

Heterogene Photokatalyse, V¹⁾**Cadmium-Zinksulfide als Katalysatoren der Photodehydrodimerisierung von 2,5-Dihydrofuran**

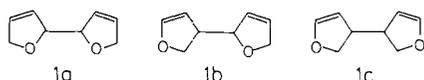
Wolfgang Hetterich und Horst Kisch*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 2. Juni 1987

Belichtung ($\lambda \geq 290$ nm) von platinierter Cadmiumsulfid oder seinen festen Lösungen mit Zinksulfid in einer wäßrigen Lösung von 2,5-Dihydrofuran führt zur Bildung von Wasserstoff und Dehydrodimeren des cyclischen Ethers. Die im Vergleich zur Zinksulfid-Katalyse kleineren Reaktionsgeschwindigkeiten werden auf die ungünstigere Lage der Energiebänder und die kleinere Lebensdauer der Elektron-Loch-Paare von Cadmiumsulfid zurückgeführt. Die Darstellungsbedingungen des Metallsulfids bestimmen weitgehend die katalytische Aktivität. Elektronenfänger wie Zink- und Cadmiumsulfat inhibieren die Bildung des Wasserstoffs und der Dehydrodimeren an verschiedenen Oberflächenzentren. Elementares Zink entsteht am CdS/Pt-Kontakt, Cadmium dagegen an der freien Oberfläche. Als oxidatives Reaktionsprodukt wird während der Inhibierungsphase Furan gebildet.

In den letzten Jahren stieg das Interesse an Halbleiterkatalysierten Photoreaktionen in zunehmendem Maße²⁻⁴⁾. Neben zahlreichen Untersuchungen über die photochemische Wasserabspaltung erschienen auch einige Arbeiten über die Bildung bereits bekannter organischer Verbindungen unter der katalytischen Wirkung von Halbleitern wie Titandioxid und Cadmiumsulfid^{5,6)}. An kubischem Zinksulfid gelang erstmals die Synthese einer neuen Verbindung in präparativem Maßstab: 2,5-Dihydrofuran (2,5-DHF) ergibt in wäßriger Lösung unter Wasserstoffentwicklung ein Gemisch der drei regioisomeren Bidihydrofuryle **1a**–**1c**, die durch C–C-Verknüpfung in 2,2'-, sowie 2,3'- und 3,3'-Stellung gebildet werden.



Der dafür verwendete heterogene Photokatalysator wurde photochemisch aus einem Zinkdithiolenkomplex dargestellt. Er besitzt eine wesentlich höhere Photostabilität als auf herkömmlichen Wegen synthetisiertes Zinksulfid⁷⁻⁹⁾; die maximale Umsatzzahl beträgt etwa 4000. Im Gegensatz dazu photokorrodieren hochoberflächiges Zinksulfid und ist gänzlich inaktiv¹⁰⁾. Da der Bandabstand von Zinksulfid 3.64 eV beträgt, kann die Photoreaktion nur mit Licht der Wellenlänge $\lambda \leq 340$ nm durchgeführt werden. Eine Verschiebung in das sichtbare Spektralgebiet sollte durch Verwendung von Cadmiumsulfid ($E_{bg} = 2.4$ eV, $\lambda \leq 516$ nm) möglich sein. In dieser Arbeit berichten wir über die katalytische

Heterogeneous Photocatalysis, V¹⁾. – Cadmium-Zinc Sulfides as Catalysts for the Photodehydrodimerization of 2,5-Dihydrofuran

Irradiation ($\lambda \geq 290$ nm) of platinized cadmium sulfide or its homogeneous solutions with zinc sulfide suspended in aqueous solution of 2,5-dihydrofuran leads to the formation of hydrogen and dehydrodimers. The lower reaction rates as compared to the zinc sulfide catalysis are attributed to the less favourable energy-band positions and the shorter lifetime of the electron-hole pair of cadmium sulfide. The method of metal sulfide preparation largely determines the catalytic activity. Electron scavengers like zinc and cadmium sulfate inhibit the formation of hydrogen and dehydrodimers at different surface sites. Elemental zinc and cadmium are formed at the CdS/Pt contact and on the free surface, respectively. Furan is produced during the inhibition period as the oxidative reaction product.

Aktivität von Cadmiumsulfid und seinen festen Lösungen mit Zinksulfid in der Photodehydrodimerisierung von 2,5-DHF.

Darstellung und Charakterisierung der Katalysatoren

Im Gegensatz zur Fällung mit Thioharnstoff, bei der sich auf Grund der langsamen Hydrolyse keine festen Lösungen von Zinksulfid und Cadmiumsulfid bilden, erhielten wir diese unter Verwendung wäßriger Natriumsulfidlösung. Die Fällung erfolgte stets durch Zugabe stöchiometrischer Mengen an Natriumsulfid zu den Lösungen der Metallsulfate. Die Zink-Cadmiumsulfide **I**–**IV** wurden aus wäßriger Lösung, die Proben **V**–**VIII** aus ammoniakalischer Lösung (17%) der Metallsalze dargestellt. Zwei weitere Cadmiumsulfide **IX** und **X** wurden aus 10- bzw. 4proz. ammoniakalischer Lösung ausgefällt.

