

Entfärbung von Methylenblau durch $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ als Beispiel einer erweiterten Oxidation

Pascal Vogt[#], Rebekka Mangold[#], Henri Eggenweiler[#], Hanna Ernst[#],
Sandra Geyer[#], Lea Griebach[#] und Bernd Regelmann^{*}

AG Kerschis zur UNI, Schuljahr 2013 – 2014, [#] Klasse G1C
Kerschensteinerschule Stuttgart, Steiermärker Straße 72, 70469 Stuttgart

Zusammenfassung: Die Entfärbung von Methylenblau mit FENTON-Reagenz ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) in einem eigens entwickelten Duran-Reaktor mit Dosiersystem, Tauchsensoren und Auswerteeinheit wurde im pH-Bereich 1,3 bis 4,1 und bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Optimal verläuft die Reaktion bei pH-Werten zwischen 3,0 und 3,4. Während die Umsetzung bei $\text{pH} < 3$ zunehmend langsamer wird und bei $\text{pH} = 1,3$ völlig zum Erliegen kommt. Ab $\text{pH} = 4,5$ beginnt die Fällung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$, was den Oxidations- und Messprozess ebenfalls beeinträchtigt.

1. Einleitung

Wasser findet in vielen industriellen Prozessen als Lösungs- oder Transportmittel, als Kühlwasser oder Waschmittel Verwendung. Steigende Kosten bei der Abwasserreinigung und -entsorgung, regionaler oder saisonaler Wassermangel, aber auch ein wachsendes Umweltbewusstsein führen dazu, diese Prozesswässer möglichst mehrfach zu verwenden und Verunreinigungen zu entfernen.

Unter **oxidativer Wasseraufbereitung** (advanced oxidation processes, erweiterte Oxidation) werden Verfahren zur chemischen Wasseraufbereitung verstanden, bei denen Hydroxyl-Radikale ($\cdot\text{OH}$) gebildet werden. Diese hochreaktiven Spezies stehen für chemische Abbaureaktionen zur Verfügung und reagieren auch mit biologisch schwer abbaubaren organischen oder anorganischen Substanzen. Ihre Bildung kann durch Zugabe oxidativ wirkender Stoffe wie z. B. Ozon und Wasserstoffperoxid erreicht werden. Als Modellsubstanz für den oxidativen Abbau wird oft Methylenblau eingesetzt und dessen Entfärbung zeitlich verfolgt.

Das von CARO im Jahr 1876 erstmals hergestellte **Methylenblau** ist der wichtigste Ver-

treter der kationischen Phenothiazin-Farbstoffe. In Reinform erscheint Methylenblau als dunkelgrünes Pulver bzw. in Form dunkelgrüner Kristalle.

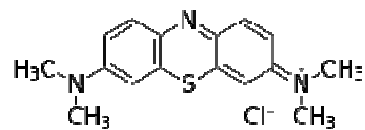


Abb. 1: Methylenblau

Die Reaktion von Eisen-Ionen und H_2O_2 in saurem Medium unter Bildung hochreaktiver, oxidierend wirkender Zwischenstufen wurde 1894 erstmals von FENTON [3] beschrieben. Über die Natur dieser Zwischenstufen wird seit dieser Zeit in wissenschaftlichen Kreisen heftig debattiert:

- Ursprünglich wurde von Hydroxyl-Radikalen ($\cdot\text{OH}$) ausgegangen, die gemäß der folgenden (sehr vereinfachten) Gleichung gebildet werden: $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$
- Aber auch hydratisierte Eisen-Oxo-Spezies (sog. Ferryl-Ionen FeO^{2+}) werden diskutiert. Kinetische Studien und Modellrechnungen scheinen diese Variante heute zu bestätigen [8].

Das FENTON-Redoxsystem $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ist mit einem Standardelektrodenpotenzial von +2,80 V eines der stärksten Oxidationsmittel überhaupt. In seiner "Oxidationskraft" übertrifft es das Ozon (+2,07 V) bei weitem.

* Kontaktadresse:
Dr. Bernd Regelmann (StD) | Tel.: +49 711 13549 750
E-Mail: bernd.regelmann@kerschensteiner-schule.de

Die gebildeten Radikale greifen die Methyleneblau-Moleküle an und bauen diese ab. Das für den blauen Farbeindruck maßgebliche ausgedehnte π -Elektronensystem wird zerstört und die Lösung damit entfärbt.

