

Alle Arbeiten sind unter  $N_2$ -Schutz mit getrockneten und  $O_2$ -freien Lösungsmitteln durchzuführen.

Eine rote Lösung von  $KAsPh_2$  [zur Suspension von 0.53 g (13 mmol) KH in 10 ml Tetrahydrofuran (THF) gibt man bei  $-30^\circ C$  3 g (13 mmol)  $HAsPh_2$ <sup>[9]</sup> in 20 ml THF und läßt das Gemisch bei Raumtemperatur reagieren] wird bei  $-60^\circ C$  langsam zur Suspension von 4.36 g (12 mmol) (1) in 50 ml THF gegeben. Das Gemisch färbt sich dunkelbraun, (1) geht während 30 min Rühren in Lösung. Bei  $-30^\circ C$  zieht man das Lösungsmittel ab, extrahiert den Rückstand mit  $CH_2Cl_2$  und filtriert. Das Filtrat wird auf 10 ml eingengt und durch Säulenchromatographie an Silicagel bei  $-40^\circ C$  mit Pentan/ $CH_2Cl_2$  (10:1) als Laufmittel gereinigt. Nach Abziehen des Solvens wird (2),  $Nu = AsPh_2$ , aus Diethylether/Pentan (5:1) umkristallisiert; Ausbeute 0.7 g (12%) ockerfarbene Kristalle,  $F_p = 57^\circ C$  (Zers.).

Eingegangen am 3. März 1980 [Z 537]

- [1] Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, 58. Mitteilung. – 57. Mitteilung: E. O. Fischer, W. Röhl, Angew. Chem. 92, 206 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 205 (1980).  
 [2] E. O. Fischer, Pure Appl. Chem. 24, 407 (1970); 30, 353 (1972); Angew. Chem. 86, 651 (1974).  
 [3] E. O. Fischer, W. Kleine, F. R. Kreissl, Angew. Chem. 88, 646 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 616 (1976).  
 [4] E. O. Fischer, R. B. A. Pardy, U. Schubert, J. Organomet. Chem. 181, 37 (1979); zit. Lit.  
 [5] a) E. O. Fischer, H. Fischer, U. Schubert, R. B. A. Pardy, Angew. Chem. 91, 929 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 872 (1979); b) H. Fischer, J. Organomet. Chem., im Druck.  
 [6] E. O. Fischer, U. Schubert, J. Organomet. Chem. 100, 59 (1975); H. Fischer, A. Motsch, W. Kleine, Angew. Chem. 90, 914 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 842 (1978).  
 [7]  $[C_{10}H_{10}CrNO_3]BF_4$ ,  $-30^\circ C$ , orthorhombisch,  $Pca2_1$  ( $Z=4$ ),  $a=1361(2)$ ,  $b=863(1)$ ,  $c=1282(2)$  pm,  $V=1506 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}}=1.60$  g/cm<sup>3</sup>,  $\lambda=71.069$  pm (MoK $\alpha$ , Graphit-Monochromator, Syntex P2),  $2^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ , 808 Strukturfaktoren ( $F_0 \geq 3.0\sigma(F_0)$ ),  $R_1=0.075$ ,  $R_2=0.081$ .  
 [8] a) E. O. Fischer, G. Huttner, W. Kleine, A. Frank, Angew. Chem. 87, 781 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 760 (1975); b) U. Schubert, Cryst. Struct. Commun. 9, 383 (1980); c) U. Schubert, D. Neugebauer, P. Hofmann, H. Fischer, A. Motsch, W. Kleine, Chem. Ber., im Druck.  
 [9] F. G. Mann, M. J. Prangell, J. Chem. Soc. 1965, 4123.

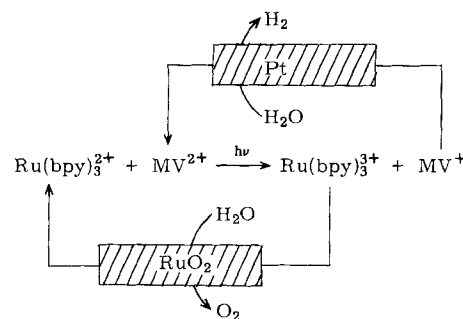
## Cyclische Wasserzersetzung durch sichtbares Licht: Drastische Erhöhung der Ausbeute an $H_2$ und $O_2$ mit difunktionellen Redoxkatalysatoren<sup>[\*\*]</sup>

Von John Kiwi, Enrico Borgarello, Ezio Pelizzetti, Mario Visca und Michael Grätzel<sup>[\*]</sup>