Für alle Katalysatoren wurde mittels Diffuser Reflexionspektroskopie die Energie der Bandlücke bestimmt^{11,12)}, die im Fall von **V** und **VIII** gut mit den Literaturwerten von 3.64 eV bzw. 2.4 eV für Zink- und Cadmiumsulfid übereinstimmen^{13,14)}. In Abhängigkeit von den Fällungsbedingungen tritt oft eine Verkleinerung der Bandlücke um etwa 0.14 eV auf (**I**, **IV**, Abb. 1, und **I**, **IV**, **X**, Tab. 1). Diese kann auf überschüssige Metall-Ionen auf der Oberfläche zurückgeführt werden¹⁵⁾ und wird später diskutiert.

Zink- und Cadmiumsulfid sind vollständig mischbar, wobei der Bandabstand der festen Lösungen annähernd linear mit steigendem Cadmiumgehalt abnimmt^{13,14)}. Demzufolge war es möglich, aus den gemessenen Absorptionskanten der

Zink-Cadmiumsulfide **VI** und **VII** das stöchiometrische Verhältnis von Zink zu Cadmium zu bestimmen; im Falle von **II** und **III** wurde wegen der kleineren Bandlücke von **I** und **IV** zu den gemessenen Absorptionskanten der Wert 0.14 eV addiert.

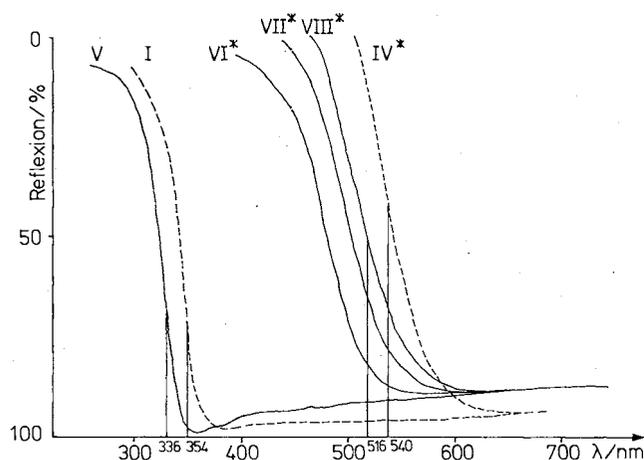


Abb. 1. Diffuse Reflexionsspektren der nicht platinieren Sulfidpulver **I** (ZnS), **IV*** (CdS), **V** (ZnS), **VI*** ($\text{Zn}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{S}$), **VII*** ($\text{Zn}_{0.1}\text{Cd}_{0.9}\text{S}$) und **VIII*** (CdS)

Die festen Lösungen (**II**, **III**, **VI**, **VII**) hatten in allen Fällen einen höheren Cadmiumanteil, als er dem Mischungsverhältnis der Metallsalzlösungen entsprach. Dies beruht auf dem kleineren Löslichkeitsprodukt von Cadmiumsulfid und der größeren thermodynamischen Stabilität des Tetramminzink-Komplexes. Alle Cadmium enthaltenden Pulver wurden photochemisch mit Platin (5%) beladen¹⁶⁾, um eine ausreichende Stabilität gegenüber Photokorrosion zu erhalten. Bei diesem Verfahren entstehen auf der Oberfläche Platininseln mit einem Durchmesser von 2–5 nm¹⁷⁾; deren Form, Größe und Abstand untereinander sind für die Photostabilität und photokatalytische Aktivität des Katalysators verantwortlich^{18–20)}. Die spezifische Oberfläche der Pulver lag im Bereich von 120–140 m²/g, die Partikelgröße bei 0.5 bis 2 μm. Mittels Energiedispersiver Spektroskopie (EDS) wurde das Cd/S-Verhältnis an der Oberfläche der platinieren Sulfide (**IV**, **VIII**–**X**) analysiert; es betrug in jedem Fall 1/0.8. Da die Reflexionsspektren dieser Proben auf das Vorhandensein überschüssiger Metall-Ionen hinweisen, deutet das konstante Verhältnis darauf hin, daß oberflächiges Cadmiumoxid und andere Verunreinigungen durch das essigsaure Medium während der Photoplatinierung entfernt werden. Die EDS-Analyse des Cadmiumsulfids **IX** nach 15 h Belichtung in 2,5-DHF/H₂O (1/14, v/v) ergab ebenfalls keine Veränderung des Cd/S-Verhältnisses an der Oberfläche.

Katalysierte Photodehydromerisierung von 2,5-DHF

Die Suspensionen der Halbleiterpulver (**I**–**X**) in 2,5-DHF/H₂O (1/14, v/v) wurden mit Licht der Wellenlänge $\lambda \geq 290$ nm auf ihre katalytische Aktivität geprüft; die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit geschah durch vo-

lumetrische Messung des gebildeten Wasserstoffes. Die Ergebnisse der Belichtungsexperimente sind in Tab. 1 dargestellt. Beim Übergang von Zink- zu Cadmiumsulfid (**I**–**IV**, **V**–**VIII**) sinkt die Geschwindigkeit um mehr als die Hälfte, während die Induktionszeit, also die Zeit vom Einschalten der Lampe bis zur ersten meßbaren Gasentwicklung, beträchtlich zunimmt. Anhand der Werte der Zink-Cadmiumsulfide **II**, **III**, **VI** und **VII** wird deutlich, daß die Aktivitätsabnahme in nichtlinearer Weise vom Cadmiumanteil der Halbleiterpulver abhängt; nach 10 h Belichtungszeit ist die Geschwindigkeit für diese Sulfide annähernd gleich. Die gaschromatographische Analyse⁸⁾ der organischen Reaktionsprodukte ergab in jedem Fall die Dehydromeriten **1a**–**1c** als Hauptprodukte der Photoreaktion.

