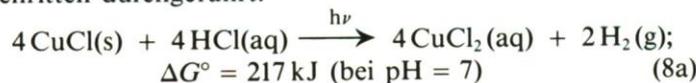
a) Ein größeres Filterpapier wird wie oben beschrieben präpariert und mit einer Schablone aus Aluminiumfolie, in die Buchstaben oder Figuren geschnitten wurden, bestrahlt. Nur die belichteten Stellen färben sich blau.

b) Auf ein Filterpapier werden mit Bleistift ganz dünn Buchstaben geschrieben. Entlang dieser Buchstaben wird das Papier mit Hilfe einer Pipette oder eines kleinen Pinsels mit MV^{2+} -Lösung getränkt und im Dunkeln an der Luft getrocknet. Der Vorgang wird 5mal bis 10mal wiederholt. Dann muß im Exsiccator (Trockenmittel, Vakuum, Dunkelheit) getrocknet werden. Die Bleistiftschrift wird wegradiert. Beim Belichten taucht die Geheimschrift auf.

3.4 Kupfer(I)-chlorid/Titan(IV)-oxid als photokatalytisches System zur Wasserspaltung in heterogener Phase

Mit Kupfer(I)-chlorid und Salzsäure, $c = 1 \text{ mol/l}$, also mit zwei Alltagschemikalien gelingt es, in einer Unterrichtsstunde mehrere Reagenzgläser mit photolytisch aus Wasser erzeugtem Wasserstoff zu füllen! Die folgende Versuchsvorschrift wurde in Anlehnung an eine Arbeit, in der die Wasserphotolyse im Mikromaßstab mit polarographischem Produktnachweis beschrieben wird [37], für den für Schuldemonstrationen geeigneten Makromaßstab im Labor entwickelt.

Die Wasserphotolyse wird hier in zwei getrennten Arbeitsschritten durchgeführt:



In (8a) werden Oxonium-Ionen aus der Salzsäure am p-Halbleiter CuCl(s) reduziert. Für jedes gebildete Wasser-

stoff-Molekül gehen aufgrund der beiden im Halbleiter überschüssig auftretenden Löcher zwei Kupfer(II)-Ionen aus dem Halbleiter-Gitter in die Lösung. Der Halbleiter löst sich also allmählich auf. Nachdem sich die Wasserstoffentwicklung einstellt, wird Titan(IV)-oxid in das Reaktionsgemisch hinzugefügt. An diesem n-Halbleiter wird nun Wasser zu Sauerstoff und Oxonium-Ionen oxidiert, auf Kosten der Kupfer(II)-Ionen aus der Lösung, die dabei reduziert werden; das in (8a) verbrauchte Kupfer(I)-chlorid bildet sich dabei zurück.

Arbeitsvorschrift und Beobachtungen

Ein UV-Tauchlampenreaktor wird mit Salzsäure, $c = 1 \text{ mol/l}$, gefüllt. Der Lösung fügt man 2 g Kupfer(I)-chlorid hinzu (das Kupfer(I)-chlorid darf nicht zu alt sein, da es