Die photoinduzierte Reduktion von Methylviologen ( $N,N'$ -Dimethylbipyridin-Dikation,  $MV^{2+}$ ) mit einem Sensibilisator wie  $Ru(bpy)_3^{2+}$  kann zur photochemischen Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff ausgenutzt werden<sup>[1]</sup>. Der Elektronentransfer gelingt in Gegenwart zweier Katalysatoren, wovon der eine – kolloidales Platin – die Reduktion<sup>[2]</sup> und der andere – z. B. kolloidales  $RuO_2$  – die Oxidation<sup>[3]</sup> des Wassers bewirkt:

[\*] Prof. Dr. M. Grätzel, Dr. J. Kiwi, E. Borgarello  
 Institut de Chimie Physique, École Polytechnique Fédérale  
 CH-1015 Lausanne (Schweiz)  
 Prof. Dr. E. Pelizzetti  
 Instituto di Chimica Analitica, Università di Torino, Torino (Italien)  
 Dr. M. Visca  
 Centro Ricerche SIBIT (Montedison), Spinetta Marengo (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sowie von der Ciba-Geigy AG und Engelhard Industries unterstützt.



Schema 1

Um die Wasserzersetzung durch Licht effektiv zu machen, muß ein hochaktiver Pt-Katalysator verwendet werden, der mit dem reduzierten Elektronenrelais ( $MV^+$ ) im Mikrosekundenbereich reagiert<sup>[4]</sup>. Ein Katalysatorsystem mit feinstverteiltem Platinsol, das durch ein Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer geschützt wurde, und kolloidalem oder makrodisperssem  $RuO_2$  ergab Quantenausbeuten von ca.  $1.5 \cdot 10^{-3}$ <sup>[1]</sup>. Dies entspricht etwa 1% der maximal mit einem solchen System dann erreichbaren Wasserstoffausbeute, wenn anstelle von Wasser ein organischer Donor – Ethylen-diamintetraessigsäure (EDTA) – zur Reduktion von  $Ru(bpy)_3^{3+}$  dient<sup>[4]</sup>. Zweifellos ist die Verringerung der Quantenausbeute auf den störenden Einfluß von Sauerstoff zurückzuführen, der durch Reaktion mit reduziertem Methylviologen in den Reaktionscyclus eingreift. Wir beschreiben im folgenden ein Katalysatorsystem, das Wasser unter Lichteinwirkung mit erstaunlich hoher Quantenausbeute zersetzt.

Das neue System ist wieder eine Kombination von Pt und  $RuO_2$ , unterscheidet sich jedoch in wichtigen Eigenschaften von den vorhergehenden:  $RuO_2$  wird nun als Mischoxid mit n- $TiO_2$  (Nb-dotiert) verwendet (das  $TiO_2$  enthält 0.1%  $RuO_2$ ), das als Pulver vorliegt (Korngröße 1000–2000 Å) und mit Pt-Partikeln vom mittleren Durchmesser 30 Å beladen wird. So entstehen Teilchen, die gleichzeitig die Funktion eines Oxidations- und Reduktionskatalysators ausüben können. Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Bestrahlung einer wäßrigen Lösung von  $Ru(bpy)_3^{2+}$  ( $10^{-4}$  M),  $MV^{2+}$  ( $5 \cdot 10^{-3}$  M), und EDTA ( $5 \cdot 10^{-2}$  M) mit sichtbarem Licht zeigt die erstaunlich hohe Wirksamkeit dieses Katalysators bezüglich der Wasserstoffbildung. In diesem System wird kein Sauerstoff aus Wasser erzeugt, statt  $H_2O$  wird EDTA irreversibel oxidiert<sup>[2b,4]</sup>. Die Menge an  $TiO_2$  – bei gleichbleibender Menge an Pt (40 mg/l) – beeinflußt die Bildungsgeschwindigkeit von  $H_2$ . Optimale Werte werden mit 50 mg  $TiO_2$ /100 ml Lösung erreicht. Interessanterweise übertrifft die Geschwindigkeit der Wasserstoffbildung hier fast um das Vierfache diejenige, die man bei Verwendung von reinem kolloidalem Platin (Teilchengröße 30 Å), geschützt durch Carbowax-20 M, beobachtet.

Im zweiten Abschnitt von Tabelle 1 sind Ergebnisse angeführt, die in Abwesenheit von EDTA, also mit einem cyclischen System, erhalten wurden. Die Wasserstoffentwicklung ist erstaunlich hoch. Stellt man in Rechnung, daß EDTA die Quantenausbeute der  $MV^{2+}$ -Reduktion verdoppelt, so unterscheidet sich die Effizienz des cyclischen von der des sa-krifiziellen Systems nur um einen Faktor von 3, der sicherlich noch durch Optimierung verbessert werden kann.