Tab. 1. Standardbelichtungen verschiedener Zink-Cadmiumsulfide (0.3 mmol) in 2,5-DHF/H₂O (1/14, v/v). Absorptionskanten wurden von den nicht platinieren Proben gemessen

Nr.	Probe	Induktionszeit ^{a)}	$r_t^{b)}$	$r_t^{c)}$	Abs.- ^{d)} Kante
I	ZnS	25	8.0	6.0	354
II	$\text{Zn}_{0.4}\text{Cd}_{0.6}\text{S}/\text{Pt}$	30	8.0	3.0	470
III	$\text{Zn}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{S}/\text{Pt}$	35	7.5	2.5	506
IV	CdS/Pt	100	4.0	2.0	540
V	ZnS	6	19.0	6.0	340
VI	$\text{Zn}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{S}/\text{Pt}$	15	11.0	3.0	480
VII	$\text{Zn}_{0.1}\text{Cd}_{0.9}\text{S}/\text{Pt}$	20	8.0	3.0	500
VIII	CdS/Pt	40	6.0	2.7	516
IX	CdS/Pt	10	7.0	4.0	516
X	CdS/Pt	65	4.0	2.0	540

^{a)} min. — ^{b)} Anfangsgeschwindigkeit, ml/h. — ^{c)} Geschwindigkeit bei $t = 10$ h, ml/h. — ^{d)} nm.

Sulfide, die bei höherer Konzentration an Ammoniak (17%) gefällt wurden (**V**–**VIII**), zeigen eine deutlich höhere Anfangsgeschwindigkeit. Demzufolge belichteten wir eine Reihe von Cadmiumsulfiden (**IV**, **VIII**, **IX**, **X**), die bei unterschiedlichen Ammoniak-Konzentrationen gefällt wurden. Der Verlauf der Photoreaktion ist in Abb. 2 wiedergegeben. Die aktivsten Katalysatoren erhält man bei höheren Konzentrationen an Ammoniak, deren Idealwert für Cadmiumsulfid bei etwa 7–10% liegt¹⁰⁾. Die bisherigen Ergebnisse lassen nicht erkennen, welcher Art die Beziehung zwischen den Fällungsbedingungen und der katalytischen Aktivität ist. Ein möglicher Einfluß der Porenverteilung wird zur Zeit untersucht.

Zur Synthese von **1a**–**1c** wurde das aktivste Cadmiumsulfid (**IX**) eingesetzt. Im Gegensatz zum nicht platinieren Cadmiumsulfid, welches schon nach wenigen Minuten photokorroderte, war diese platinieren Probe auch nach einer Belichtungszeit von 170 h noch aktiv. Während dieser Zeit wurden 150 mmol Wasserstoff gebildet, was einer Umsatzzahl von 75 mmol H₂/mmol CdS entspricht. Um einer Entmischung infolge zunehmender Produktbildung vorzubeugen, wurde dem 2,5-DHF/H₂O-Gemisch Dioxan als inertes Lösungsmittel zugesetzt. Nach Aufarbeitung des Reaktions-

gemisches wurden die Dehydrodimeren **1a–1c** in einer Ausbeute von 37% isoliert.

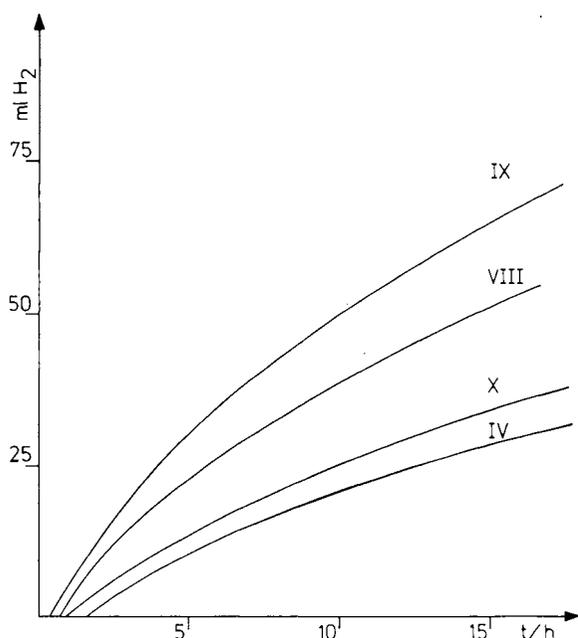


Abb. 2. Standardbelichtungen ($\lambda \geq 290$ nm) platinierter Cadmiumsulfide (je 0.3 mmol) in 2,5-DHF/ H_2O (1/14, v/v), die unter verschiedenen Ammoniak-Konzentrationen gefällt wurden; IV: 0%, X: 4%, IX: 10%, VIII: 17%

Wurde die Probe IX mit sichtbarem Licht ($\lambda \geq 440$ nm) bestrahlt, begann nach einer Induktionszeit von 30 min die Wasserstoffentwicklung mit der Geschwindigkeit von 9.5 ml/h, sank innerhalb 10 h auf einen Wert von 7 ml/h und blieb danach konstant. Die gaschromatographische Analyse der Reaktionsprodukte ergab keinen Unterschied zu den Standardbelichtungen ($\lambda \geq 290$ nm).

