

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

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

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

pH-Wert der Lösung ab, vermutlich aufgrund der dann erschweren Sauerstoffproduktion aus Ru(bpy)₃²⁺ und Wasser.

Sauerstoffbildung kann im cyclischen System neben der Wasserstoffproduktion nachgewiesen werden. So betrug z. B. im Versuch, wo 45 ml H₂ bei 1 h Bestrahlung erhalten wurde, die O₂-Ausbeute 16 ml. Dieser Wert liegt deutlich unter dem stöchiometrischen Verhältnis; wahrscheinlich wird ein Teil des gebildeten O₂ an TiO₂ adsorbiert, das unter den Versuchsbedingungen eine große Oberfläche (>100 m²/l) anbietet.

Zur Absicherung der Ergebnisse wurde eine Reihe von Blindversuchen durchgeführt: Ohne Lichteinwirkung kommt es nicht zur H₂-Bildung. Für die lichtinduzierte Wasserzerersetzung sind die gleichzeitige Anwesenheit von Sensibilisator und Elektronenrelais erforderlich. Werden die dotierten TiO₂-Teilchen allein in H₂O belichtet, so wird weder Wasserstoff noch Sauerstoff gebildet. Vermutlich wird n-TiO₂ wegen seiner Bänderlücke von 3 eV nur in geringem Maße durch sichtbares Licht direkt angeregt. Nach Einstrahlung von UV-Licht kann TiO₂ photosynthetisch wirksam werden^[5] und soll auch zur H₂O-Spaltung befähigt sein^[6].

Zur Erklärung der überraschend hohen Wirksamkeit der Dispersionen nehmen wir an, daß sich Adsorptionswechselwirkungen zwischen den Redoxspezies in Lösung und den Pt/TiO₂/RuO₂-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 TiO₂/RuO₂-Teilchen wurde zunächst ein Pt-Sol mit einem mittleren Partikel-durchmesser von 30 Å erzeugt (100 mg H₂PtCl₆ in 250 ml H₂O gelöst und mit 35 ml 1proz. Citratlösung durch 4 h Erhitzen auf 90 °C reduziert; überschüssiges Citrat mit Ambergit-Ionenaustauscher entfernt)^[7]. Dazu wurde die gewünschte Menge TiO₂ gegeben und 1 h gerührt.

Abbildung 1 zeigt die Ergebnisse quasi-elastischer Lichtstreuung an den Partikeldispersionen, die Korrelationsfunktionen wurden mit einem Chromatix-Gerät^[8] gemessen. Die Pt-beladenen RuO₂/TiO₂-Teilchen weisen einen mittleren hydrodynamischen Radius von 470 Å auf, deutlich unter der angegebenen Korngröße. Offensichtlich erreicht das TiO₂-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 (O₂ auch am END-O-MESS-Gerät^[9]).

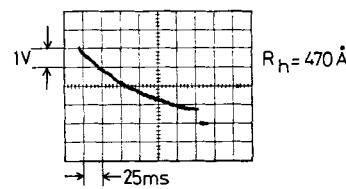


Abb. 1. Korrelationsfunktion für eine wässrige Lösung mit den Pt/TiO₂/RuO₂-Partikeln (10 mg/l). Streuwinkel $\theta = 4.5^\circ$.

Ein 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. Krzna, 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. Inone, A. Fujishima, J. Konishi, K. Honda, Nature (London) 277, 637 (1979).
- [6] A. V. Bulatov, M. L. Khidekel, 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 Übergangsmetalldithiolenen

Von Rainer Henning, Wilhelm Schlamann und Horst Kisch^[1]

Die photochemische Spaltung von Wasser ermöglicht im Prinzip die Umwandlung von Sonnenenergie in den umweltfreundlichen Energieträger Wasserstoff^[11]. Eine wesentliche Voraussetzung ist das Auffinden eines hierfür geeigneten Photokatalysators ($\lambda_{\text{max}} \approx 400$ –800 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^[2a] oder zusätzlich stöchiometrische Mengen eines milden Reduktionsmittels

[1] 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

wie Triethanolamin^[2b]. Wir berichten über die in neutraler Lösung verlaufende Photoreduktion von Wasser in Gegenwart von Übergangsmetallthiolenkomplexen ($\lambda_{\max} \approx 800$ nm)^[3].