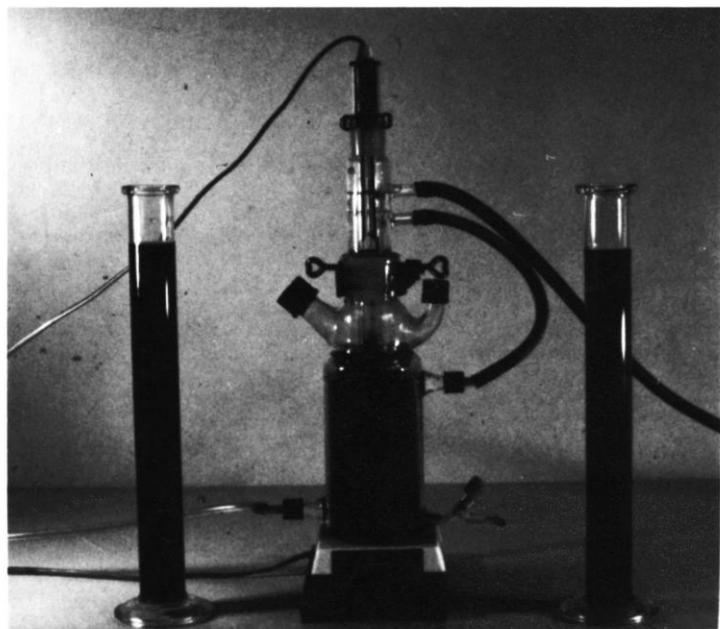


Abb. 16: Versuchsaufbau für die photochemische Entfärbung von Methylenblau

sonst bereits einen hohen Anteil an Kupfer(II)-chlorid enthält). Einer der beiden oberen Hälse des Reaktors wird über eine Schraubenverbindung und einen möglichst kurzen Schlauch mit einer pneumatischen Wanne oder einem Kolbenprober verbunden (Abb. 17). Die Kühlung der Lampe und des Reaktors sowie die magnetische Rührung werden eingeschaltet, dann wird mit der Bestrahlung begonnen. Mit dem aufgefangenen Gas führt man die Knallgasprobe durch. Die Wasserstoffentwicklung verläuft nach den in Abb. 18 dargestellten Kurven.

Die anfangs trübe Reaktionsmischung geht allmählich in eine grünblaue Lösung über. 2 ml dieser Lösung werden unten abgelassen und für den späteren Vergleich aufbewahrt. Nachdem die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat, gibt man in die Lösung 2 g Titan(IV)-oxid, verbindet mit der pneumatischen Wanne und bestrahlt erneut. Leider konnte bisher noch nie soviel Sauerstoff aufgefangen werden, daß er durch die Glimmspanprobe nachweisbar wäre! Dies ist aber in Übereinstimmung mit der bereits unter 2.3 diskutierten peroxidischen Bindung des Sauerstoffs an die Titan(IV)-Oberfläche. Allerdings ist das Filtrat der bestrahlten Reaktionsmischung (heterogenes System) aus (8b) erheblich heller als die 2 ml Vergleichslösung aus (8a). Der Unterschied kann durch Komplexierung der Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Ionen mit Ammoniak noch deutlicher gemacht werden. Der Filtrationsrückstand des Gemisches aus (8b)

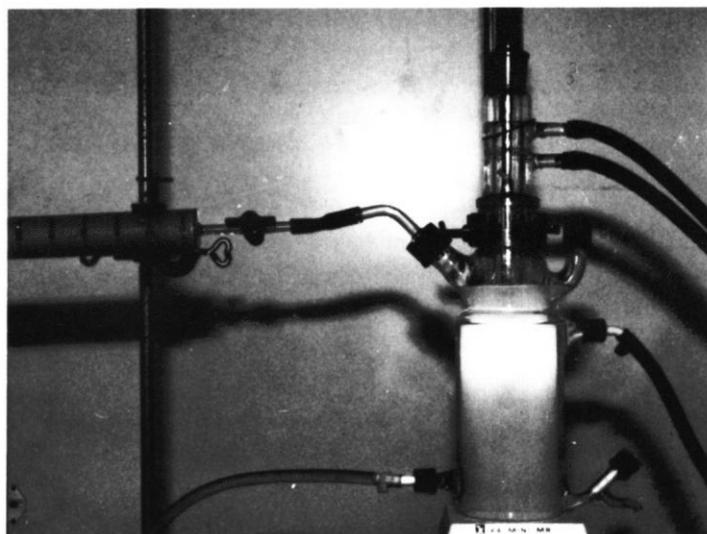


Abb. 17: Versuchsaufbau zur photolytischen Wasserstoffherzeugung im Chemieunterricht