Die Ursache für die geringere katalytische Aktivität von Cadmiumsulfid gegenüber Zinksulfid liegt vor allem in der energetischen Lage der Bandkanten, die in Abb. 3 schematisch dargestellt ist. Die Triebkraft für die Reduktion der Protonen, die durch die Differenz zwischen dem Reduktionspotential des Wassers und der unteren Leitungsbandkante des Halbleiters gegeben ist, sinkt beim Übergang von Zinksulfid ($E_{cb} = -1.9$ V vs. NHE, pH 7)²¹⁾ zu Cadmiumsulfid ($E_{cb} = -0.9$ V vs. NHE, pH 7)²²⁾ von 1.5 eV auf einen Wert von 0.5 eV. Zudem wird die Valenzbandkante kathodisch verschoben, wodurch auch die Triebkraft für die Oxidation von 2,5-DHF durch die positiven Löcher abnimmt; jedoch ist dieser Effekt infolge des geringeren Energieunterschiedes (0.3 eV) weniger ausgeprägt. Neben diesen Einflüssen auf die thermischen Folgereaktionen des Elektron-Loch-Paares dürften auch die unterschiedlichen photophysikalischen Eigenschaften der beiden Halbleiter eine Rolle spielen. So vermindert sich die Lebensdauer der durch Belichtung erzeugten Elektron-Loch-Paare von 30 ns bei Zinksulfid auf einen Wert kleiner als 1 ns bei Cadmiumsulfid^{23–26)}. Das hat zur Folge, daß nur bereits adsorbierte Substratmoleküle mit der Rekombination der Ladungsträger konkurrieren können. Die Lebensdauer der Elektron-Loch-Paare kann

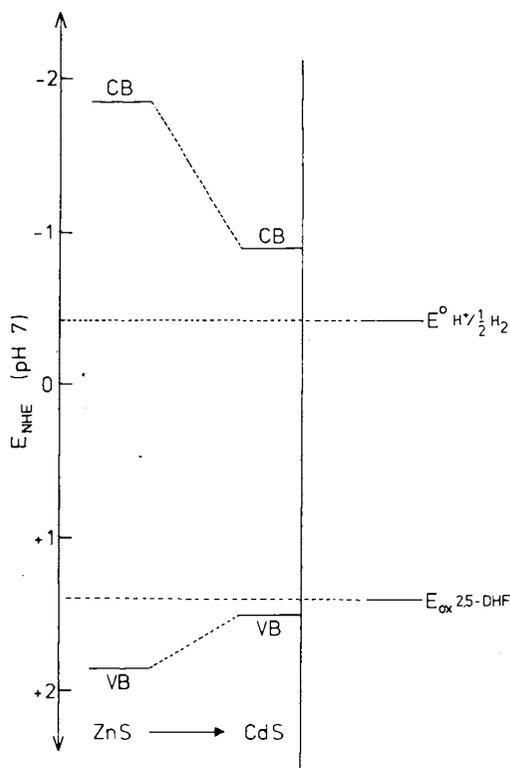


Abb. 3. Schematische Darstellung der energetischen Verhältnisse beim Übergang von Zink- zu Cadmiumsulfid

jedoch durch geeignete Probenbehandlung oder Darstellungsmethoden erhöht werden. So können Platininseln auf der Halbleiteroberfläche – durch die Beladung mit Platin wird die Überspannung gegenüber der Wasserstoffentwicklung abgesenkt – auch als Elektronenfallen wirken und damit die Rekombinationsgeschwindigkeit erniedrigen.

Die Ergebnisse der Belichtungen der Zink-Cadmiumsulfide (I–VIII) zeigen, daß die Erniedrigung der Geschwindigkeit beim Übergang von Zink- zu Cadmiumsulfid nicht in linearer Weise erfolgt (s. Tab. 1), wie es zu erwarten wäre, wenn die Abnahme der Triebkräfte für die reduktive und oxidative Teilreaktion entscheidend wäre. Dies deutet darauf hin, daß im Falle von Cadmiumsulfid die stationäre Konzentration der für die chemische Reaktion zur Verfügung stehenden Elektron-Loch-Paare kleiner ist.

Ein weiterer Unterschied zwischen den untersuchten Zink- und Cadmiumsulfiden zeigt sich in den Induktionsphasen. Die Vorgänge während dieser Anfangsperiode sind eng mit der katalytischen Aktivität des Halbleiterpulvers verknüpft, da kurze Induktionszeiten großen Reaktionsgeschwindigkeiten entsprechen (s. Tab. 1, Spalte 3 und 4). Henglein beobachtete an kolloidalem Cadmiumsulfid unter Belichtung in wäßriger Natriumsulfidlösung die Bildung einer geringen Menge an metallischem Cadmium, bevor die Wasserstoffentwicklung begann²⁷⁾. Zudem wurde bei platinieren, kolloidalen Halbleitern festgestellt, daß erst eine geringe Menge an Wasserstoff am Platin adsorbiert sein muß, bevor eine Gasentwicklung beobachtet werden kann²⁸⁾. Wir nehmen an, daß an den hier verwendeten Pulvern während der Induktionsphase eine dünne, oberflächliche Schicht von

Metalloxid unter Bildung von elementarem Zink oder Cadmium abgebaut wird. Die Oxid-Ionen könnten dabei zu Peroxid-Ionen oder molekularem Sauerstoff oxidiert werden, die beide mit 2,5-DHF über das entsprechende Hydroperoxid zu 2(5H)-Furanon reagieren²⁹). Dieses läßt sich gaschromatographisch nachweisen, es kann aber auch durch Spuren von Luftsauerstoff gebildet worden sein²⁹). Inwiefern das entstandene Cd(0) die katalytische Aktivität beeinflusst, konnte bisher nicht geklärt werden. Bei großen Schichtdicken an Metalloxid könnte die entstehende Metallschicht zu einer vollkommenen Abschattung der Oberfläche führen, wodurch die Lichtabsorption durch das Metallsulfid verhindert würde.