Ein weiterer wichtiger Befund ist die lineare Zeitabhängigkeit der  $H_2$ -Ausbeute. So wurde nach 18 h Bestrahlung die 18fache Menge an Wasserstoff gebildet; selbst nach zweitägiger Bestrahlung bleibt die Geschwindigkeit der  $H_2$ -Erzeugung konstant. Die Entwicklungsrate nimmt mit dem

Tabelle 1. Wasserstoffentwicklung aus wäßrigen Lösungen mit redoxkatalytischen Systemen unter Einwirkung von sichtbarem Licht.

Katalysator [a]	Menge (mg/100 ml)	System	pH	ml H <sub>2</sub> /l/h
Pt/TiO <sub>2</sub> /RuO <sub>2</sub>	100	Ru(bpy) <sub>3</sub> <sup>3+</sup> / MV <sup>2+</sup> / EDTA	4.7	50
	50			300
	25			260
	10			250
	5			200
Carbowax/Pt	80			80
Pt/TiO <sub>2</sub> /RuO <sub>2</sub>	50	Ru(bpy) <sub>3</sub> <sup>3+</sup> / MV <sup>2+</sup>	4.7	45
			3.0	3
			1.0	2
Pt/TiO <sub>2</sub> /RuO <sub>2</sub>	50	H <sub>2</sub> O	4.7	0
		Ru(bpy) <sub>3</sub> <sup>3+</sup> [b] / MV <sup>2+</sup> / EDTA		0

[a] Platinkonzentration 40 mg/l. [b] Keine Belichtung.

pH-Wert der Lösung ab, vermutlich aufgrund der dann erschwerten Sauerstoffproduktion aus Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>3+</sup> und Wasser.

Sauerstoffbildung kann im cyclischen System neben der Wasserstoffproduktion nachgewiesen werden. So betrug z. B. im Versuch, wo 45 ml H<sub>2</sub> bei 1 h Bestrahlung erhalten wurde, die O<sub>2</sub>-Ausbeute 16 ml. Dieser Wert liegt deutlich unter dem stöchiometrischen Verhältnis; wahrscheinlich wird ein Teil des gebildeten O<sub>2</sub> an TiO<sub>2</sub> adsorbiert, das unter den Versuchsbedingungen eine große Oberfläche (>100 m<sup>2</sup>/l) anbietet.

Zur Absicherung der Ergebnisse wurde eine Reihe von Blindversuchen durchgeführt: Ohne Lichteinwirkung kommt es nicht zur H<sub>2</sub>-Bildung. Für die lichtinduzierte Wasserzersetzung sind die gleichzeitige Anwesenheit von Sensibilisator und Elektronenrelais erforderlich. Werden die dotierten TiO<sub>2</sub>-Teilchen allein in H<sub>2</sub>O belichtet, so wird weder Wasserstoff noch Sauerstoff gebildet. Vermutlich wird n-TiO<sub>2</sub> wegen seiner Bänderlücke von 3 eV nur in geringem Maße durch sichtbares Licht direkt angeregt. Nach Einstrahlung von UV-Licht kann TiO<sub>2</sub> photosynthetisch wirksam werden<sup>[5]</sup> und soll auch zur H<sub>2</sub>O-Spaltung befähigt sein<sup>[6]</sup>.

Zur Erklärung der überraschend hohen Wirksamkeit der Dispersionen nehmen wir an, daß sich Adsorptionswechselwirkungen zwischen den Redoxspezies in Lösung und den Pt/TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub>-Partikeln abspielen, die katalytische Prozesse begünstigen und Diffusionsprozesse überflüssig machen. Möglicherweise läuft der gesamte Wasserzersetzungsprozess an der Oberfläche einer einzigen Partikel über adsorbierte Spezies ab.

#### Experimentelles

Zur Herstellung der Pt-dotierten TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub>-Teilchen wurde zunächst ein Pt-Sol mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 30 Å erzeugt (100 mg H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> in 250 ml H<sub>2</sub>O gelöst und mit 35 ml 1proz. Citratlösung durch 4 h Erhitzen auf 90 °C reduziert; überschüssiges Citrat mit Amberlit-Ionenaustauscher entfernt)<sup>[7]</sup>. Dazu wurde die gewünschte Menge TiO<sub>2</sub> gegeben und 1 h gerührt.

Abbildung 1 zeigt die Ergebnisse quasi-elastischer Lichtstreuung an den Partikeldispersionen, die Korrelationsfunktionen wurden mit einem Chromatix-Gerät<sup>[8]</sup> gemessen. Die Pt-beladenen RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-Teilchen weisen einen mittleren hydrodynamischen Radius von 470 Å auf, deutlich unter der angegebenen Korngröße. Offensichtlich erreicht das TiO<sub>2</sub>-Pulver in der Lösung einen hohen Dispersionsgrad.

