

Funktionelle Farbstoffe

Interaktionsbox für Schulen und Universitäten

N. Meuter, M. W. Tausch

Was unterscheidet Farben, die wir bei Tageslicht sehen von den Farben im Schwarzlicht der Disko? Was passiert mit den Photonen und Molekülen, wenn sie miteinander wechselwirken? Experimente aus der Interaktionsbox *Photo-Mol* liefern faszinierende Beobachtungen, die zur Beantwortung dieser Fragen führen und zu weiteren Fragen anregen.

Stichwörter: Farbigkeit, Lichtabsorption und -emission, Fluoreszenz, Phosphoreszenz, Photochromie, Energiestufenmodell

1 Funktionelle Farbstoffe gehören in den Chemieunterricht

Wenngleich die **Farbe** eines Stoffes keine so charakteristische Eigenschaft ist wie beispielsweise die Dichte, die Schmelz- und die Siedetemperatur, so ist sie doch bereits im Anfangsunterricht bei der Identifizierung eines Stoffes und seiner Beschreibung im „Steckbrief“ des Stoffes wichtig, weil es sich in der Regel um eine unmittelbar sinnlich wahrnehmbare Eigenschaft handelt. Versuche mit Leuchtfarben zeigen aber, dass Stoffe auch „versteckte“ Farben haben können, die erst im violetten oder ultravioletten „Schwarzlicht“ sichtbar werden. Solche Leuchtfarben gehören heute bereits zu den Alltagserfahrungen von Kindern und Erwachsenen. Dennoch wirkt es überraschend, wenn mit einem Kastanienzweig im violetten Licht einer LED-Taschenlampe plötzlich leuchtende Schlieren im Wasser erzeugt werden, die bei Tageslicht oder „normalem“ Licht nicht zu sehen sind.

Farbänderungen werden im Chemieunterricht häufig genutzt, um einen Stoff oder den Ablauf einer Reaktion nachzuweisen. In diesem Zusammenhang sollte die Beteiligung der Energieform Licht an chemischen Reaktionen bereits in der Sek. I phänomenologisch den gleichen Stellenwert erhalten wie die Wärme und die elektrische Energie. Einfach, schnell, sicher und prägnant lässt sich das beispielsweise mit der photochromen „intelligenten“ Folie aus dem *Photo-Mol* Koffer zeigen und untersuchen. Dem in allen Bundesländern und in allen drei MINT-Fächern Chemie, Biologie und Physik verbindlichen Basiskonzept „Energie“ wird so Rechnung getragen. Und wenn man als übergeordnete Leitlinie im naturwissenschaftlichen Unterricht das Prinzip der Nachhaltigkeit für die zukünftige Entwicklung der techni-

schen Zivilisation auf unserem Planeten heranzieht, erhält die Nutzung des Solarlichts als sauberste und in größten Mengen verfügbare Energiequelle eine besondere Stringenz für die naturwissenschaftliche Grundbildung der Kinder und Jugendlichen.

In der Sek. II wird die **Farbigkeit** von organischen Verbindungen genauer untersucht und auch auf molekularer Ebene erklärt. Allerdings fordern die meisten Lehrpläne im Inhaltsfeld „Farbstoffe“ lediglich die Relation Molekülstruktur – Lichtabsorption, die verschiedenen Farbstoffklassen und Färbeverfahren; die meisten Schulbücher beschränken sich ebenfalls darauf. Das ist nicht mehr zeitgemäß, denn es berücksichtigt weder die Alltagspräsenz von fluoreszierenden und phosphoreszierenden Stoffen noch weitere potentielle Anwendungen dieser und anderer lichtemittierender Farbstoffe (vgl. S.  in diesem Heft).

Am Beispiel der Farberscheinungen bei der Wechselwirkung von Licht mit Stoffen kann das folgende **didaktische Prinzip** gewinnbringend umgesetzt werden: *Ein Fachbegriff wird dadurch semantisch präzisiert, dass man ihn mit seinem komplementären Gegenüber in Beziehung setzt.*

Dieses Prinzip ist beim Lernen der Chemie sehr effizient. Begriffspaare wie Analyse vs. Synthese, Oxidation vs. Reduktion, Addition vs. Eliminierung, Donator vs. Akzeptor, hydrophil vs. hydrophob, nucleophil vs. elektrophil etc. lassen sich besser merken und auch kreativer anwenden als jeweils nur einer der beiden Begriffe aus einem Paar. In diesem Sinn können anhand von Experimenten mit funktionellen Farbstoffen aus dem *Photo-Mol* Koffer folgende Begriffspaare erschlossen werden (in der Sek. I jeweils phänomenologisch auf der Stoffebene, in der Sek. II jeweils phänomenologisch vertieft sowie modelltheoretisch auf der Teilchenebene):

a) Lichtabsorption vs. Lichtemission (als Ursache von Farbigkeit)