Untersuchungen zum Mechanismus

Da mit Zink- und Cadmiumsulfid die gleichen Produkte **1a–1c** in identischer Regioisomerenverteilung gebildet werden, schließen wir auf einen gemeinsamen Mechanismus. Untersuchungen im Zinksulfidsystem hatten ergeben, daß die reduktive und oxidative Teilreaktion des photochemisch erzeugten Elektron-Loch-Paares stark gekoppelt sind. So wird durch Zugabe einer geringen Menge Zinkchlorid sowohl die Wasserstoffentwicklung als auch die Dehydrodimerebildung inhibiert und der Katalysator desaktiviert⁸). Bei Zusatz von Zinksulfat läuft die Reaktion dagegen nach der Inhibierungsphase weiter¹⁰).

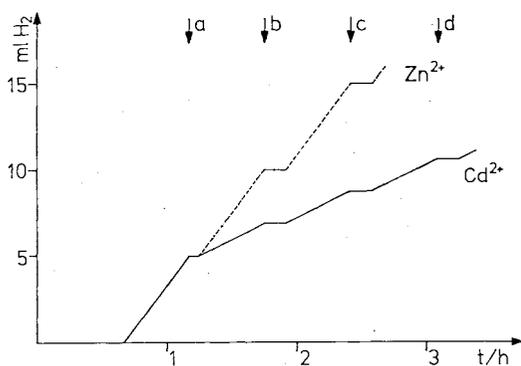


Abb. 4. Inhibierung der Wasserstoffbildung durch Cadmium- und Zinksulfat bei Zugabe von a) 1 ml 0.1 M CdSO₄ (ZnSO₄), b–d) 2 ml 0.1 M CdSO₄ (ZnSO₄) zu einer Suspension von 0.7 mmol CdS/Pt in 105 ml 2,5-DHF/H₂O (1/14, v/v)

Bei analogen Inhibierungsversuchen mit Cadmium- und Zinksulfat im CdS/Pt-System fanden wir ebenfalls zeitlich begrenzte Inhibierungsphasen. Der Verlauf dieser Versuche ist in Abb. 4 wiedergegeben. Dabei wurden dem Reaktionsgemisch in größeren Zeitintervallen verschiedene Mengen der Cadmium- bzw. Zinksulfatlösung injiziert. Nach der ersten Zugabe von Cadmiumsulfat (Abb. 4, a: 0.1 mmol Cd²⁺) wird die Wasserstoffentwicklung für 5 min inhibiert, wobei die Suspension merklich abdunkelt. Anschließend beginnt die Gasentwicklung erneut, jedoch mit stark verminderter Geschwindigkeit (< 50%). Im Gegensatz dazu konnte nach den folgenden Cd²⁺-Injektionen (Abb. 4, b–d: 0.2 mmol Cd²⁺) keine weitere Abnahme der Geschwindigkeit festgestellt werden; die Inhibierungsphase ist jetzt doppelt so groß

(10 min). In einem analogen Versuch, bei dem anstelle von Cadmiumsulfat mit Zinksulfat inhibiert wurde, konnte weder eine merkliche Abdunkelung des Cadmiumsulfids, noch eine Senkung der Geschwindigkeit nach den jeweiligen Injektionen festgestellt werden, jedoch war auch in diesem Fall die Dauer der Inhibierungsphase der zugegebenen Menge an Zinksulfat proportional. Dies deutet darauf hin, daß die zugesetzten Metall-Ionen an der Halbleiteroberfläche zum Metall reduziert werden, wie es von Henglein auch an kolloidalem Zink- und Cadmiumsulfid beobachtet wurde^{26,27}). In unserem System dürfte die Reduktion von Cd²⁺ an den während der Induktionsphase gebildeten Metallkeimen erfolgen, wie es auch bei der Photoreduktion von Pd²⁺ an einem Titandioxidfilm nachgewiesen wurde³⁰). Die nach der ersten Injektion gebildeten Cadmiuminseln bewirken eine Abschattung der Oberfläche, die infolge verminderter Lichtabsorption eine Senkung der Geschwindigkeit bewirkt. Nimmt man an, daß bei den nachfolgenden Zugaben das entstehende Cadmium säulenförmig auf diesen Inseln aufwächst, sollte der Abschattungseffekt gering sein und damit die Geschwindigkeit gleich bleiben. Da im Falle der Inhibierung durch überschüssige Zink-Ionen keine verminderte Geschwindigkeit infolge einer Abschattung der Oberfläche durch Metallinseln beobachtet wurde, schließen wir, daß die Reduktion der Zink-Ionen an den Platininseln erfolgt. Auf Grund des stark negativen Reduktionspotentials des Zinks ($E^0 = -0.76$ V vs. NHE)³¹) können Zink-Ionen nur an Oberflächenzentren negativeren Potentials reduziert werden (vgl. $E_{cb}(\text{CdS}) = -0.9$ V vs. NHE, pH 7)²²). Es ist bekannt, daß durch die Platinierung das Flachbandpotential von Cadmiumsulfid unter Belichtung um etwa 0.2 V kathodisch verschoben wird¹⁵).

