



# Schülerskript

# Nanomaterialien im Alltag

## Experimente mit TiO<sub>2</sub>

Timm Wilke &amp; Thomas Waitz

# 1 Titandioxid Nanopartikel aus Sonnencreme



In diesem Versuch soll der mineralische UV-Filter Titandioxid aus Sonnencreme isoliert werden. Die Partikel werden heutzutage vorwiegend in Nanometergröße in der Creme verarbeitet. Der Hersteller der verwendeten Sonnencreme gab auf Anfrage an, dass die Partikel in die Größendimension von unter 100 nm fallen.

**Chemikalien:**  $\text{TiO}_2$  haltige Sonnencreme mit rein mineralischen Filtern und hohem Lichtschutzfaktor.

**Geräte:** Porzellantiegel, Tondreieck, Dreifuß, Tiegelzange, Gasbrenner.



Arbeiten Sie unter dem **ABZUG**.

**Das erhaltene Produkt wird für die weiteren Versuche benötigt.**

## Versuchsdurchführung:

*Etwa 6 g Sonnencreme werden über Nacht in einem Porzellantiegel bei 120 °C in einem Trockenschrank getrocknet. (bereits vorbereitet). Die getrocknete Sonnencreme wird so lange kräftig **von oben** mit einem Bunsenbrenner erhitzt, bis ein Pulver übrig bleibt.*

## Beobachtung:

---

---

## Deutung:

---

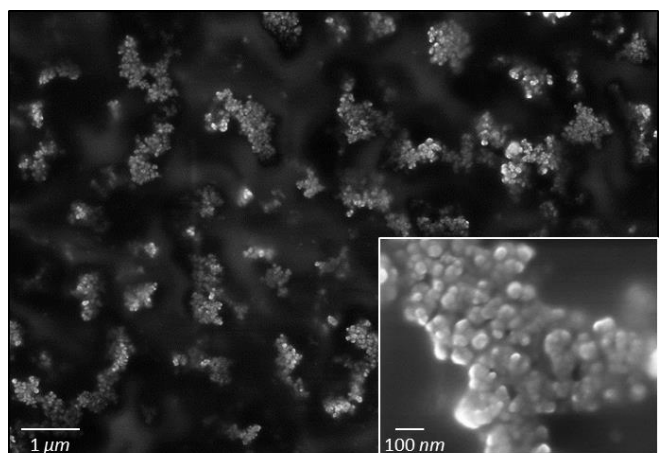
---

---

**Aufgabe 1:** Geben Sie an, welche Stoffe (zusätzlich zum weißen Pulver) höchstwahrscheinlich bei der Verbrennung entstehen. Entwerfen und erläutern Sie einen experimentellen Aufbau (Skizze), um diese nachzuweisen.

## Aufgabe 2: Statement des Herstellers

Eine Probe der nach dieser Vorschrift gewonnenen Partikel wurden mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops visualisiert und auf ihre Größe untersucht (siehe Abbildung). Im Schnitt beträgt der Partikeldurchmesser 29 nm, und es handelt sich folglich um Nanopartikel.



Auf die Frage hin, in welcher Größe die Titandioxidpartikel in der hier in Versuch 1 verwendeten Sonnencreme eingearbeitet sind, antwortete der Hersteller Folgendes:

*Die Definition der Nanopartikel leitet sich aus der internationalen Norm ISO TS 27687 ab. Gemäß dieser Definition handelt es sich dann um Nanopartikel, wenn die Kristallgröße der Primärpartikel in allen drei räumlichen Dimensionen im Größenbereich zwischen 1 - 100 Nanometer liegt.*

*Somit ist im Markt zum derzeitigen Zeitpunkt kein Titandioxid verfügbar, welches nicht unter diese Definition fällt.*

*Unabhängig davon liegen in den kosmetischen Fertigerzeugnissen die Teilchen auch nicht mehr komplett als Primärpartikel vor, sondern bilden so genannte Agglomerate. Dabei handelt es sich um Zusammenballungen von Teilchen, die in der Regel größer als die für Nanopartikel geltenden 100 Nanometer sind. Trotz dieser größeren Agglomerate in Fertigerzeugnis handelt es sich nach Definition des Gesetzgebers trotzdem um Nanopartikel.*

