



Musterlösung

Nanomaterialien im Alltag

Experimente mit TiO₂

Timm Wilke & 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: 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 (bitte vorbereiten, um Siedeverzug zu vermeiden!). Die getrocknete Sonnencreme wird so lange kräftig **von oben** mit einem Bunsenbrenner erhitzt, bis ein Pulver übrig bleibt.*

Beobachtung:

Die Sonnencreme verbrennt unter Rauchentwicklung. Nach einiger Zeit wird zunächst ein schwarzes Pulver erhalten, welches bei weiterem Erhitzen gräulich-weiß wird.

Deutung:

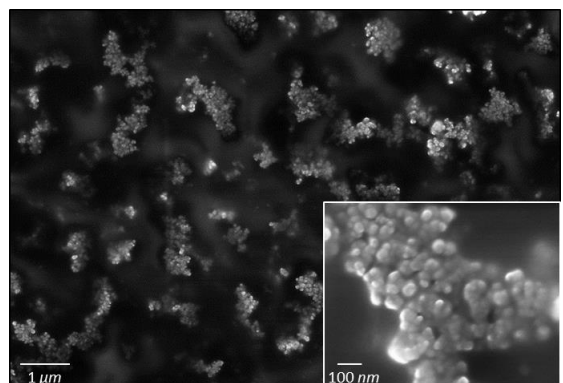
Bei der Kalzinierung verbrennen die organischen Bestandteile der Sonnencreme, es wird eine Mischung aus Titandioxid-Nanopartikeln (weiß) und Asche (schwarz) erhalten.

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.

Es entstehen neben der Asche bei der Verbrennung von organischen Substanzen zu großen Teilen Kohlenstoffdioxid und Wasser. Ersteres kann nachgewiesen werden, indem die Gase in Kalkwasser geleitet werden, letzteres kann mit wasserfreiem Kupfersulfat identifiziert werden.

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.

Die Antwort zeigt, dass viele Verbraucher offensichtlich sehr vorsichtig oder gar ängstlich auf Technologien reagieren, die ihnen nicht bekannt sind. Indem dm mehrere diesbezügliche Studien und „langjährige Unauffälligkeit“ anführt, möchte die Firma die Sicherheit ihrer Produkte betonen und den Kunden die Ängste nehmen.

Weiterführende Informationen zum Thema Verbraucherängste: Die Firma Jack Wolfskin verzichtete 2010 aufgrund der anhaltenden Diskussion freiwilligen auf den Verkauf ihrer „Nano-Tex“ Produkte.



2 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 (KHSO_4), verdünnte Schwefelsäure, Wasserstoffperoxid (H_2O_2 , $w = 3\%$).



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



Die aufsteigenden 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 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 aufgekocht, 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:

Beim Erhitzen mit Kaliumhydrogensulfat steigen weiße Dämpfe auf, es bildet sich eine klare Schmelze (ggf. mit etwas Asche darin). Diese löst sich schnell beim Aufkochen in Schwefelsäure- Nach dem Filtrieren färbt sich die Lösung nach Zugabe von Wasserstoffperoxid intensiv gelb bis orange.

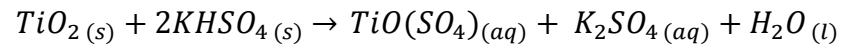
Deutung:

Titandioxid löst sich nicht in Wasser; mit Hilfe von Kaliumhydrogensulfat wird Titandioxid aber in eine wasserlösliche Verbindung überführt. Mit dem zugegebenen Wasserstoffperoxid bildet schließlich sich eine Titanverbindung, die gelb-orange gefärbt ist. Diese Färbung tritt schon bei einer sehr geringen Menge von Ti^{2+} -Ionen in der Lösung auf, sodass letztere durch diese Reaktion gut nachgewiesen werden kann.

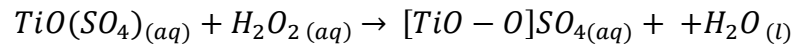


Weiterführende Erklärung:

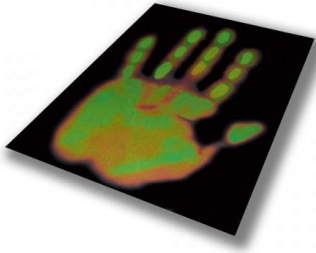
Der Prozess der Überführung in wasserlösliches Titanlysulfat (saurer Aufschluss) verläuft nach folgender Reaktionsgleichung:



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



3 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: Titandioxid-Nanopartikel (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:

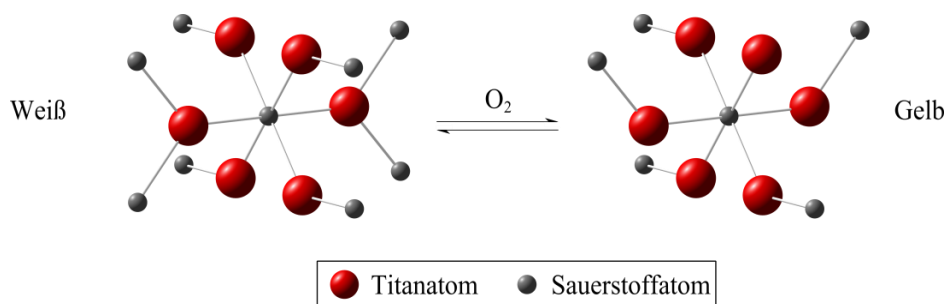
Während des Erhitzens färbt sich das weiße Pulver gelb. Nach Beendigung der Wärmezufuhr färbt es sich nach kurzer Zeit wieder weiß.