Aus der Länge der Inhibierungsphase, welche direkt proportional der zugesetzten Menge an Metall-Ionen ist, läßt sich entnehmen, daß die Metall-Ionen dreimal schneller als Wasser reduziert werden (Abb. 4).

Da bei den reduktiven Inhibierungsversuchen keine Desaktivierung des Katalysators auftrat, stellte sich die Frage nach den Produkten der anodischen Inhibierungsreaktion: Sind bei der Belichtung von vornherein Cadmium-, Zink- oder Methylviologen-Ionen (MV²⁺) anwesend, tritt vermehrte Bildung von Furan auf; Wasserstoff und Dehydrodimere **1a–1c** werden nicht beobachtet (Abb. 5). Der pH-Wert sinkt dabei von 6 auf 3, wogegen er in Abwesenheit der Inhibitoren konstant bleibt.

Die unterschiedlichen Reaktionswege der Dehydrodimerisierung und ihrer Inhibierung sind in Schema 1 zusammengefaßt. Der Einfachheit halber wurden photophysikalische Primärprozesse sowie Ad- und Desorptionsgleichgewichte weggelassen. Lichtabsorption durch n-Cadmiumsulfid erzeugt im Leitungs- bzw. Valenzband ein Elektron bzw. positives Loch (1). Wegen der Bandverbiegung gelangt letzteres glatt an die freie Oberfläche (h_{tr}^+), wogegen das Elektron eine Energiebarriere sowohl zur freien als auch zur platinieren Oberfläche zu überwinden hat (e_{tr}^-). Bei CdS/Pt ist die Barriere (ca. 1.6 eV) am Platinkontakt kleiner³²), so daß die Reduktion des Wassers in Abwesenheit von Cd²⁺ an dieser Stelle abläuft (2). Die Oxidation von 2,5-DHF

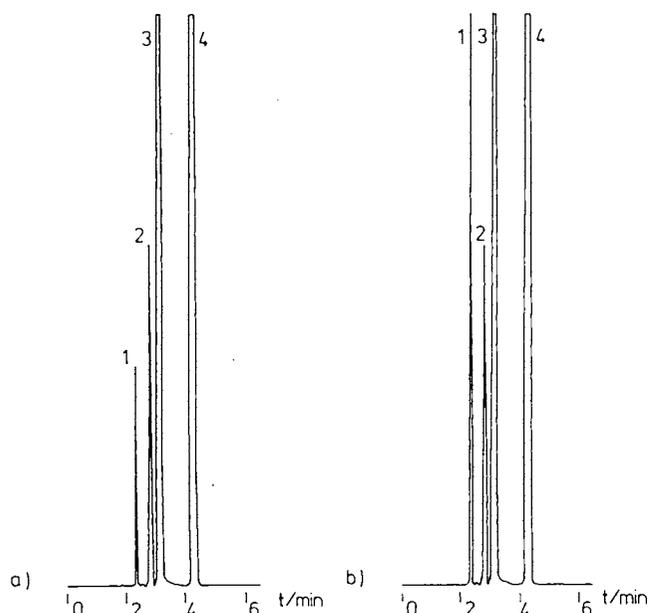
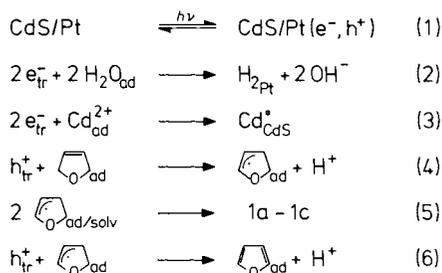


Abb. 5. Gaschromatogramme der organischen Phase aus den Inhibierungsversuchen; a) unbelichtete Probe, b) belichtete Probe; Peak 1: Furan, 2: THF, 3: 2,5-DHF, 4: CHCl_3 (s. auch Exp. Teil)

Schema 1



durch ein positives Loch sollte dagegen an der freien CdS-Oberfläche stattfinden (4). Statistische Dimerisierung der entstandenen Radikale ergibt die Dehydrodimeren **1a**–**1c** (5). In Gegenwart von effektiveren Elektronenfängern als Wasser nimmt die stationäre Konzentration von h^+_{tr} zu, da die an der freien Oberfläche ablaufende Reduktion der Cadmium-Ionen (3) dreimal schneller ist. Dadurch kann die Oxidation eines adsorbierten Radikals durch ein zweites Loch (6) erfolgreich mit der Dimerisierung (5) konkurrieren und zur Bildung von Furan führen. Da dies auch in Gegenwart von Zink-Ionen geschieht, die am CdS/Pt-Kontakt reduziert werden, dürfte nur die Geschwindigkeit der Inhibierungsreaktion, aber nicht deren Lokalisation an einem bestimmten Oberflächenzentrum ausschlaggebend sein. Daß die Reduktion von Cd^{2+} nicht ebenfalls am Platinkontakt abläuft, kann mit der Annahme erklärt werden, daß die Elektronenwanderung zur CdS/ Cd^{2+}_{ad} -Oberfläche eine kleinere Energiebarriere besitzt als die zum CdS/Pt-Kontakt und/oder Oberflächenzustände in der verbotenen Zone besetzt werden. Diese werden durch Zn^{2+} blockiert²²⁾, im Einklang mit dessen Reduktion am CdS/Pt-Kontakt.