- b) Wärme vs. Licht (als Formen der Energiebeteiligung an chemischen Reaktionen)
- c) Fluoreszenz vs. Phosphoreszenz (als Leuchtfarben)
- d) Solvatochromie vs. Photochromie (als Farbunterschiede, die ein Stoff in Abhängigkeit von äußeren Einflüssen verursacht)
- e) Grundzustand vs. elektronisch angeregte Zustände (als quantifizierte Zustände in Molekülen und Halbleitern)
- f) Elektronenzustände vs. Schwingungszustände (als quantifizierte Zustände in Molekülen)
- g) chemisches Gleichgewicht vs. photostationäres Gleichgewicht (als unterschiedliche Zustände in Stoffsystemen mit zeitlich konstanten Anteilen der Reaktionsteilnehmer)

Streng genommen sind nur die unter a) und e) angegebenen Begriffe komplementär. Bei allen übrigen handelt es sich um Begriffe, die sehr wohl gegeneinander abgrenzbar sind, ohne dass aber der eine Begriff genau das Gegenteil von dem anderen meint. So kann beispielsweise bei b) als weitere Form der Energiebeteiligung auch die elektrische Energie hinzu gefügt werden, bei c) die Elektrolumineszenz als weitere Leuchtfarbe und bei g) die chemischen Oszillationen weitab vom chemischen Gleichgewicht als Gegensatz zu Systemen mit zeitlich konstanten Anteilen der Reaktionsteilnehmer.

2 Photolumineszenz und Photochromie im Photo-Mol Koffer

Der Koffer *Photo-Mol* (Photonen und Moleküle) ist so konzipiert und bestückt, dass damit die in Teil 1 dieses Beitrags beschriebenen und weitere Inhalte experimentell erschlossen werden können. Das experimentelle Equipment des Koffers besteht aus Lichtquellen (LED-Taschenlampen für violettes, grünes, rotes und weißes Licht), PET-Folien, PE-Folientaschen, einem Laminiergerät, Reagenz-

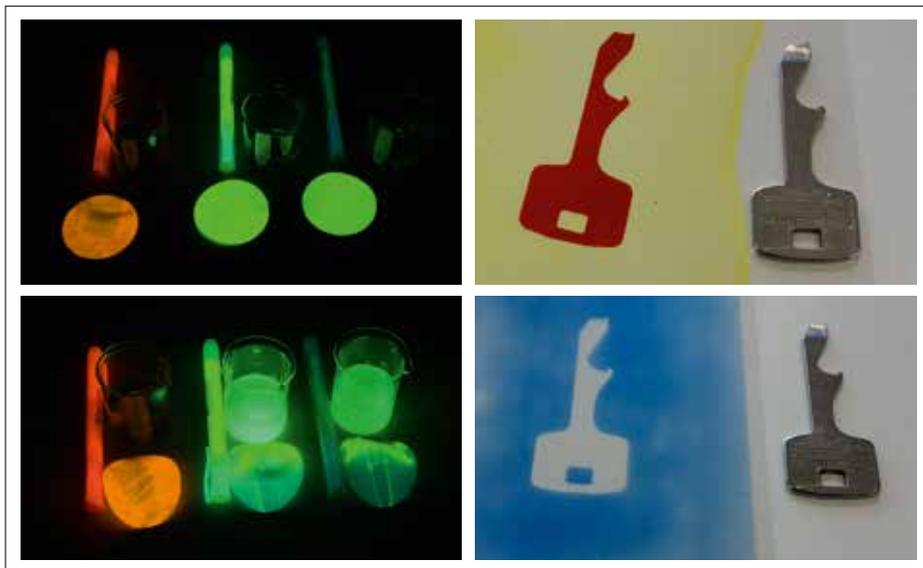


Abb. 1: Experimente aus dem Photo-Mol Koffer

gläsern, Bechergläsern, Rührstäben, Klebeband und Chemikalien (Fluoreszein, Aesculin, Weinsäure, Spiropyran, Polystyrol und Xylol).