Wir belichteten ($\lambda \geq 290$ nm) einen der in Tabelle 1 angegebenen Komplexe^[4] in Tetrahydrofuran (THF)/H₂O, Volumenverhältnis 11.5:1, und fanden bei der gaschromatographischen Analyse der Gasphase H₂, bei Lichtausschluß gelingt dies nicht. Erste quantitative H₂-Bestimmungen^[5] wurden mit dem Nickelkomplex (1) durchgeführt: Nach 185, 350 bzw. 483 h Belichtung ($\lambda \geq 290$ nm) entstehen in THF/H₂O 46, 100 bzw. 225% H₂^[6];

Tabelle 1. „Übergangsmetallthiolen“.

	n	M	R	z
	2	Ni	Ph	0 (1)
	2	Pd	Ph	0 (2)
	2	Pt	Ph	0 (3)
	2	Fe	Ph	0 (4)
	2	Co	Ph	0 (5)
	3	W	Ph	0 (6)
	3	Mo	Ph	0 (7)
Kation:	2	Ni	Me	0 (8)
Me ₄ N ⁺	2	Ni	Ph	-1 (9)
Bu ₄ N ⁺	2	Ni	Ph	-2 (10)
Bu ₄ N ⁺	2	Ni	CN	-2 (11)
Ph ₄ P ⁺	3	W	CN	-2 (12)

in getrocknetem THF findet man nach den gleichen Belichtungszeiten 9, 16 bzw. 77% H₂; eine gleichzeitig belichtete Probe (THF/H₂O) ohne Komplex (1) entwickelte nach 165 h Spuren von Wasserstoff (ca. 0.5%). Wird für die Belichtung ($\lambda \geq 254$ nm) eine Quarzapparatur verwendet, so erfolgt die H₂-Bildung wesentlich schneller: 141 mg (0.26 mmol) (1) in 200 ml THF/H₂O (9:1) ergeben in 22 h 209 ml (9.4 mmol) Wasserstoff.

Die Tatsache, daß selbst bei der Reaktion in wasserfreiem THF^[7] etwas H₂ gefunden wurde, deutet darauf hin, daß ein Teil des H₂ von (1) und/oder dem Lösungsmittel stammen könnte. Ersteres erscheint sehr unwahrscheinlich, da Belichtung von (1) in CCl₄ keine H₂-Bildung bewirkt. Zur Klärung der zweiten Möglichkeit wurden einige Belichtungen ($\lambda \geq 290$ nm) in Gegenwart von D₂O durchgeführt und die Zusammensetzung der Gasphase massenspektrometrisch bestimmt^[8]. Bei gleichem Verhältnis Lösungsmittel/D₂O (12:1) wurden folgende Werte für das Verhältnis HD/D₂ gefunden: THF: 13 und CH₃CN: 2.1; das Verhältnis D/H beträgt demnach etwa 1 und 2. Diese Ergebnisse bestätigen die Spaltung von D₂O und die H-Abstraktion aus dem Lösungsmittel. Daß das organische Lösungsmittel kein essentieller Bestandteil des Systems ist, zeigt die, wenn auch geringere, Wasserstoffbildung beim Belichten von (1) in heterogener wässriger Lösung.

Der Mechanismus dieser neuartigen photochemischen Spaltung von Wasser ist noch unbekannt. Es erscheint unsicher, ob elektronisch angeregtes (1) und/oder dessen Mono- bzw. Dianion (9) bzw. (10) den Ablauf der Reaktion ermöglichen; da bei allen Umsetzungen mit (1) die Bildung von (10) beobachtet wurde^[9], sind die beiden letzten Möglichkeiten nicht auszuschließen^[10].

Allgemeine Arbeitsvorschrift

In 25 ml eines THF/H₂O-Gemisches (11.5:1, Volumenverhältnis) werden je nach Löslichkeit bis zu 0.1 mmol des „Metallthiolen“ gelöst. Die Lösung wird in Schraubdeckelgefäßen mit Magnetrührer und gasdichter Gummidichtung ca.

30 min mit Argon gespült; danach werden die Glasgefäße verschlossen und in einer „Merry go round“-Apparatur bei Raumtemperatur in einem Wasserbad 5–7 d mit einer Hg-Hochdrucklampe (Philips HPK 125 W) bestrahlt. GC-Analyse der gasförmigen Produkte auf einer Molekularsiebsäule (5 Å)^[12].

