

pH-Abhängigkeit der photochemischen Chlor- und Sauerstoffentwicklung in einer wässrigen chloridhaltigen Silberzeolith-Dispersion**

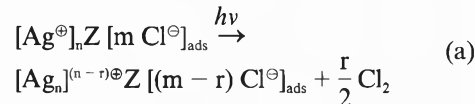
Gion Calzaferri* und Werner Spahni

Abstract: Below pH 4 aqueous Ag⁺-zeolite dispersions produce Cl₂ in the presence of Cl[−] with high quantum yield when irradiated at λ = 370 nm. On changing from acid to alkaline conditions a change from chlorine to oxygen production is observed. Both processes can be sensitized over the whole visible spectrum by means of self-sensitization. Self-sensitization means that systems which are first insensitive to light of a certain wavelength become photoactive after they have been irradiated with light of higher energy. The pH-dependence of the photochemical oxygen and chlorine evolution from an aqueous silver zeolite dispersion in presence of Cl[−] is reported.

Aus Dispersionen von Silberzeolith in Wasser wird bei Belichtung im nahen UV-Bereich Sauerstoff entwickelt^[1,2]. Nach Beobachtung eines Effekts, den wir «Eigensensibilisierung» nennen, gelang unserer Arbeitsgruppe die spektrale Sensibilisierung dieser Reaktion ohne Zuhilfenahme von speziellen Sensibilisatoren^[3]. Eigensensibilisierung bedeutet, dass ein System, das zuerst unempfindlich ist gegen Belichtung bei einer bestimmten Wellenlänge, nach Bestrahlen mit Photonen grösserer Energie auch im langwelligen Bereich photoaktiv wird. Die photochemische Entwicklung von Sauerstoff aus Wasser mit sichtbarem Licht ist von grosser Bedeutung, da sie eine der Voraussetzungen für effiziente Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie in Form von chemischer Energie ist.

Ende 1980 fanden wir, dass eine wässrige Silberzeolith-Dispersion nach Zugabe von Natriumchlorid in schwach saurem Milieu beim Belichten im nahen UV mit hoher Quantenausbeute von mehr als 20% Chlor freisetzt, das man ohne weiteres riechen kann^[4]. Auch diese Reaktion lässt sich durch «Eigensensibilisierung» spektral sensibilisieren^[5]. Im Gegensatz zur Sauerstoffproduktion aus Wasser ist es

dem Edukt der photochemischen Chlorproduktion, den Chlorid-Ionen, verwehrt, in die Zeolith-Hohlräume einzudringen. Also muss die Oxidation von Chlorid zu Chlor an der Oberfläche des Zeoliths stattfinden (Schema (a)).



Z: negativ geladenes Zeolithgerüst

Zwischen einer Graphitelektrode und einem Silberblech, die in die Dispersion eintauchen, können nach Belichtung Potentialdifferenzen von mehr als 1000 mV gemessen werden. Am Silberblech stellt sich das Ag/AgCl-Potential ein, während die Graphitelektrode als Chlorelektrode wirkt. Trotz der grossen treibenden Kraft ([Ag/AgCl:HCl (1M):Cl[−]/½Cl₂], E°=1.14 V) ist die Rekombination ½Cl₂ + Ag → AgCl sehr langsam, so dass Chlor bequem abgetrennt werden kann. Es stellte sich die Frage, ob die pH-Abhängigkeit der photochemischen Chlor- und Sauerstoffentwicklung aus dem bekannten Gleichgewichtsverhalten von Chlor in Wasser abzuleiten ist^[6]. Die im folgenden beschriebenen Ex-