Mit dem Kofferinhalt können ca. 20 Experimente zur Photolumineszenz (Fluoreszenz und Phosphoreszenz), Photochromie und Solvatochromie durchgeführt

Sekundarstufe II - Arbeitsblatt 10 21

Relation: Molekülstruktur - Photolumineszenz

Fachbegriffe: Energiestufenmodell, Chromophore, konjugierte Doppelbindungen, Bindungsdelokalisation, Lichtabsorption und -emission, intramolekulare Schwingungen, strahlungslose Desaktivierung

A1 In mehreren Versuchen aus dem Photo-Mol Koffer wird die Fluoreszenz von Aesculin, einem Derivat des Cumarins (Benzopyranons), sichtbar. Dabei wird UV-Strahlung in sichtbares Licht umgewandelt. In Sonnenschutzcremes und manchen anderen Produkten will man UV-Strahlung einfach „vernichten“. Dafür benötigt man UV-Absorber, deren Teilchen nicht fluoreszieren. Die Derivate der Zimtsäure (engl. cinnamic acid) erfüllen diese Bedingungen und finden daher in vielen Sonnenschutzcremes Anwendung.

Aesculin

Cumarin

Methoxycinnamat

E-Zimtsäure

- Cumarin, Zimtsäure sowie ihre Derivate Aesculin und Methoxycinnamat absorbieren im gleichen UV-Bereich ($280 < \lambda < 400 \text{ nm}$). Markieren Sie mit einem Textmarker die Chromophore in den angegebenen Formeln und begründen Sie mithilfe geeigneter Fachbegriffe, warum die Absorptionsbereiche der vier Verbindungen annähernd gleich sind.
- Ordnen Sie die beiden Energiestufendiagramme den beiden Verbindungsgruppen Cumarin und Derivate bzw. Zimtsäure und Derivate zu und begründen Sie die Zuordnung.
- Erläutern Sie, warum das Cumarin-Molekül im Vergleich zum Molekül der E-Zimtsäure relativ starr ist, d. h. weniger Schwingungs- und Rotationsfreiheiten hat.
- Schreiben Sie die Gerüstformel (das Molekülsymbol) von Z-Zimtsäure auf und beurteilen Sie, in welchem der beiden Isomere (E- und Z-Zimtsäure) sich die Carboxy-Gruppe und der Phenyl-Rest stärker behindern.

Abb. 2: Arbeitsblatt aus dem Begleitheft im Photo-Mol Koffer. Zusatzaufgabe: Erklären Sie mithilfe geeigneter Fachbegriffe die im Energiediagramm angegebenen Beziehungen $E_2 < E_1$ und $\lambda_2 > \lambda_1$ bei der Fluoreszenz.

und mithilfe der Materialien im Begleitheft und auf dem USB-Datenträger fachlich und didaktisch ausgewertet werden. Alle Versuche mit Kurzbeschreibungen sind in der *Online-Ergänzung* zu diesem Beitrag sowie auf der Wuppertaler Website [1] unter „Materialien für Partnerschulen“ aufgelistet. Ausgehend von Grundversionen einzelner Experimente, z. B. der Lumineszenz einer erstarrten Schmelze aus Aesculin und Weinsäure, oder der mit einer violetten LED-Taschenlampe auf der „intelligenten Folie“ erzeugten Blaufärbung, werden in *forschend-entwickelnder* Vorgehensweise weitere Experimente zur Überprüfung von Hypothesen vorgeschlagen, die mit den Kofferinhalten durchführbar sind. Das Begleitheft enthält 23 Arbeitsblätter (7 für die Sek. I und 16 für die Sek. II), fachliche Zusatzinformationen, didaktische Hinweise und Gefährdungsbeurteilungen für alle Versuche.

Auf dem mitgelieferten USB-Datenträger werden digitalisiert das gesamte Begleitheft sowie die Arbeitsblätter mit Lösungen, Videos und Flash-Animationen angeboten.

Durch die genannten Print- und Elektronikmaterialien wird der Photo-Mol Koffer zusammen mit dem experimentellen Equipment zu einer *Interaktionsbox* für innovativen Chemieunterricht.

3 Neue Experimente zur Fluoreszenz und Phosphoreszenz

In früheren Publikationen [2] und im Lehrwerk Chemie 2000+ [3] sind bereits mehrere Experimente zur Fluoreszenz und Phosphoreszenz enthalten, die für die Erschließung der Elementarprozesse auf der Teilchenebene mithilfe des Energiestufenmodells geeignet sind. Die folgenden Experimente sind insofern „neu“ als problematische oder verbotene Chemikalien (z. B. Borsäure) durch harmlose und erlaubte Chemikalien sowie durch Alltagsstoffe (z. B. Weinsäure, Polyvinylalkohol, Gelatine und Textmarkerfarben) ersetzt wurden.