*Mit den herkömmlichen Partikelgrößenmessungen werden die drei räumlichen Dimensionen der Primärpartikel nicht hinreichend erfasst. Außerdem ist das Ergebnis der Partikelgrößenmessung abhängig von der verwendeten Methodik. Da es hierzu keine einheitliche und allgemein anerkannte Testmethode gibt.*

*Zu Titandioxid liegen umfangreiche Daten vor, die deren sichere Anwendung in kosmetischen Mitteln belegen. Insbesondere die Sicherheit von Titandioxid als Lichtschutzfilter wurde bereits im Jahre 2000 in einer detaillierten Stellungnahme des wissenschaftlichen Beratergremiums der Europäischen Kommission bestätigt. Im Rahmen dieser Studie konnte gezeigt werden, dass die Teilchen nicht in die Haut eindringen. Dies konnte für Titandioxid durch aktuelle Studien aus den Jahren 2006 und 2007 nochmals untermauert werden. Die neusten Studien von Prof. Tilmann Butz von der Universität Leipzig haben im Rahmen des staatlich geförderten Nanoderm-Projektes ebenfalls nochmals bewiesen, dass Titandioxid nicht in die intakte Haut eindringt.*

*Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass auf Basis der vielen vorliegenden wissenschaftlichen Studien der Gebrauch von Titandioxid in Sonnenschutzmitteln sicher ist. Hinzu kommt der unbestrittene Nutzen dieses mineralischen Lichtschutzfilters zur Vermeidung vielfältiger lichtbedingter Hautschäden bis hin zum Hautkrebs. Die Sicherheit und die hervorragende Verträglichkeit des Lichtschutzfilters Titandioxid wird nicht zuletzt durch seine Unauffälligkeit in der langjährigen Marktbeobachtung dokumentiert.*

Die Antwort der Firma *dm* auf die Frage, in welcher Größe die Partikel in der Sonnencreme verarbeitet sind, ist ziemlich lang geworden. Diskutieren Sie, welche Intention der Hersteller mit dieser Antwort verfolgen könnte.

---

---

---

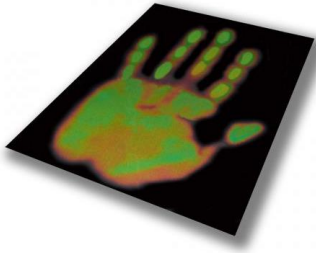
---

---

---



## 2 Thermochemie von Titandioxid



Einige Stoffe ändern unter Wärmeeinwirkung reversibel ihre Farbe; dieses Phänomen wird Thermochemie genannt. Eine bekannte Anwendungen sind Thermolacke, die auf sog. Zaubertassen und Stimmungsringe aufgetragen werden und je nach Temperatur ihre Farbe wechseln. In diesem Experiment soll untersucht werden, ob Titandioxid thermochemisches Verhalten aufweist.

**Chemikalien:** Weißes Pulver aus Versuch 1.

**Geräte:** Porzellantiegel, Tiegelzange, Bunsenbrenner.

### Versuchsdurchführung:

*Zwei Spatelspitzen des in Versuch erhaltenen weißen Pulvers werden in einen Porzellantiegel gegeben und vorsichtig von oben mit dem Bunsenbrenner erhitzt. Sobald eine Farbänderung zu erkennen ist, wird die Wärmezufuhr gestoppt; anschließend wird das Pulver weiterhin beobachtet.*

### Beobachtung:

---

---

---

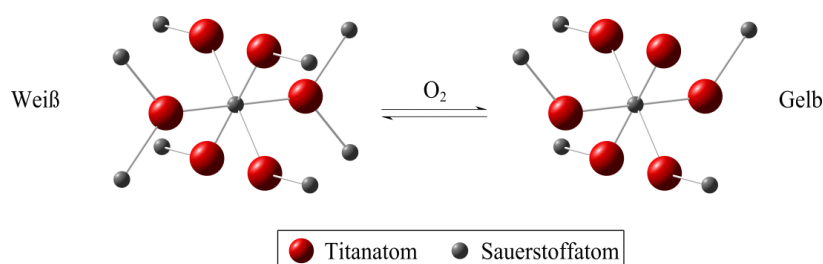
### Deutung:

---

---

### Erklärung:

Die gelbliche Färbung des Titandioxids beim Erhitzen ist darauf zurückzuführen, dass Titandioxid ein guter Sauerstoffdonator ist. Durch die Wärmeeinwirkung wird vermehrt Sauerstoff aus dem Ionengitter abgegeben. Als Folge bleiben Fehlstellen oder sogenannte Gitterdefekte zurück, welche für die Farbänderung verantwortlich sind. Der Prozess der Aufweitung des Kristallgitters ist allerdings reversibel, sodass die Fehlstellen beim Abkühlen wieder mit Sauerstoff besetzt werden; das Pulver färbt sich beim Abkühlen an Luftsauerstoff wieder weiß.