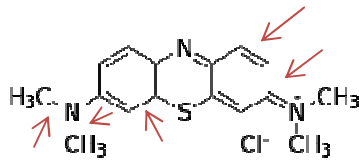


Abb. 2: Vermutete Angriffsstellen von $\cdot\text{OH}$ -Radikalen am Methyleneblau

2. Materialien und Methoden

Die eingesetzten Chemikalien hatten z.A.-Qualität: Eisen(II)-sulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), Wasserstoffperoxid (H_2O_2 , $w = 0,30$), Methyleneblau-Trihydrat ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), Schwefelsäure (H_2SO_4 , $w = 0,96$).

Die Methyleneblau-Lösungen wurden mit verdünnter Schwefelsäure auf den gewünschten pH-Wert mit Hilfe eines pH-Meters eingestellt.

2.1 Messanordnung

Der Duran-Reaktor (250 mL) wird mit einem Tauchsensord und Low-cost-Fotometer AKLCMF04 (AK Kappenberg) [2] ausgestattet. Die Zugabe von Wasserstoffperoxid erfolgt mit einer Hubkolbenpipette. Zur Durchmischung der Reaktionslösungen werden entweder Magnetrührer (siehe Abb. 3) oder Miniaturpumpen eingesetzt.



Abb. 3: Messanordnung

2.2 Miniaturpumpe

Zur Durchmischung der Reaktionslösungen wurde als Alternative zum Magnetrührer eine 6 V Dosierpumpe [7] eingesetzt. Spannungs-Volumenstromkennlinie siehe Abb. 5.



Abb. 4: Dosierpumpe; Anschluss- \varnothing Saug-Druckseite 4,2 mm; Maße: 65 x 45 mm (Länge x Breite)

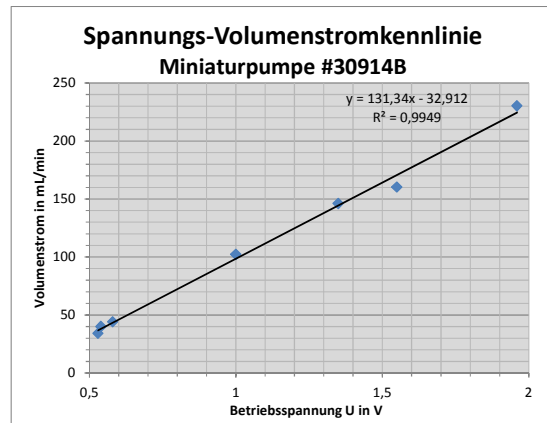


Abb. 5: Spannungs-Volumenstromkennlinie ($R^2 = 0,9949$)

2.3 Fotometrie

Bauartbedingt lassen sich am Fotometer nur fünf Wellenlängen einstellen. Vorversuche haben gezeigt, dass zur fotometrischen Untersuchung von Methyleneblau die Wellenlänge 605 nm (orange LED, siehe Abb. 8) gut geeignet ist.

Normalerweise muss bei fotometrischen Messungen der Lichtschacht gut abgedeckt werden. Dies ist beim AK LCFM04 nicht notwendig, weil das Gerät nach dem Chopper-Prinzip arbeitet, um störendes Tages- oder Kunstlicht mit seinen Schwankungen zu eliminieren. In Takt 1 wird die Leuchtdiode angeschaltet und der Fototransistor misst die Summe von durchgehendem Licht und Tageslicht. Die Leuchtdiode wird im Takt 2 abgeschaltet und der Fototransistor misst nur noch das Tageslicht. Elektronisch wird das Tageslicht-Signal vom ersten Signal (Messlicht + Tageslicht) abgezogen und es verbleibt das Messsignal der Probe.