V1 (Aesculin in Weinsäure): In einem großen Reagenzglas, das in einer Klemme fixiert wurde, werden ca. 5 g Weinsäure geschmolzen (1). In die noch heiße, flüssige Schmelze werden ca. 5 mg Aesculin gegeben (2), durch schütteln gelöst und durch vorsichtiges Drehen des Reagenzglases am Reagenzglasrand verteilt (3). Die erstarrte und auf Raumtemperatur abgekühlte Schmelze (4) zeigt bei Bestrahlung im UV-Licht eine klare, blaue Fluoreszenz (5) und gleich nach dem Ausschalten der Lampe eine gut sichtbare, grüne Phospho-

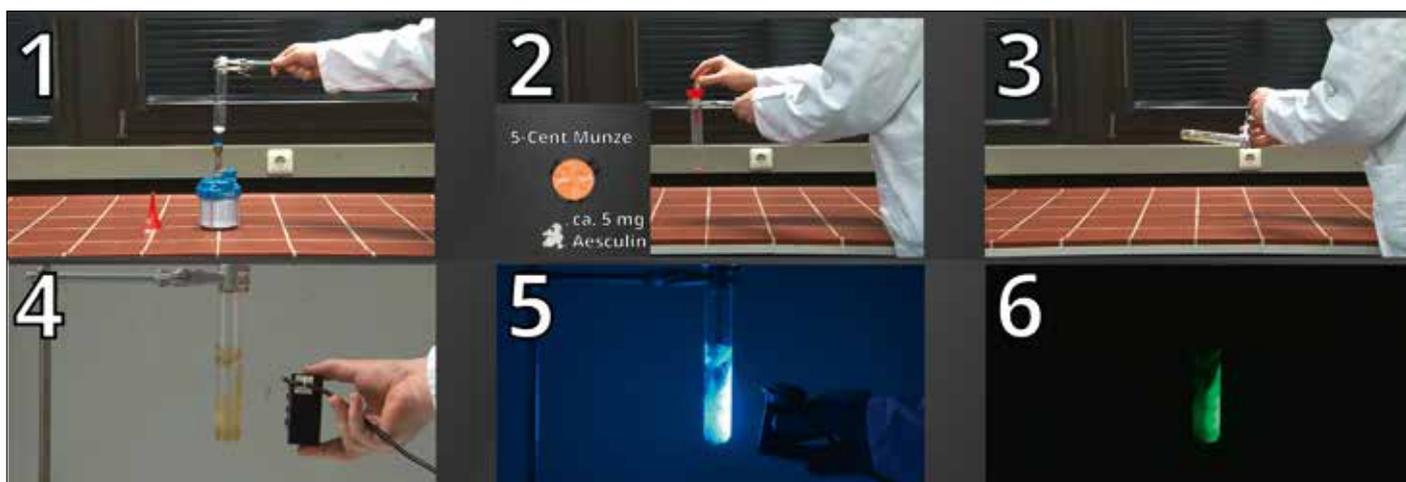


Abb. 3: Herstellung einer Fluoreszenz/Phosphoreszenzprobe (vgl. Vorschrift V1 und Video auf [1])

reszenz (6), die in 3 s schnell abklingt (vgl. Video). Eine noch nicht abgekühlte oder erneut auf ca. 60 °C erwärmte Probe leuchtet überhaupt nicht nach (vgl. Video). Bei einer auf ca. –5 °C abgekühlten Probe dauert das grüne Nachleuchten länger; es ist erst nach ca. 10 s abgeklungen.

V2 (Aesculin in Gelatine): Ca. 5 mg Aesculin (zum Beispiel aus dem Photo-Mol-Koffer) wird in ca. 5 mL Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wird 1 g pulverförmige Gelatine (aus dem Supermarkt) gegeben und das Gemisch vorsichtig (zum Beispiel im Wasserbad, Trockenschrank oder Ofen) auf ca. 55 °C erhitzt. Die entstehende Masse wird in ein Teelichtbehälter gegeben und abkühlen gelassen. Nach wenigen Minuten kann das gummiartige Plättchen aus dem Teelichtbehälter gelöst werden. Im UV-Licht zeigt das Plättchen eine helle, blaue Fluoreszenz.