### 3 Antibakterieller Effekt von nanoskaligem Titandioxid



In diesem Experiment soll die antibakterielle Wirkung von Titandioxid-Nanopartikeln veranschaulicht werden. Als Beispiel dafür wird die Milchsäuregärung bei Joghurt betrachtet – in deren Verlauf wird Milchzucker von Bakterien in Milchsäure umgewandelt. Durch die pH-Wertabsenkung wird letztendlich die typische Konsistenz von Joghurt erhalten.

**Chemikalien:** Weißes Pulver aus Versuch 1, Vollmilch (pasteurisiert), Naturjoghurt (nicht wärmebehandelt).

**Geräte:** UV-Lampe (Osram Ultravitalux), 4 Bechergläser (25 mL), Rundkolben (250 mL), Wasserbad, Magnetrührer, Heizplatte, Rührfisch, Spatel, Feinwaage, Pipette.

#### Versuchsdurchführung:

*100 mL Vollmilch werden in einem Rundkolben unter Rühren und mit Hilfe eines Wasserbades auf 40°C erhitzt. Anschließend wird 15 g Naturjoghurt hinzugegeben und einige Zeit gerührt. Für den Versuch werden 4 Bechergläser benötigt. In Bechergläser 1 und 2 werden 0,8 g des Pulvers aus Versuch 1 gegeben. Mit der Pipette werden anschließend jeweils 4 mL der Milch (mit Joghurt) in alle vier Bechergläser gefüllt. Bechergläser 1 und 3 (eines mit dem Pulver aus V1 und eines ohne) werden beiseite gestellt, Bechergläser 2 und 4 werden für eine Stunde mit UV-Licht bestrahlt.*

*Anschließend werden die Proben mit dem weißen Pulver sedimentiert, um sie von letzterem zu trennen. Zum Schluss werden alle Proben luftdicht abgeschlossen und für 14 Tage an eine unbelichtete Stelle gestellt.*

#### Beobachtung:

Becherglas 1: \_\_\_\_\_

Becherglas 2: \_\_\_\_\_

Becherglas 3: \_\_\_\_\_

Becherglas 4: \_\_\_\_\_

#### Deutung:

---

---

---

---

---



## 4 Photokatalyse – Entfärbung von Methylenblau



Der Versuch benötigt einige Zeit, daher sollte er möglichst zu Beginn des Versuchstages durchgeführt werden.

Der Halbleiter Titandioxid dient in vielen Anwendungen als Photokatalysator; er ist in der Lage, organische Verbindungen, wie den Farbstoff Methylenblau, unter Einwirkung von UV-Licht abzubauen. Das Verfahren findet bereits in selbstreinigenden Fassaden und zur Aufreinigung von Luftverschmutzungen Anwendung. Die Abbildung zeigt bspw. ein Krankenhaus in Mexico City mit einer solchen photokatalytisch aktiven, luftreinigenden Fassade. Auch Abwässer können auf diese Weise gereinigt werden, unter anderem von Medikamentenresten wie der Anti-Baby-Pille.



**Chemikalien:** Weißes Pulver (aus Versuch 1), Methylenblau, demineralisiertes Wasser.



**Geräte:** UV-Lampe (Osram Ultravitalux), Stativmaterial, 2 Bechergläser (50 mL), Erlenmeyerkolben (100 mL)

### Versuchsdurchführung:

*Zur Herstellung einer wässrigen Methylenblau-Lösung werden 5 Tropfen Methylenblau ( $c = 0,05 \text{ mol/L}$ ) in 100 mL Wasser gegeben und vermengt. Anschließend werden 50 mL der Methylenblaulösung bzw. der anderen Lösungen mit 0,5 g Titandioxid versetzt. Die Lösung wird eine Stunde mit UV-Licht bestrahlt, die mit  $\text{TiO}_2$  versetzte Lösung muss nach der Bestrahlung sedimentiert werden.*

### Beobachtung:

---

---

---

### Deutung:

---

---

---

---

---



## 5 Nachweis von Titandioxid



In Versuch 1 wurde aus verschiedenen Produkten ein weißes Pulver gewonnen. Dieses soll im folgenden Versuch nachgewiesen werden.