Eingegangen am 30. Oktober 1978,
ergänzt am 24. Juni 1980 [Z 540]

- [1] Vgl. N. Getoff: Wasserstoff als Energieträger. Springer-Verlag, Berlin 1977, S. 173; E. Schumacher, Chimia 32, 193 (1978).
- [2] Vgl. z. B. a) K. R. Mann, N. S. Lewis, V. M. Miskowski, D. K. Erwin, G. S. Hammond, H. B. Gray, J. Am. Chem. Soc. 99, 5525 (1977); W. C. Trogler, D. K. Erwin, G. L. Geoffroy, H. B. Gray, ibid. 100, 1160 (1978); b) J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, Nouveau J. Chim. 1, 449 (1977).
- [3] λ_{\max} bedeutet hier und im folgenden stets das Absorptionsmaximum niedrigster Energie.
- [4] Übersicht: G. N. Schrauzer, Adv. Chem. Ser. 110, 73 (1972); E. Hoyer, W. Dietzsch, W. Schröth, Z. Chem. 11, 41 (1971); J. A. McCleverty, Prog. Inorg. Chem. 10, 49 (1968).
- [5] In einem Wasserbad wurden bei Raumtemperatur 0.024 mmol (1) in 8 ml Lösung in einem Reaktionsgefäß aus Solidex ($\lambda \geq 290$ nm) belichtet (Philips HPK 125 W). Danach wurde die Gesamtmenge an H₂ gaschromatographisch bestimmt [0.8 m Molekularsieb 5 Å; F. Weeke, E. Bastian, G. Schomburg, Chromatographia 7, 163 (1974)].
- [6] Unter der Annahme, daß 1 mol (1) zur Bildung von 1 mol H₂ führt.
- [7] Destilliert über LiAlH₄.
- [8] Es wurde kein H₂ gefunden; wir danken Dr. P. Potzinger, Mülheim, für diese Analysen.
- [9] Nachgewiesen durch Isolierung von (10) nach Zugabe von Bu₄NI zur belichteten Reaktionslösung.
- [10] Anmerkung bei der Korrektur (19. Juni 1980): Katalysatoren des Typs (11) (M = Zn, R = CN, R = Trithiocarbonat (11)) produzieren inzwischen in 24 h mehr als zwei Liter Wasserstoff [in 120 ml 2,5-Dihydrofuran/D₂O (1:1), Tauchlampenapparatur, Lampe: Philips HPK 125 W, $\lambda \geq 254$ nm, Umsatzzahl = 1600 mmol Wasserstoff/mmol Katalysator, Gaszusammensetzung: 76% D₂, 21% HD, 3% H₂].
- [11] G. Steinmecke, H.-J. Sieler, R. Kirmse, E. Hoyer, Phosphorus Sulfur 7, 49 (1979).
- [12] Vgl. P. G. Jeffery, P. J. Kipping: Gas Analysis by Gas-Chromatography. Pergamon Press, London 1964.

MoS₄²⁻ und MoOS₃²⁻ als strukturell vielseitige und biochemisch interessante Liganden in kristallinen Cu- und Fe-Mehrkerkomplexen

Von Achim Müller, Hartmut Bögge, Heinz-Gerhard Tölle, Rainer Jostes, Uwe Schimanski und Mechthild Dartmann^[*]

Die Bedeutung von Thiomolybdaten und besonders des MoS₄²⁻-Ions für biologische Prozesse ist vor kurzem erkannt worden^[1,2]. Im Hydrolyseprodukt der Nitrogenase (Fe-Mo-Protein von *Clostridium pasteurianum*) wurden Thiomolybdate (anhand der von uns früher gemessenen Elektronenabsorptionsspektren der Spezies in wässriger Lösung) nachgewiesen^[1]. Thiomolybdate bilden sich im Pansen von Weidetieren^[2] und scheinen auch bei Störungen des Cu-Stoffwechsels im humanmedizinischen Bereich involviert zu sein. MoS₄²⁻ ist allgemein der stärkste Antagonist für den Cu-Metabolismus^[2b], und die durch hohen Mo-Gehalt von Weideböden verursachte Cu-Mangelkrankung (die Wechselwirkung in Weidetieren findet sowohl im Pansen als auch in Zellgeweben statt) bedeutet für die Viehwirtschaft in manchen Gegenden ein außergewöhnlich großes Problem^[2]. Wir konnten jetzt zeigen, daß Thiomolybdate, die neben Thiomolybdate von uns als Liganden in die Koordinationschemie eingeführt wurden^[3], eine starke Tendenz haben, verschiedeneartige Cu-Mehrkerkomplexe zu bilden (Umset-

[*] Prof. Dr. A. Müller, Dr. H. Bögge, Dipl.-Chem. H. G. Tölle, Dipl.-Chem. R. Jostes, U. Schimanski, M. Dartmann
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1