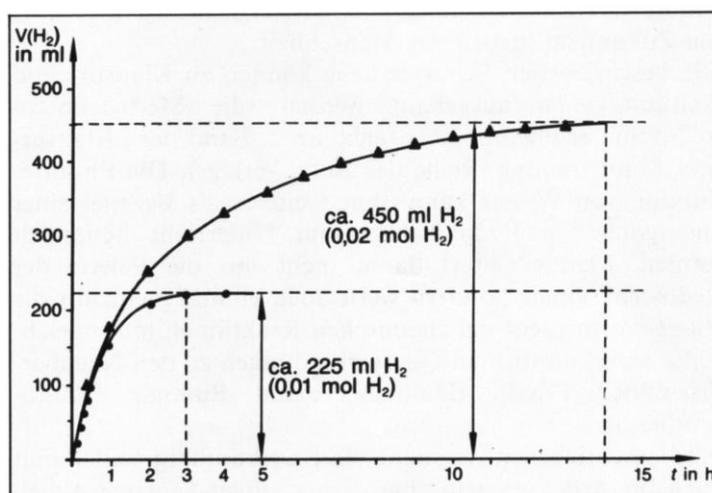


Abb. 18: Photolytische Wasserstoffherzeugung im SCS-Tauchlampenreaktor (Versuch 3.4). Kurve 1: Ansatz mit 2 g CuCl (0,02 mol CuCl) in ca. 450 ml Salzsäure, $c = 1 \text{ mol/l}$; Kurve 2: Ansatz mit 4 g CuCl (0,04 mol CuCl) in ca. 450 ml Salzsäure, $c = 1 \text{ mol/l}$.²⁾

gibt, wenn er in Wasser aufgenommen und mit Braunstein versetzt erwärmt wird, Sauerstoff. Mit gängigen Schulgeräten ist es uns aber bisher nicht gelungen, den Sauerstoff in ausreichender Menge und Reinheit zu erhalten, um ihn durch die Glimmspanprobe nachweisen zu können. Nimmt man aber das abfiltrierte Titan(IV)-oxid in eine Kaliumiodid-Stärke-Lösung auf und erhitzt diese, so tritt beim Abkühlen Blaufärbung ein. Dies kann als Nachweis für an Titan(IV)-oxid adsorbierten oder peroxidisch gebundenen Sauerstoff angesehen werden.

Es reicht u. E. aus, wenn im Unterricht nur der erste unproblematische Versuchsteil, die photolytische Wasserstoffherzeugung, demonstriert wird. Dieser Teil könnte, ähnlich wie die Wasserelektrolyse, zum festen Repertoire an Schalexperimenten werden.

4 Schlußbemerkungen

Die Ausführungen im ersten Teil zur Terminologie bei der Photokatalyse und einigen Reaktionsmodellen der ablaufen-

²⁾ Die Messungen wurden von den Schülern *Martin Plikat* und *Markus Seiler* von der KGS Weyhe durchgeführt. Sie untersuchen z. Z. im Rahmen einer Jugendforschungs-Arbeit auch die Möglichkeiten der Sauerstofffreisetzung vom TiO_2 , sowie die katalytische Aktivität der anderen Kupfer(I)-halogenide.

den Prozesse zeigen, daß auf neuen Gebieten der Naturwissenschaften auch heute noch nicht alle „die gleiche Sprache sprechen“, manchmal selbst dann, wenn sie ein- und dasselbe meinen. Sollten wir Chemielehrer dies nicht auch bei so mancher „falschen“ Äußerung unserer Schüler beherzigen, für die doch der angebotene Lernstoff stets Neufeld ist, auf dem es gilt, sich gedanklich und sprachlich zurechtzufinden? Gerade die Routine im Lehrerberuf verleitet leicht zur Überbewertung formaler Kriterien. Ob das für die Förderung des Schülerinteresses am Fach Chemie dienlich ist, erscheint sehr fraglich. Die im zweiten Teil enthaltenen Informationen haben den Zweck, das Reservoir, aus dem der Chemielehrer bei der Erarbeitung und Untermauerung lehrplangebundener Inhalte schöpft, zu erweitern. Es geht dabei nicht nur um die Erweiterung des Katalyse-Begriffs auch auf photochemische Reaktionen, sondern auch um Aspekte betreffend Reaktionsmechanismen, Energiezustände bei Molekülen, Metallen und Halbleitern, Farbigkeit von Stoffen, Redoxreaktionen, Rohstoffrückgewinnung, Energiegewinnung, Wasserreinigung und Giftvernichtung, also z. T. um Zukunftsaufgaben der Menschheit.