**Chemikalien:** Weißer Pulver (aus Versuch 1), Kaliumhydrogensulfat ( $\text{KHSO}_4$ ), verdünnte Schwefelsäure, Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $w = 3\%$ ).



**Geräte:** Magnetrührer mit Heizplatte, Rührfisch, Becherglas, Porzellantiegel, Dreifuß, Tondreieck, zwei 200 mL Bechergläser, Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Glastrichter, Faltenfilter.



Die aufsteigenden  $\text{SO}_3$ -Dämpfe sind ätzend. Arbeiten Sie unter dem **ABZUG**.

### Versuchsdurchführung:

Eine Spatelspitze des Titandioxids wird mit fünf Spatelspitzen Kaliumhydrogensulfat in einem Porzellantiegel gemischt und erhitzt, bis eine klare Schmelze entstanden ist und weiße  $\text{SO}_3$ -Nebel aufsteigen. Ist im erhaltenen Titandioxid Asche vermengt, sollten davon zwei Spatelspitzen verwendet werden. In diesem Fall entsteht eine gräuliche Schmelze. Nach Erkalten der Schmelze wird etwa dieselbe Menge verdünnte schwefelsaure Lösung hinzugegeben und anschließend kurz aufgeköcht, bis sich der sogenannte Schmelzkuchen gelöst hat. Der Tiegelinhalt wird über einen Trichter mit Faltenfilter in ein Reagenzglas filtriert. In das Filtrat wird 3%-ige Wasserstoffperoxidlösung gegeben, bis eine gelb-orange Färbung auftritt.

### Beobachtung:

---

---

---

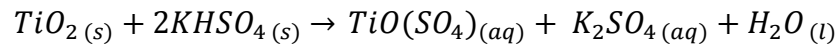
### Deutung:

Titandioxid löst sich nicht in \_\_\_\_\_; mit Hilfe der \_\_\_\_\_ wird Titandioxid aber eine wasserlösliche Verbindung überführt. Mit dem zugegebenen Wasserstoffperoxid bildet schließlich sich eine Titanverbindung, die \_\_\_\_\_ gefärbt ist. Diese Färbung tritt schon bei einer sehr geringen Menge von \_\_\_\_\_-Ionen in der Lösung auf, sodass letzteres durch diese Reaktion gut nachgewiesen werden kann.

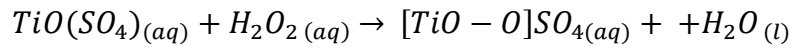


**Weiterführende Erklärung:**

Der Prozess der Überführung in wasserlösliches Titanlysulfat (saurer Aufschluss) verläuft nach folgender Reaktionsgleichung:

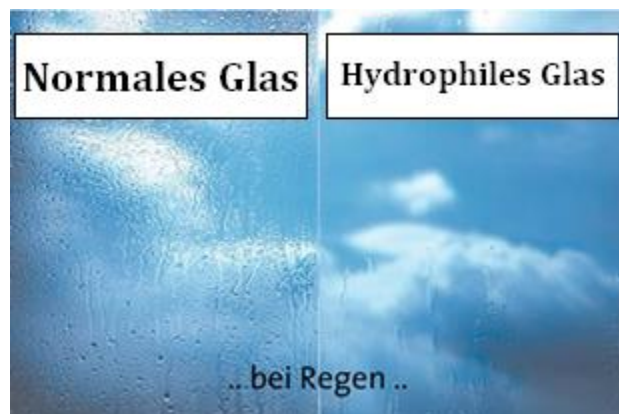
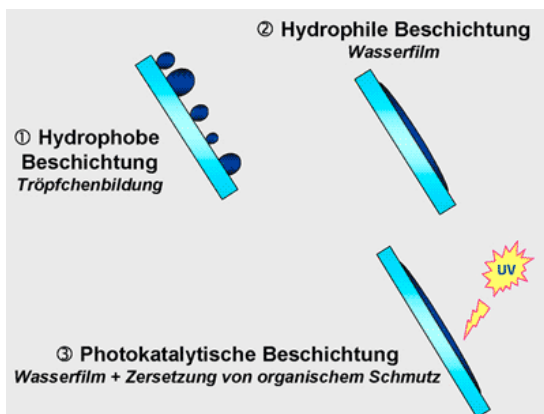


Durch Zugabe von Wasserstoffperoxid zu der schwefelsauren Titanlysulfat-Lösung bildet sich eine farbige Titanverbindung, ein sogenannter Titanperoxo-Komplex.