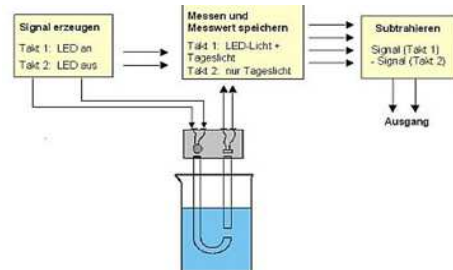


Abb. 6: Prinzip des Tauchsensors [2]



Abb. 7: Eingesetzter Tauchvorsatz (im Bild sind die 5 LED-Lampen erkennbar) [2]

Spektrale Intensitätsverteilung der orangen Leuchtdiode:

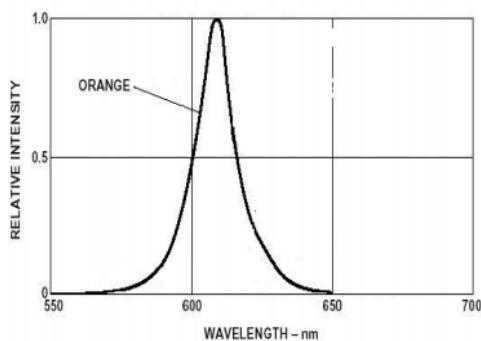


Abb. 8: Spektrum: orange Leuchtdiode [2]

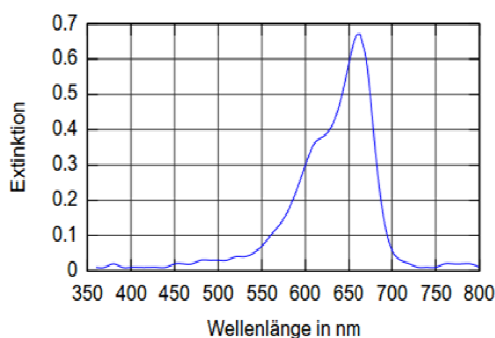


Abb. 9: Extinktionsspektrum von Methylenblau ($\lambda_{\text{max}} = 660 \text{ nm}$) [1]

Kalibrierung: Mit Hilfe externer Methylenblau-Standards wurde eine Kalibrierung im Bereich von $c = 0,000 - 0,025 \text{ mmol/L}$ erstellt.

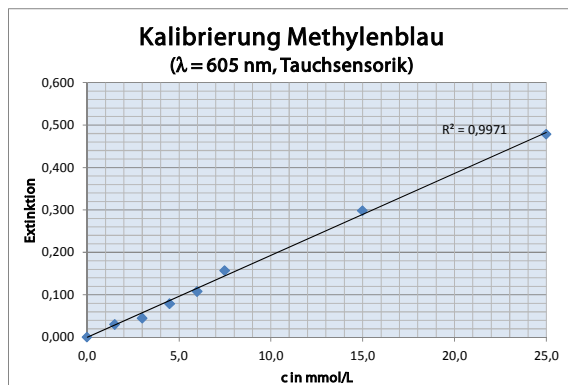


Abb. 10: Kalibriergerade ($R^2 = 0,9971$)

2.3 Durchführung

Methylenblau wird mit einem großen Überschuss an FENTON-Reagenz umgesetzt. Dazu wird der DURAN-Reaktor mit 34,75 mg Eisen-Katalysator ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) und 250 mL Methylenblau-Lösung ($c = 25 \mu\text{mol/L}$) befüllt. Der modifizierte Reaktorschraubdeckel mit Tauchsensork und Zuleitungen wird aufgeschraubt, das low-cost-Fotometer und die Auswertesoftware in Betrieb genommen. Zur Durchmischung wird ein Magnetrührer oder

eine Miniaturpumpe (Betriebsspannung $U = 2 \text{ V}$) eingesetzt. Während der Messung ist die Bildung von Luftblasen in der Nähe der Tauchsensork zu vermeiden, da dies die fotometrische Messung stört! 0,13 mL H_2O_2 werden mit einer Hubkolbenpipette zugegeben und die Extinktionsmessung gestartet.

Bei verschiedenen pH-Werten bzw. Temperaturen wird der zeitliche Verlauf der Entfärbung mit Hilfe von Extinktionsmessungen bei 605 nm verfolgt. Die Datenpunkte werden mit der Software *AK Analytik 32.NET* [2] erfasst, die Datenreihen mit *Microsoft Excel* ausgewertet.

Der Entfärbungsgrad $\varepsilon(t)$ wird aus den gemessenen Extinktionswerten $E(t)$ und $E(t=0)$ wie folgt berechnet:

$$\varepsilon(t) = \frac{E(t) - E(t=0)}{E(t=0)}$$

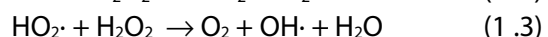
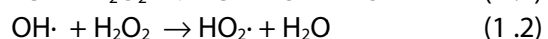
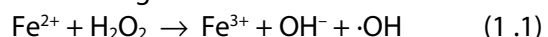
Durch Multiplikation mit 100 % ergibt sich der prozentuale Entfärbungsgrad $\varepsilon(\%)$.