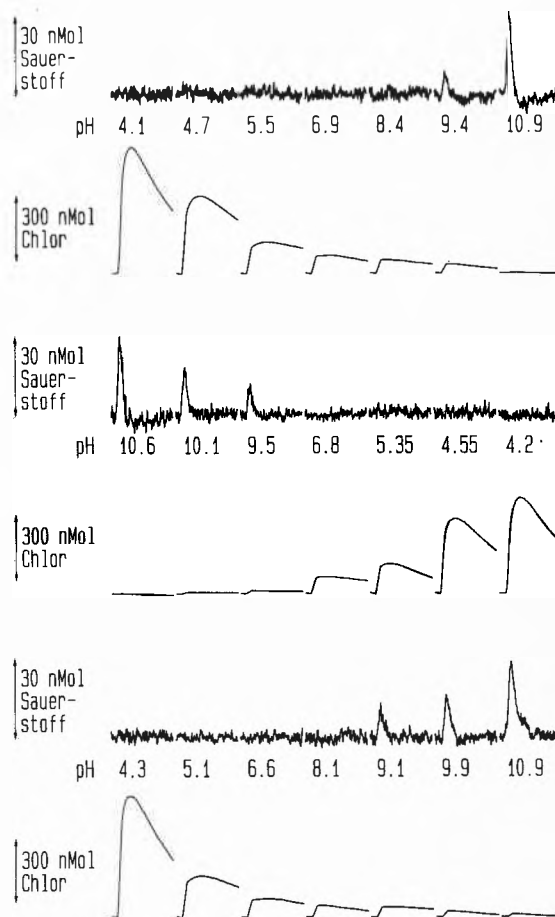


Fig. 1. pH-Abhängigkeit der O₂- (obere Kurve) und der Cl₂-Entwicklung (untere Kurve) einer chloridhaltigen wässrigen Dispersion von Ag⁺-Zeolith A (550 mg, Austauschgrad 85%, in 100 mL 0.2M KCl) unter Belichtung bei λ = 370 nm. Die eingestrahle Lichtleistung betrug etwa 5 mW. Der Sauerstoffsensor wurde durch Einspritzen von mit Sauerstoff gesättigtem Wasser geeicht, der Chlorsensor durch Einspritzen von Hypochlorit in stark saure Lösung. Die Messkurven sind so gezeichnet, dass die momentane Sauerstoff- bzw. Chlorkonzentration in der Dispersion abgelesen werden kann (die x-Achse entspricht einer Zeitachse).

*Korrespondenz: Privatdozent Dr. G. Calzaferri
Institut für Anorganische, Analytische und
Physikalische Chemie
Universität Bern
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

** Diese Arbeit wurde vom NEFF (Nationaler Energie-Forschungs-Fonds, Projekt 329) sowie vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt 2.227-0.84) unterstützt.

perimente wurden mittels einer von uns entwickelten computergesteuerten Photoanalyseapparatur ausgeführt^[3,7].

Sauerstoff haben wir mit einem käuflichen Clark-Sauerstoffsensor (WTW EO 90) nachgewiesen, Chlor mit einem umgebauten Clark-Sauerstoffsensor des gleichen Typs^[5]. Die gerührte Silberzeolith-Dispersion (550 mg Ag⁺-Zeolith A, Austauschgrad 85%, in 100 mL 0.2M KCl) wurde während je 5 min mit Licht der Wellenlänge 370 nm (Monochromator mit 30 nm Schlitzbreite) belichtet. In Intervallen von 8 s wurde vor, während und nach dem Belichten die Chlor- und Sauerstoffkonzentration in der Dispersion registriert. Eine solche Einzelmessung dauerte 30 min. Anschliessend wurde durch Zugabe von 1M NaOH oder 1M HCl der pH-Wert der Dispersion auf den nächsten, zu Beginn des Experiments vorgegebenen, Wert eingestellt. Insgesamt haben wir 100 Messungen zwischen pH 4 und pH 11 ausgeführt.

Die Resultate einiger dieser Messungen sind in Fig. 1 wiedergegeben.

Bei pH 4 tritt ein kräftiges Chlorsignal auf, das mit zunehmendem pH rasch abnimmt, aber erst im stark alkalischen Gebiet ganz verschwindet. Ein signifikantes Sauerstoffsignal ist erst bei pH > 9 zu beobachten. Wird die Dispersion angesäuert, so steigt das Chlorsignal wieder an. Es gibt Hinweise dafür, dass im schwach sauren bis schwach alkalischen Gebiet Hypochlorit gebildet wird, das mit den verwendeten O₂- und Cl₂-Sensoren nicht detektiert werden kann.

Seit den Arbeiten von Baur und Rebmann^[8] wurde immer wieder angenommen, dass in wässrigen Silberchlorid-Dispersionen photochemisch gebildetes Chlor spontan weiterreagiert, wobei Sauerstoff entsteht. Wir haben gezeigt, dass dies in den beschriebenen Experimenten erst bei stark alkalischen Bedingungen (pH > 9) teilweise zutrifft.

Eingegangen am 11. November 1986 [FC 89]

- [1] P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven, H. K. Beyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1977) 128.
- [2] S. Leutwyler, E. Schumacher, *Chimia* 31 (1977) 475.
- [3] G. Calzaferri, S. Hug, T. Hugentobler, B. Sulzberger, *J. Photochem.* 26 (1984) 109.
- [4] G. Calzaferri, *Chimia* 35 (1981) 209.
- [5] G. Calzaferri, W. Spahni, *J. Photochem.* 32 (1986) 151.
- [6] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Chlor*, Ergänzungsband Teil A, 8. Aufl., Springer, Berlin (1968) 245.
- [7] G. Calzaferri, *Chimia* 40 (1986) 74; in dieser Arbeit sind Errata wie folgt zu korrigieren
 p. 83: $\Delta q_0 = [(h/2\mu\omega) \cdot (2n + 1)]^{1/2}$
 p. 85: $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{Katalysator}]{h\nu} \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$
 p. 90: $(16) \dots \sum_{\ell=1}^{2n} (2R_{\text{nl}}^{\text{el}})^{2n-\ell} \cdot \frac{\ell}{(2n-\ell)!} \Bigg]$
 p. 93: [37] ... *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 73 (1969) 251.
- [8] E. Baur, A. Rebmann, *Helv. Chim. Acta* 4 (1921) 16.