Für die Bestrahlungen verwendeten wir eine XBO-450 W-Xenonlampe, wobei die IR- und UV-Anteile durch einen 16

cm langen Wasserfilter und einen 450 nm „cut-off“-Filter entfernt wurden. Wasserstoff und Sauerstoff wurden gaschromatographisch nachgewiesen (O<sub>2</sub> auch am END-O-MESS-Gerät<sup>[9]</sup>).

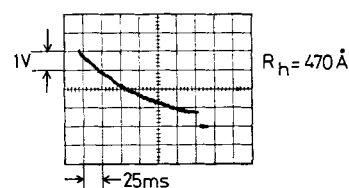


Abb. 1. Korrelationsfunktion für eine wäßrige Lösung mit den Pt/TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub>-Partikeln (10 mg/l). Streuwinkel  $\theta = 4.5^\circ$ .

Eingegangen am 29. Mai,  
in geänderter Fassung am 18. Juni 1980 [Z 539]

- [1] K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Angew. Chem.* 91, 759 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 701 (1979).
- [2] a) B. V. Koryakin, T. S. Dzhabiev, A. E. Shilov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 238, 620 (1977); K. Kalyanasundaram, J. Kiwi, M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta* 61, 2720 (1978); A. Moradpour, E. Amouyal, P. Keller, H. Kagan, *Nouveau J. Chim.* 2, 547 (1978); b) B. O. Durham, W. J. Dressick, T. J. Meyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 381; c) P. J. Delaive, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 4007 (1979); T. Kawai, K. Tanimura, T. Sakada, *Chem. Lett.* 1979, 137; M. Kirsch, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Helv. Chim. Acta* 62, 1345 (1979); K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 1138; A. I. Krasna, *Photochem. Photobiol.* 29, 267 (1979); 31, 75 (1980).
- [3] a) J. Kiwi, M. Grätzel, *Angew. Chem.* 90, 900 (1978); 91, 659 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 860 (1978); 18, 624 (1979); *Chimia* 33, 289 (1979); M. Grätzel in H. Gerischer, J. J. Katz: *Dahlem Conferences 1978 on Light-Induced Charge Separation*. Verlag Chemie, Weinheim 1979, S. 299; b) J. M. Lehn, J. P. Sauvage, R. Ziessel, *Nouveau J. Chim.* 3, 423 (1979); c) K. Kalyanasundaram, O. Micic, E. Pramauro, M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta* 62, 2432 (1979).
- [4] J. Kiwi, M. Grätzel, *Nature (London)* 281, 657 (1979); *J. Am. Chem. Soc.* 101, 7214 (1979).
- [5] A. J. Bard, J. Photochem. 10, 59 (1979); T. Inoue, A. Fujishima, J. Konishi, K. Honda, *Nature (London)* 277, 637 (1979).
- [6] A. V. Bulatov, M. L. Khidkeel, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1976, 1902; H. van Damme, W. K. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 4373 (1979).
- [7] J. Turkevich in „Electrocatalysis of Fuel Cell Reactions“, *Proc. Brookhaven Symp.*, S. 123.
- [8] Chromatix Application Note LS-8 (1978), 560 Oakmead Parkway, Sunnyvale, Calif. 94086 (USA).
- [9] Einzelheiten sind in [3c] angegeben.

#### Katalysierte Photolyse von Wasser mittels Übergangsmetallthiolenen

Von Rainer Henning, Wilhelm Schlamann und Horst Kisch<sup>[\*]</sup>

Die photochemische Spaltung von Wasser ermöglicht im Prinzip die Umwandlung von Sonnenenergie in den umweltfreundlichen Energieträger Wasserstoff<sup>[1]</sup>. Eine wesentliche Voraussetzung ist das Auffinden eines hierfür geeigneten Photokatalysators ( $\lambda_{\max} \approx 400\text{--}800\text{ nm}$ ). Da viele Übergangsmetallkomplexe in diesem Wellenlängenbereich absorbieren, ist deren photochemisches Verhalten – insbesondere Photo-redoxreaktionen – ein Brennpunkt gegenwärtiger Forschung. Die bisher für die photochemische Wasserspaltung in homogener Lösung als aktiv beschriebenen Systeme benötigen entweder stark saure Bedingungen<sup>[2a]</sup> oder zusätzlich stöchiometrische Mengen eines milden Reduktionsmittels

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. Kisch, Dr. R. Henning, W. Schlamann  
Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Stiftstraße 34–36, D-4330 Mülheim/Ruhr 1