Lässt man das Plättchen mehrere Tage trocknen oder trocknet es im Teelichtbehälter bei 55 °C ca. einen Tag lang, so härtet es komplett aus. Im UV-Licht zeigt es nun ebenfalls die helle, blaue Fluoreszenz (vgl. Abb 4, links), nach dem Ausschalten der Lichtquelle leuchtet es grün nach (vgl. Abb

4, rechts). Das so hergestellte Plättchen ist lagerungsfähig und lange haltbar.

V3 (Aesculin in Polyvinylalkohol PVA): Ca. 2 g PVA, pulverförmig, werden unter Rühren und leichtem Erhitzen in ca. 20 mL Wasser gelöst. In die entstandene, dickflüssige Masse werden ca. 5 mg Aesculin (zum Beispiel aus dem Photo-Mol-Koffer) gegeben und gelöst. Das Gemisch wird in ein Teelichtbehälter gegeben und für gut eine Woche trocknen gelassen (dieser Vorgang kann im Trockenschrank bei ca. 50 °C auf einen Tag reduziert werden). Lässt sich das Plättchen nur schwer aus dem Teelichtbehälter lösen, so kann das Aluminium mit einer Schere zerschnitten und so vom Produkt abgelöst werden.

Bestrahlt man dieses Plättchen mit UV-Licht, so ist eine hell-blaue Fluoreszenz zu erkennen, nach dem Ausschalten der Lampe wird auch hier eine grüne Phosphoreszenz sichtbar, das Plättchen ist ebenfalls lange haltbar.

V4 (Textmarkerfarben in Gelatine): Ein Stück Filterpapier (z. B. Rundfilter, Durchmesser 55 mm) wird mit einem wasserlöslichen Textmarker (z. B. Nachfüllbare Stabilo Boss Textmarker) eingefärbt. Das Fil-

terpapier wird in ein Becherglas mit ca. 5 mL Wasser gegeben und gut geschüttelt, so dass sich die Farbe im Wasser löst. Das Filterpapier wird herausgenommen und es werden ca. 1 mg Gelatine hinzugefügt. Die Mischung wird vorsichtig (zum Beispiel im Wasserbad, Trockenschrank oder Ofen) auf ca. 55 °C erhitzt. Die entstehende Masse wird in ein Teelichtbehälter gegeben und abkühlen gelassen. Nach wenigen Minuten kann das gummiartige Plättchen aus dem Teelichtbehälter gelöst werden. Je nach Textmarker Fluoresziert das Plättchen in einer blauen, orangen, rötlichen, grünen oder anderen Farbe.

Lässt man das Plättchen mehrere Tage trocknen oder trocknet es im Teelichtbehälter bei 55 °C ca. einen Tag lang, so härtet es komplett aus. Im UV-Licht zeigt es nun ebenfalls die Fluoreszenz von vorher, nach dem Ausschalten der Lichtquelle leuchtet es, abhängig vom Textmarker, in verschiedenen Farben nach (bei einem blauen Textmarker konnte keine Phosphoreszenz beobachtet werden). Das so hergestellte Plättchen ist lagerungsfähig und lange haltbar.

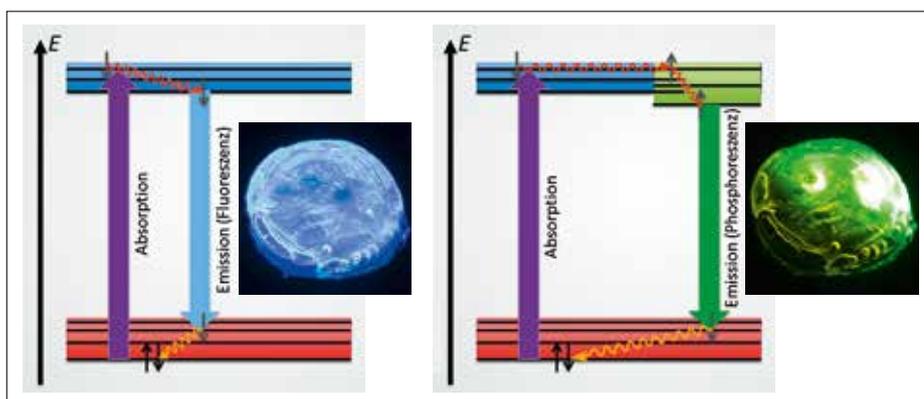


Abb. 4: Fluoreszenz (links) und Phosphoreszenz (rechts) von Aesculin in ausgehärteter Gelatine und zugeordnete Elementarvorgänge im Energiestufenmodell; die geschlängelten Pfeile stellen strahlungslose Vorgänge dar.