Deutung:

Das weiße Pulver zeigt eine Thermochemie.

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.



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, unter UV-Licht Radikale zu erzeugen, die dann organische Verbindungen, wie den Farbstoff Methylenblau 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: Titandioxid-Nanopartikel (aus Versuch 1), Methylenblau, demineralisiertes Wasser.



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

Versuchsdurchführung:

Zur Herstellung einer wässrigen Methylenblau-Lösung werden 2 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 TiO_2 versetzte Lösung muss nach der Bestrahlung sedimentiert werden.

→ Achtung: Weniger Methylenblau ist hier mehr – ansonsten verzögert sich die Entfärbung.

Beobachtung:

Nach einigen Minuten entfärbt sich die blaue Lösung.

Deutung:

Unter UV-Licht erzeugt der Photokatalysator (Titandioxid-Nanopartikel) Radikale. Diese zerstören im weiteren Verlauf der Reaktion den organischen Farbstoff Methylenblau, wodurch sich die Lösung entfärbt. Wenn die Bestrahlung mit UV-Licht lang genug fortgesetzt wird, entfärbt sich die Lösung vollständig.



5 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: Titandioxid-Nanopartikel (aus Versuch 1), Vollmilch (pasteurisiert), Naturjoghurt (nicht wärmebehandelt).

Geräte: UV-Lampe (z. B. 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: Es liegt eine dickflüssige Substanz ohne Schimmel vor.

Becherglas 2: Die Substanz ist unverändert dünnflüssig und zeigt keinen Schimmel.

Becherglas 3: Es liegt eine dickflüssige Substanz vor, Schimmel ist zu sehen.

Becherglas 4: Es liegt eine dickflüssige Substanz vor, Schimmel ist zu sehen.

Deutung:

Wie bei dem vorherigen Versuch erzeugt der Photokatalysator (Titandioxid-Nanopartikel) Radikale. Diese schädigen die zugeführten Joghurtkulturen und andere Mikroorganismen, sodass in Becherglas (BG) 2 weder Joghurt noch Schimmel entsteht.

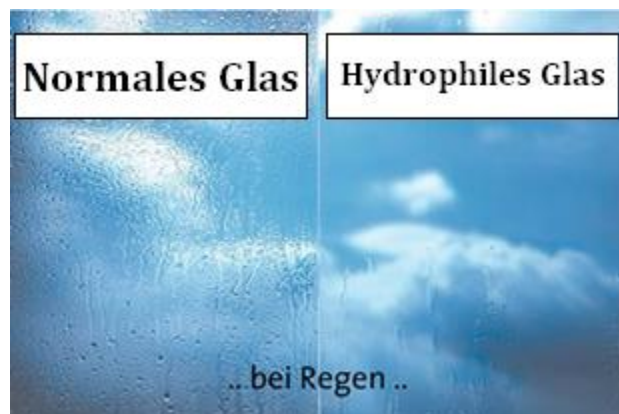
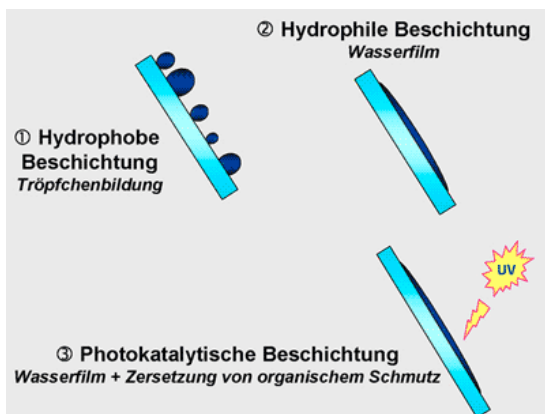
Da in BG 1 kein Schimmel entsteht, wird festgehalten, dass Titandioxid-Nanopartikel zudem auch ohne Einwirkung von UV-Licht geringfügig schädlich für Mikroorganismen sind.

In BG 3 und 4 nehmen die Mikroorganismen keinen Schaden, sodass dort zunächst Joghurt und im weiteren Verlauf Schimmel entsteht.



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“.¹



Chemikalien: Ethanol, konzentrierte Salzsäure, Titan(IV)-tetraisopropoxid (TTIP) (Sigma-Aldrich, CAS: 546-68-9, Kosten: ca. 0,40 € pro Klassensatz)



Achtung, konzentrierte Salzsäure ist stark ätzend!

Geräte: Objektträger, Glasstab, Tesafilm, Becherglas (50 mL), Rührfisch, Ofen, Sprühflasche, Pasteurpipette.

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.

¹ 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) Die Glasplatte wird senkrecht gehalten und mehrmals mit Wasser besprüht.

Beobachtung:

Die mit TTIP-Lösung behandelte Seite des Objektträgers bleibt klar, ein dünner Wasserfilm ist zu erkennen. Auf der unbehandelten Seite hingegen bilden sich Wassertropfen, sodass schlecht hindurchgeschaut werden kann.

Deutung:

Auf der mit TTIP behandelten Seite bildet sich eine nanometerdünne Titandioxid-Schicht. Diese ist – ebenso wie Wasser – hydrophil, sodass sich beim Besprühen ein dünner Wasserfilm bildet. Es handelt sich folglich um eine hydrophile Beschichtung.