Diese Ergebnisse zeigen, daß platinisiertes Cadmiumsulfid und seine homogenen Lösungen mit Zinksulfid die unter Wasserstoffentwicklung verlaufende Photodehydrodimerisierung von 2,5-DHF katalysieren. Elektronenfänger wie Cadmium- und Zink-Ionen inhibieren die Bildung beider Produkte und deuten darauf hin, daß die reduktiven und oxidativen Teilprozesse stark gekoppelt sind. Während der Inhibierungsphase entstehen Metallinseln, welche im Falle von Zink am CdS/Pt-Kontakt, im Falle von Cadmium an der freien CdS-Oberfläche lokalisiert sind; als oxidatives Produkt wird aus 2,5-DHF durch Aufnahme von zwei positiven Löchern und doppelter Deprotonierung Furan gebildet.

Für die Durchführung der EDS-Analysen danken wir Herrn Stiegschmitt, für die Bestimmung der Oberflächengröße Herrn Widlok und für die Förderung dieser Arbeit dem Fonds der Chemischen Industrie.

Experimenteller Teil

Alle verwendeten Chemikalien entsprachen dem Reinheitsgrad „zur Analyse“. 2,5-DHF wurde mittels Säulenchromatographie (Al_2O_3 , Reaktivitätsstufe I, neutral, 100–125 mesh) von Peroxiden befreit. Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff- oder Argonatmosphäre durchgeführt. Zur Herstellung der Metallsulfidsuspensionen wurde jeder Ansatz vor der Belichtung 15 min im Ultraschallbad behandelt; das verwendete dest. Wasser wurde vorher entgast. Der bei den Belichtungen gebildete Wasserstoff wurde volumetrisch mittels einer kontinuierlich aufzeichnenden Gasbürette³³⁾ bestimmt und gaschromatographisch identifiziert⁸⁾. Diffuse Reflexionsspektren wurden mit dem 320-Spectrophotometer (Perkin-Elmer) unter Verwendung einer Ulbrichtkugel (Integrating Sphere) mit Korundplättchen als Weißstandard aufgenommen; die Bestimmung der spez. Oberfläche erfolgte nach der BET-Methode.

Die Identifizierung der organischen Reaktionsprodukte erfolgte gaschromatographisch (70 m Carbowax 20 M; Trägergas: Stickstoff, 5 ml/min; Detektor: FID 200°C; Temperaturprogramm: 70°C, 4 min isotherm – 6°C/min – 220°C, 20 min isotherm; Probenmenge 0.1 µl) durch Vergleich der Retentionszeiten²⁹⁾.

I–IV: 50 ml 0.4 M Na_2S -Lösung werden unter Rühren zu 50 ml 0.4 M Metallsulfatlösung gegeben und einige Stunden gerührt. Man filtriert ab, wäscht mit Wasser und trocknet i. Vak. über P_4O_{10} . Das Mischungsverhältnis von ZnSO_4 zu CdSO_4 betrug bei den Proben **II** bzw. **III** 3/1 bzw. 1/3.

V–VIII: 50 ml 1 M Na_2S -Lösung werden unter Rühren zu 150 ml 0.33 M Metallsulfatlösung in 17proz. Ammoniaklösung gegeben und einige Stunden gerührt. Nach dem Filtrieren wird mit Wasser bis zur neutralen Reaktion, darauf mit verd. Essigsäure und wieder mit Wasser gewaschen und i. Vak. über P_4O_{10} getrocknet. Das Mischungsverhältnis von ZnSO_4 zu CdSO_4 betrug bei **VI** bzw. **VII** 2/1 bzw. 1/1.

IX/X: Die Cadmiumsulfide **IX** und **X** wurden nach dem gleichen Verfahren wie **V–VIII** gefällt, doch hatte die CdSO_4 -Lösung einen Ammoniakgehalt von 10% bzw. 4%.

EDS-Analyse: Bei der semiquantitativen Elementaranalyse der Oberfläche erhielten wir für die Cd/S-Verhältnisse folgende Werte: CdS/Pt (**IV**) 1/0.82, CdS (**VIII**) 1/0.8, CdS/Pt (**VIII**) 1/0.8, CdS/Pt (**IX**) 1/0.8 (auch nach Belichtung).

Mit Ausnahme der beiden Zinksulfide **I** und **V** wurden alle Katalysatoren photochemisch gemäß Lit.¹⁶⁾ mit Platin (5%) beladen.

Standardbelichtungen wurden in einer 125-ml-Tauchlampenapparatur aus Pyrexglas ($\lambda \geq 290$ nm) unter Verwendung einer Quecksilber-Hochdrucklampe (Philips HPK, 125 W) durchgeführt. Dabei wurden 0.3 mmol Metallsulfid in einem Gemisch aus 7 ml 2,5-DHF und 98 ml Wasser suspendiert.

Die Belichtung (170 h) in präparativem Maßstab wurde in einer 250-ml-Tauchlampenapparatur (Pyrex) mit einer Suspension von 2 mmol CdS/Pt (IX) in einem 2,5-DHF/Wasser/Dioxan-Gemisch (15/15/150 ml) durchgeführt. Nach Extraktion mit CHCl_3 und Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. wurden die Dehydromerene **1a–1c** destilliert: Sdp. $45^\circ\text{C}/0.1$ Torr; 7.7 g (55 mmol, 37% Ausb., bezogen auf umgesetztes 2,5-DHF). Die relativ niedrige Ausbeute ist auf die Bildung von Oligomeren während der Destillation zurückzuführen.