3. Ergebnisse und Diskussion

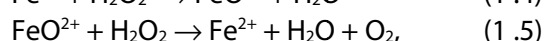
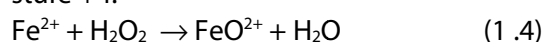
3.1 Die FENTON-Reaktion

In den frühen 1930er Jahren wurde erstmals Modelle für die FENTON-Reaktion auf Grundlage kinetischer Untersuchungen und Annahmen vorgeschlagen. Alle Modelle basierten auf der Reaktion von Fe^{2+} mit H_2O_2 unter Bildung von O_2 . Der molekulare Sauerstoff, so wurde angenommen, sollte für die Oxidation organischer Substrate verantwortlich sein.

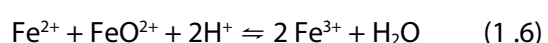
HABER und WEISS [4] schlugen 1932 erstmals die Bildung von $\cdot\text{OH}$ -Radikalen vor:



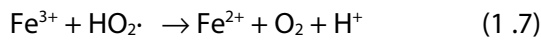
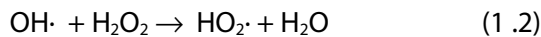
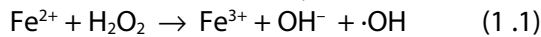
Kurze Zeit später postulierten BRAY und GORIN [5] die Bildung von Ferryl-Ionen FeO^{2+} mit Eisen in der ungewöhnlichen Oxidationsstufe +4:



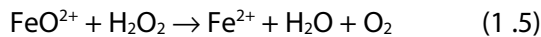
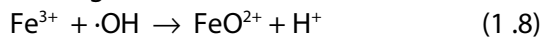
kombiniert mit einer zusätzlichen Gleichgewichtsreaktion, um die Anwesenheit von Fe^{3+} -Ionen zu erklären:



1951 verbesserten BARB et al. [6] das Modell von HABER und WEISS durch Einführung von Eisen-Ionen in den katalytischen Kreisprozess:

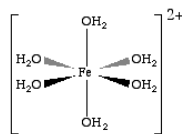


Zur Bildung ausreichend hoher Konzentrationen von Fe^{3+} hielten BARB et al. die Bildung von FeO^{2+} für sehr wahrscheinlich:



3.2 Entfärbung von Methylenblau in Abhängigkeit vom pH-Wert

Der zeitliche Verlauf der Entfärbung in Abhängigkeit vom pH-Wert ist in Abb. 11 wiedergegeben. Die Messungen wurden bei den pH-Werten 1,3; 2,5; 3,0; 3,4 und 4,1 durchgeführt. Bei pH-Werten > 4,5 beginnt Eisen(III)-hydroxid $\text{Fe}(\text{OH})_3$ auszufallen bzw. H_2O_2 sich unter Bildung von Sauerstoff zu zersetzen. Bei pH-Werten < 3 bildet sich ein Eisenhexaquo-Komplex



der mit H_2O_2 verhältnismäßig langsam reagiert. Optimal verläuft die FENTON-Reaktion im Bereich von $\text{pH} = 3,0 - 3,4$. Dort wird die Bildung des Fe-Komplexes $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ postuliert, der die oxidierend wirkenden $\cdot\text{OH}$ -Radikale schnell und in hoher Konzentration zur Verfügung stellt.

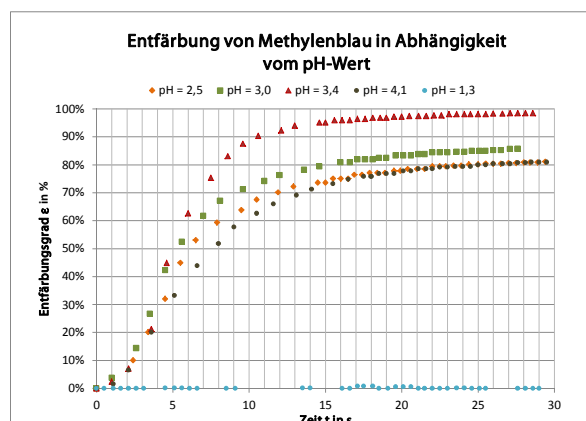


Abb. 11: Zeitlicher Verlauf der Entfärbung von Methylenblau in Abhängigkeit vom pH-Wert

t in s \ pH	5	10	15	20
1,3	0	0	0	0
2,5	36	65	74	78
3,0	47	72	80	83
3,4	55	89	95	97
4,1	32	60	72	78