Die beschriebenen Schulversuche können zu Klausur- und Abituraufgaben ausgebaut werden (die Methylenblau-Reduktion erscheint als Aufgabe im 2. Band der „Klausur- und Abiturtraining“-Reihe des Aulis Verlags). Die Photoreduktion von Wasser kann ohne weiteres als Beispiel einer endergonischen Redoxreaktion im Unterricht behandelt werden. Man erweitert damit nicht nur die Palette der Redoxreaktionen, sondern weist auch einmal mehr auf die Energieform Licht bei chemischen Reaktionen hin. Gleichzeitig aber knüpft man Querverbindungen zu den Nachbardisziplinen Physik (Halbleiter) und Biologie (Photosynthese).

Alle beschriebenen Versuche sind ausbaufähig und damit auch für Arbeitsgemeinschaften und Jugendforscher-Arbeiten geeignet.

Literatur

- [1] G. v. Bünau und T. Wolff, Photochemie — Grundlagen, Methoden, Anwendungen. VCH, Weinheim 1987
- [2] a) V. Balzani, Photochemie: Eine neue Dimension in der Chemie — Die Chemikalie „Licht“ wird beherrschbar. Umschau **83**, 564 (1983); b) V. Balzani, F. Bolletta, M. Ciano und M. Maestri, Electron Transfer Reactions Involving Light. J. Chem. Educ. **60**, 447 (1983)
- [3] E. Pelizzetti und N. Serpone, Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis. NATO ASI Series C: Mathematical and Physical Sciences Vol. 174. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht/Boston/Lancaster/Tokyo 1985
- [4] GDCh, Fachgruppe Photochemie, Referateband der 10. Vortragstagung, Würzburg 1987
- [5] K. Kalyanasundaram, M. Grätzel und E. Pelizzetti, Interfacial Electron Transfer in Colloidal Metal Semiconductor Dispersions and Photodecomposition of Water. Coord. Chem. Rev. **69**, 57 (1986)
- [6] J. Kiwi, K. Kalyanasundaram und M. Grätzel, Visible Light Induced Cleavage of Water into Hydrogen and Oxygen in Colloidal and Microheterogeneous Systems. Structure and Bonding **49**, 37 (1981)
- [7] W. Kaim, S. Ernst und S. Kohlmann, Farbige Komplexe: das Charge-Transfer-Phänomen. ChiuZ. **21**, 50 (1987)
- [8] G. Calzeferrri, L. Forss und W. Spahn, Photochemische Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie. ChiuZ **21**, 161 (1987)
- [9] R. Memming, Processes at Semiconductor Electrodes. Comprehensive Treatise in Electrochemistry **7**, 529 (1983)
- [10] G. Kreysa, Elektrochemie der Kohle. Nachr. Chem. Tech. Lab. **34**, 967 (1986)
- [11] L. Stryer, Die Sehkaskade. Spektrum der Wissenschaft **86**, 9 (1987)
- [12] L. C. Lee, K. S. Schanze, C. Gianotti und D. G. Whitten, Photocatalysis and Light-Induced Electron Transfer Reactions of Tertiary Amines. In: Ref. [3], S. 147
- [13] M. Tausch, Photochemische cis-trans-Isomerisierungen. MNU **40**, 91 (1986)
- [14] M. Tausch und D. Paterkiewicz, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, Praxis (Chemie) **37**, Heft 1, 14 (1988)