## 6 Herstellung einer hydrophilen Titandioxid-Nanoschicht

Nanomaterialien weisen interessante Eigenschaften auf, wie etwa photokatalytische oder antimikrobielle Aktivität; eine Herausforderung ist es allerdings, diese Eigenschaften auf konventionelle Gegenstände und Materialien zu übertragen. In vielen Fällen wird dieses Problem durch eine Oberflächenbehandlung gelöst – eine nur mehrere Nanometer dünne Schicht genügt meist, um dem gewünschten Werkstoff die Eigenschaften des Nanomaterials zu verleihen. Im folgenden Versuch soll Glas betrachtet werden. Aufgrund der Tröpfchenbildung von Wasser sind (Windschutz-)Scheiben bei Regen nur schwer zu durchblicken. Durch die Beschichtung mit einem passenden Material wird Wasser entweder abgestoßen und bildet leicht abfließende Tröpfchen (hydrophobe Beschichtung, „Lotus-Effekt“) oder stärker angezogen, sodass es einen transparenten, gleichmäßigen Film bildet (hydrophile Beschichtung). Zudem wird organischer Schmutz, wie etwa Fingerabdrücke, mit Hilfe von Sonnenlicht zersetzt; dieser Prozess wird als **Photokatalyse** bezeichnet und die dazu in der Lage befindlichen Gläser als selbstreinigend oder „easy-to-clean“.<sup>1</sup>



**Chemikalien:** Ethanol, Titan(IV)-tetraisopropoxid (TTIP), konzentrierte Salzsäure. **Optional:** Methylenblau.



**Achtung, konzentrierte Salzsäure ist stark ätzend!**

**Geräte:** Objektträger, Glasstab, Tesafilm, Becherglas (50 mL), Rührfisch, Ofen, Sprühflasche, Pasteurpipette. **Optional:** UV-Lampe.

### Versuchsdurchführung:

- 1) Für die benötigte TTIP-Lösung werden in einem 50 mL Becherglas 25mL Ethanol mit 1,8 mL konzentrierter Salzsäure versetzt. Anschließend werden 5 mL Titan(IV)-tetraisopropoxid zugegeben. Die Lösung wird etwa fünf Minuten lang gerührt.

<sup>1</sup> Quelle: Dr. Nikolas Janke (2004), Saint Gobain Glass Deutschland

- 2) Zunächst wird die zu beschichtende Glasoberflächen mit Ethanol gereinigt, anschließend wird die linke Hälfte zum späteren Vergleich mit Tesafilm abgeklebt. Mit einer Pasteurpipette werden vorsichtig einige Tropfen der TTIP-Lösung auf die rechte Hälfte des Tesafilmstreifens gegeben, danach wird die Flüssigkeit vorsichtig mit einem Glasstab nach rechts auf die unbedeckte Seite abgezogen und so gleichmäßig auf dessen Oberfläche verteilt.
- 3) Die Glasplatte wird etwa 10 Sekunden mit einem Fön getrocknet.
- 4) Folgende Experimente werden nun durchgeführt und die Beobachtungen notiert bzw. fotografisch festgehalten:
  - a. Die Glasplatte wird schräg positioniert. Danach wird Wasser auf die Fliese gesprüht.
  - b. Die Glasplatte wird vorsichtig an den Kanten senkrecht festgehalten und mit Wasser aus der Sprühflasche besprüht.
  - c. **Optional:** Die Glasplatte wird für einen Tag in einen Schuhkarton gelegt, sodass sie komplett abgedunkelt ist. Zu Beginn des Versuchs wird die Platte auf ein Kästchenpapier gelegt. Eine mögliche Ausbreitung der Tropfen ist dadurch leichter abzulesen. Auf jede der beiden Seiten werden zwei Tropfen Methylenblau und ein Tropfen Wasser gegeben. Danach wird die Fliese für eine halbe Stunde mit UV-Licht beleuchtet. Die Form und Ausbreitung wird fotografisch vor und nach der Beleuchtung mit UV-Licht festgehalten.

**Beobachtung:**

4.a: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

4.b: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

4.c: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

**Deutung:**

4.a: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

4.b: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

4.c: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