Tab. 1: Entfärbungsgrad ϵ in % von Methylenblau

3.3 Entfärbung von Methylenblau in Abhängigkeit von der Temperatur

Aus Zeitgründen konnten nur zwei Messreihen bei den Temperaturen $\vartheta = 13,5^\circ\text{C}$ und $26,6^\circ\text{C}$ durchgeführt werden. Die Verläufe sind in Abb. 12 wiedergegeben. Die RGT-Regel, nach der bei erhöhter Temperatur auch die Reaktion schneller verläuft, wird richtig wiedergegeben. Um detaillierte und weitergehende Aussagen machen zu können sind jedoch weitere Messung erforderlich.

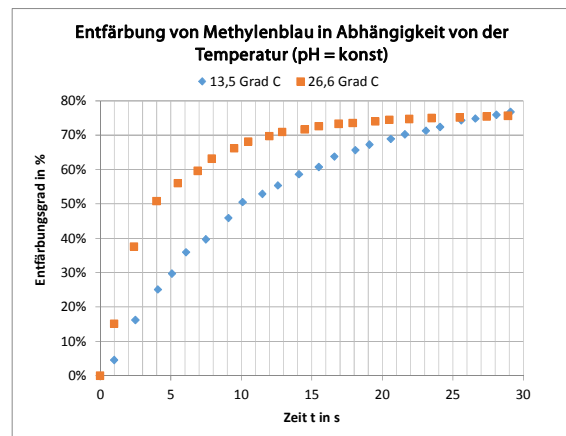


Abb. 12: Zeitlicher Verlauf der Entfärbung von Methylenblau in Abhängigkeit von der Temperatur

3.4 Ausblick

Bislang offen ist noch die Auswertung der kinetischen Daten bzw. die Modellierung der Reaktion unter den gewählten Reaktionsbedingungen.

So ist etwa die Frage nach der Reaktionsordnung ungeklärt. Studien zeigen, dass dies vom $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ -Verhältnis abhängig ist [9]. Das vorhandene Datenmaterial könnte auf diese Frage eine Antwort geben.

Darüber hinaus lässt sich aus der Temperaturabhängigkeit der Entfärbung mit Hilfe eines Arrhenius-Plots ein Näherungswert zur Aktivierungsenergie E_A der Reaktion angeben. Hierzu sind jedoch noch weitere Messreihen notwendig.

4. Danksagung

Wir danken dem Fonds der chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung bei der Beschaffung des Tauchsensors und des low-cost-Fotometers.

5. Referenzen

- [1] de.wikipedia.org/wiki/Methylenblau
- [2] AK Kappenberg, Handbuch „Fotometrie in Schülerübungen mit dem AK LowCost FM04“
- [3] Fenton, H. J. H. J. Chem. Soc. 1894, 65, 899-904.
- [4] Haber, F.; Weiss, J. Naturwiss. 1932, 51, 948-950.
- [5] Bray, W. C.; Gorin, M. H. J. Am. Chem. Soc. 1932, 54, 2124-2125.
- [6] Barb, W. G.; Baxendale, J. H.; George, P.; Hargrave, K. R. Trans. Faraday Soc. 1951, 47, 462-500.
- [7] centralsystems GmbH, Raphael Planer Otto-Hahn-Straße 8, 74078 Heilbronn
- [8] Computational Modeling of Oxidation Catalysis – Studies concerning Fenton’s reactivation; Manuel Louwerse; ISBN 978 90 8659 209 8; 2008
- [9] Übersichtsartikel zur FENTON-Reaktion: <http://www.hindawi.com/journals/jeph/2013/169682/>

Messwerttabelle: Extinktionsverlauf von Methylenblaulösungen ($c_0(\text{MB}) \approx 0,025 \text{ mmol/L}$) bei Zugabe von FENTON-Reagenz in Abhängigkeit vom pH-Wert ($\vartheta = \text{konst.}$). Aufgeführt sind die jeweils ersten 38 Messpunkte jeder Messreihe.