- [15] H. G. O. Becker, Einführung in die Photochemie. G. Thieme, Stuttgart—New York 1983
- [16] G. J. Karvarnos und N. J. Turro, Photosensitization by Reversible Electron Transfer, Theories, Experimental Evidence and Examples. Chem. Rev. **86**, 401 (1986)
- [17] J. R. Darwent, P. Douglas, A. Harriman, G. Porter und M.-C. Richoux, Metal Phthalocyanines and Porphyrins as Photosensitizers for Reduction of Water to Hydrogen. Coord. Chem. Rev. **44**, 83 (1982)
- [18] E. Schumacher, Photochemische Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie. Chimia **32**, 193 (1978)
- [19] a) K. Kalyanasundaram und M. Grätzel, Cyclische Wasserspaltung in H₂ und O₂ durch sichtbares Licht mit gekoppelten Redoxkatalysatoren. Angew. Chem. **91**, 759 (1979); b) R. Ramaraj, A. Kira und M. Kaneko, Oxygen Evolution by Water Oxidation with Polynuclear Ruthenium Complexes. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **83**, 1539 (1987)
- [20] M. T. Nenadovic, O. Micic, T. Rajh und D. Savic, Temperature Effect on the Photoinduced Reduction of Methylviologen with Several Sensitizers and the Evolution of Hydrogen from Water. J. Photochem. **21**, 35 (1983)
- [21] M. Kaneko und A. Yamada, Solar Energy Conversion by Functional Polymers. Adv. Polym. Sci. **55**, 1 (1984)
- [22] D. Wöhrle, Phthalocyanine — Ein System ungewöhnlicher Struktur und Eigenschaften. Kontakte (Merck) **24**, 1 (1986)
- [23] J. R. Bolton, Solar Fuels. Science **202**, 705 (1978)
- [24] H. van den Bergh und P. Cornaz, Lokalisierung und Therapie von Tumoren mit Porphyrinen. Nachr. Chem. Tech. Lab. **33**, 582 (1985)
- [25] H. Weller, M. Haase und L. Spanhel, Ladungsträgerdynamik in kolloidalen Halbleitern. In Ref. [4]. S. 91
- [26] M. Grätzel, Dynamics in Interfacial Electron Transfer Reactions in Colloidal Semiconductor Systems and Water Cleavage by Visible Light. In: Ref. [3] S. 91
- [27] L. Spanhel, H. Weller, A. Fojtik und A. Henglein, Photolumineszenz, Stabilität oberflächenmodifizierter Teilchen und Photoreaktionen in Sandwischkolloiden. In: Ref. [4] S. 183.
- [28] D. Meissner, Ch. Shing und R. Memming, On the Nature of Electron Transfer at Illuminated p-Type Semiconductor Electrodes. In: Ref. [3] S. 317
- [29] E. Henkes, Photochemische Verfahren in der Technik. Umschau **85**, 92 (1985)
- [30] Fonds der Chemischen Industrie, Folienserie „Umweltbereich Luft“. Frankfurt 1987
- [31] D. Cesareo, A. di Domenico, S. Marchini, L. Passerini und M. L. Tosato, Environmental Photochemistry of Chlorinated Aromatics in Aqueous Media. A Review of Data. In: Ref. [3] S. 593
- [32] B. G. Oliver, J. H. Carey, Photodegradation of Wastes and Pollutants in Aquatic Environment. In: Ref. [3] S. 629
- [33] D. F. Ollis, Heterogeneous Photocatalysis for Water Purification: Prospects and Problems. In: Ref. [3] S. 651
- [34] E. Borgarello, N. Serpone, M. Barbeni, C. Minero, E. Pelizzetti und E. Pramauro, Putting Photocatalysis to Work. In: Ref. [3] S. 673
- [35] M. Tausch, UV-Tauchlampenreaktor für Schulversuche. Jürgens & Co., Bremen 1983
- [36] M. Kaneko und A. Yamada, Solid Phase Photoreduction of Methylviologen on Cellulose. Makromol. Chem. **182**, 1111 (1981)
- [37] K. Tennakone und S. Wickramanayake, Water Photolysis with Cop- per(I)Chloride. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, **82**, 1475 (1986)

Anschriften der Verfasser:

Dipl.-Ing. Dr. Michael Tausch, Am Schwarzen Berg 31, 2808 Syke 2; Prof. Dr. Dieter Wöhrle, Institut für Organische und Makromolekulare Chemie, Universität Bremen, Leobener Str. NW2, 2800 Bremen 33

HINWEISE

Gefahrstoffe — Arbeitsstoffe

Unter diesem Titel wurde eine 16seitige Sonderausgabe der Bundesanstalt für Arbeitsschutz von der Fa. Biesterfeld, Hamburg, herausgegeben.

In der Broschüre wird nur auf die wesentlichsten Neuerungen der Ge-

fahrstoffverordnung eingegangen. Dabei soll das Verständnis des Regelwerkes durch Darstellung der Zusammenhänge zwischen den einzelnen Vorschriften erleichtert werden.

Die Schrift wendet sich an Betriebsleiter und alle Verantwortlichen im Betrieb. Sie kann kostenlos angefordert werden von Fa. Wilhelm E. H. Biesterfeld, Abt. Kundeninformation, Gertrudenstr. 14, 2000 Hamburg 1. ■

Schriftleitung