Für die Belichtung mit sichtbarem Licht wurden 0.3 mmol CdS/Pt (IX) in einem 2,5-DHF/Wasser-Gemisch (10/10 ml) in einer 20-ml-Quarzküvette suspendiert und mit einer Xe/Hg-1kW-Hochdrucklampe mit vorgesetztem Steilkantfilter ($\lambda \geq 440$ nm, Schott GG 440) belichtet.

Die Inhibierungsversuche erfolgten in der 125-ml-Tauchlampenapparatur (Pyrex). Zu den belichteten Suspensionen von 0.7 mmol CdS/Pt (IX) in 2,5-DHF/Wasser (1/14, v/v) wurden a) 1 ml und b–d) 2 ml einer 0.1 M Cadmium- oder Zinksulfatlösung injiziert. Der Nachweis auf gebildetes, elementares Cadmium bzw. Zink erfolgte durch Reduktion von Methylviologen²⁷⁾. Für den Nachweis des Furans wurde den Reaktionsgemischen vor der Belichtung jeweils 1 mmol Cadmium- oder Zinksulfat sowie Methylviologen zugesetzt und so lange bestrahlt, bis die Gasentwicklung auftrat; nach Extraktion mit CHCl_3 wurde in der organischen Phase gaschromatographisch in allen Fällen eine Zunahme der Furankonzentration festgestellt.

CAS-Registry-Nummern

1a: 98869-92-2 / **1b:** 98869-93-3 / **1c:** 98869-94-4 / 2,5-DHF: 1708-29-8 / ZnS: 1314-98-3 / CdS: 1306-23-6

¹⁾ IV. Mitteilung: H. Kisch, W. Schlamann, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3483.

²⁾ ^{2a)} B. Kraeutler, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2239. — ^{2b)} H. Reiche, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 3127.

³⁾ M. Grätzel (Ed.), *Energy Resources through Photochemistry and Catalysis*, Academic Press, New York 1983.

- ⁴⁾ E. Pelizzetti, N. Serpone (Eds.), *Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis*, D. Reidel, Publ. Co., Dordrecht 1986.
- ⁵⁾ M. Schiavello (Ed.), *Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors*, D. Reidel Publ. Co., Dordrecht 1985.
- ⁶⁾ M. A. Fox, *Acc. Chem. Res.* **16** (1983) 314.
- ⁷⁾ J. Bücheler, N. Zeug, H. Kisch, *Angew. Chem.* **94** (1982) 792; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 777.
- ⁸⁾ N. Zeug, J. Bücheler, H. Kisch, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 1459.
- ⁹⁾ S. Yanagida, T. Azuma, Y. Midori, Ch. Pac, H. Sakurai, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1985**, 1487.
- ¹⁰⁾ G. Twardzik, W. Hetterich, H. Kisch, Publikation in Vorbereitung.
- ¹¹⁾ F. Urbach, *Phys. Rev.* **92** (1953) 1324.
- ¹²⁾ S. P. Tandon, J. P. Gupta, *Phys. Status Solidi* **38** (1970) 363.
- ¹³⁾ F. A. Kröger, *Physica* **7** (1940) 1.
- ¹⁴⁾ J. H. Gisolf, *Physica* **6** (1939) 84.
- ¹⁵⁾ A. Kurian, C. V. Suryanarayana, *J. Appl. Electrochem.* **2** (1972) 223.
- ¹⁶⁾ J. R. White, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 1947.
- ¹⁷⁾ J. R. Harbour, R. Wolkow, M. L. Hair, *J. Phys. Chem.* **85** (1981) 4026.
- ¹⁸⁾ N. Bühler, K. Meier, J.-F. Reber, *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 3261.
- ¹⁹⁾ A. Mau, Ch.-B. Huang, N. Kakuta, A. J. Bard, A. Campion, M. A. Fox, J. R. White, S. E. Webber, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6537.
- ²⁰⁾ M. Matsumura, S. Furukawa, Y. Saho, H. Tsubomura, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 1327.
- ²¹⁾ F.-R. F. Fan, P. Leempoel, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983) 1866.
- ²²⁾ M. L. Finlayson, B. L. Wheeler, N. Kakuta, K.-H. Park, A. J. Bard, A. Campion, M. A. Fox, S. E. Webber, J. R. White, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 5676.
- ²³⁾ J. P. Kuczynski, B. H. Milosavljevic, J. K. Thomas, *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 980.
- ²⁴⁾ R. Rosetti, L. Brus, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 4470.
- ²⁵⁾ A. Fojtik, H. Weller, U. Koch, A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **88** (1984) 969.
- ²⁶⁾ A. Henglein, M. Gutierrez, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **87** (1983) 852.
- ²⁷⁾ M. Gutierrez, A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **87** (1983) 474.
- ²⁸⁾ A. W.-H. Mau, Ch.-B. Huang, N. Kakuta, A. J. Bard, A. Campion, M. A. Fox, J. R. White, S. E. Webber, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6537.
- ²⁹⁾ N. Zeug, *Dissertation*, Univ. Dortmund, 1983.
- ³⁰⁾ J. W. M. Jacobs, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 6507.
- ³¹⁾ G. H. Aylward, T. J. V. Findlay, *Datensammlung Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1975.
- ³²⁾ D. E. Aspnes, A. Heller, *J. Vac. Sci. Technol.* **B1** (1983) 602; *J. Phys. Chem.* **87** (1983) 4919.
- ³³⁾ B. Bogdanovic, B. Spliethoff, *Chem. Ing. Tech.* **55** (1983) 156.