Nr.	pH = 1,3		pH = 2,5		pH = 3,0		pH = 3,4		pH = 4,1	
	Zeit t in s	E(t)	Zeit t in s	E(t)	Zeit t in s	E(t)	Zeit t in s	E(t)	Zeit t in s	E(t)
1	0,0	0,516	0,0	0,428	0,0	0,480	0,0	0,466	0,0	0,508
2	0,5	0,516	2,4	0,385	1,0	0,462	1,0	0,455	1,1	0,500
3	1,1	0,516	3,4	0,342	2,6	0,411	2,1	0,433	2,1	0,475
4	1,6	0,516	4,5	0,291	3,5	0,352	3,6	0,367	3,6	0,406
5	2,1	0,516	5,5	0,236	4,5	0,277	4,6	0,257	5,1	0,339
6	2,6	0,516	6,5	0,201	5,6	0,228	6,0	0,174	6,6	0,285
7	3,1	0,516	7,9	0,174	7,0	0,184	7,5	0,115	8,0	0,245
8	3,6	0,518	9,5	0,155	8,1	0,158	8,6	0,079	9,0	0,215
9	4,0	0,518	10,5	0,139	9,6	0,138	9,6	0,058	10,5	0,190
10	4,5	0,515	11,9	0,128	11,0	0,124	10,6	0,045	11,6	0,173
11	5,1	0,515	12,9	0,119	12,0	0,114	12,1	0,036	13,1	0,157
12	5,6	0,515	14,5	0,113	13,6	0,105	13,0	0,028	14,1	0,146
13	6,1	0,516	15,0	0,113	14,6	0,099	14,6	0,023	15,5	0,136
14	6,6	0,516	15,5	0,107	16,0	0,092	15,0	0,023	16,5	0,128
15	7,1	0,518	16,0	0,107	16,6	0,092	15,6	0,019	18,0	0,123
16	7,6	0,518	16,5	0,107	17,1	0,087	16,1	0,019	17,5	0,123
17	8,0	0,518	16,9	0,101	17,6	0,087	16,6	0,019	18,0	0,123
18	8,5	0,516	17,4	0,101	18,1	0,087	17,1	0,017	18,5	0,118
19	9,1	0,516	17,9	0,098	18,5	0,084	17,6	0,017	19,0	0,118
20	9,6	0,518	18,4	0,098	19,0	0,084	18,1	0,015	19,5	0,118
21	10,1	0,518	18,9	0,098	19,6	0,08	18,6	0,015	20,1	0,113
22	10,6	0,518	19,5	0,095	20,1	0,08	19,0	0,015	20,6	0,113
23	11,1	0,518	19,9	0,095	20,6	0,08	19,5	0,013	21,1	0,109
24	11,6	0,518	20,4	0,092	21,1	0,078	20,0	0,013	21,6	0,109
25	12,1	0,518	21,0	0,092	21,5	0,078	20,5	0,012	22,0	0,109
26	12,6	0,518	21,5	0,092	22,0	0,075	21,1	0,012	22,5	0,106
27	13,0	0,518	22,0	0,088	22,5	0,075	21,6	0,012	23,0	0,106
28	13,5	0,515	22,5	0,088	23,0	0,075	22,1	0,011	23,5	0,105
29	14,0	0,515	22,9	0,088	23,6	0,074	22,6	0,011	24,0	0,105
30	14,6	0,518	23,4	0,087	24,1	0,074	23,1	0,009	24,5	0,105
31	15,1	0,518	23,9	0,087	24,6	0,072	23,6	0,009	25,0	0,102
32	15,6	0,518	24,4	0,085	25,1	0,072	24,1	0,009	25,5	0,102
33	16,1	0,516	25,0	0,085	25,5	0,072	24,5	0,009	26,0	0,100
34	16,6	0,516	25,5	0,084	26,0	0,071	25,0	0,009	26,6	0,100
35	17,1	0,512	26,0	0,084	26,5	0,071	25,5	0,009	27,1	0,100
36	17,5	0,512	26,5	0,084	27,1	0,069	26,0	0,008	27,6	0,098
37	18,1	0,512	27,0	0,083	27,6	0,069	26,6	0,008	28,1	0,098
38	18,5	0,516	27,5	0,083	27,6	0,069	27,1	0,007	28,5	0,097