Abb. 5: Leuchtender Gummibär (Textmarkerfarben in Gelatine); vgl. auch Gummilöwe auf dem Cover dieses Hefts

5 Der Photo-Mol Koffer als Lehrmittelangebot

Der Photo-Mol Koffer wird vom Lehrmittelhersteller Hedinger aus Stuttgart angeboten. Mit dem Erwerb des Koffers erhält die Schule neben den Geräten und Chemikalien für die Versuche auch die Lizenz für die Verwendung der urheberrechtlich geschützten Arbeitsblätter und weiteren didaktischen Materialien. Die im Koffer enthaltenen Chemikalien reichen für mehrere Durchgänge in Klassen- bzw. Kursstärke aus. Sie können jederzeit bei Hedinger nachbestellt werden. Da es sich bei der Interaktionsbox Photo-Mol um Unterrichtsmaterialien für die experimentbasierte Erschließung innovativer Inhalte des Chemieunterrichts handelt, können Schulen für den Erwerb des Koffers im Rahmen des Programms „Schulpartnerschaft Chemie“ vom Fonds der Chemischen Industrie FCI gefördert werden. Das Merkblatt und das Antragsformular für die Unterrichtsförderung sind im Downloadbereich der Webseite „Schulpartnerschaft Chemie – Verband der Chemischen Industrie“ zu finden. ■



Abb. 6: Der Photo-Mol Koffer und das Begleitheft

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG wird für die Förderung des Forschungsvorhabens TA 228/4-1 **Photo-LeNa** (Photoprozesse in der Lehre der Naturwissenschaften) gedankt.

Literatur

[1] www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de vgl. dort unter *Materialien für unsere Partnerschulen*

[2] a) M. Tausch und D. Paterkiewicz: „Fluoreszenz und Phosphoreszenz“, PdN-Chemie, **36**, 14, (1988);

b) M. Tausch, A. Grolmuss, B. Piwek: „Echtfarben-Emissionspektren EFES – Ein Beitrag zum Verständnis von Licht und Farbe“ in PdN-Chemie, **47**, 10, 2/1998;

c) M. W. Tausch, F. Gärtner: „Fluoreszenzkollektoren“, PdN-ChiS, **53** (3), 20 (2004);

d) M. W. Tausch, A. Banerji: „Funktionelle Farbstoffe“, PdN-ChiS, **60** (8), 6 (2010)

[1] M. W. Tausch, M. von Wachtendonk, C. Bohrmann-Linde, S. Krees (Hrsg.): CHEMIE 2000+, verschiedene Länderausgaben für die Sek. II und Sek. I, C. C. Buchner, Bamberg 2000–2014

Anschrift der Verfasser

Prof. Dr. Michael W. Tausch, Nico Meuter,
Bergische Universität Wuppertal,
FB C – L13.01/04

Gaußstr. 20, 42119-Wuppertal
mtausch@uni-wuppertal.de
meuter@uni-wuppertal.de

Kunststoffe und Farbstoffe

Unterrichtsreihe für ein Inhaltsfeld der Qualifikationsphase

M. von Wachtendonk, C. Bohrmann-Linde

Kunststoffe und Farbstoffe sollen laut Kernlehrplan in NRW kombiniert in einem Inhaltsfeld vermittelt werden. Im Beitrag wird eine experimentbasierte Unterrichtseinheit dazu vorgestellt.

Stichwörter: Farbstoffe, Kunststoffe, Plexiglas, Fluoreszenz, Fluoreszenzkollektoren

Wurden im Chemieunterricht in der Qualifikationsphase in der Regel die inhaltlichen Schwerpunkte Kunststoffe oder Farbstoffe in den Lehrplänen aufgeführt, so befinden sich im neuen Kernlehrplan für das Bundesland NRW nun beide Themenfelder innerhalb des Inhaltsfeldes 4 „Organische Werkstoffe – Werkstoffe und Farbstoffe“ als obligatorische inhaltliche Schwerpunkte [1]. Es stellt sich die Frage nach der Möglichkeit einer Verknüpfung dieser beiden innerhalb einer Lerneinheit.

In diesem Artikel wird eine Unterrichtsreihe vorgestellt, in der die inhaltlichen

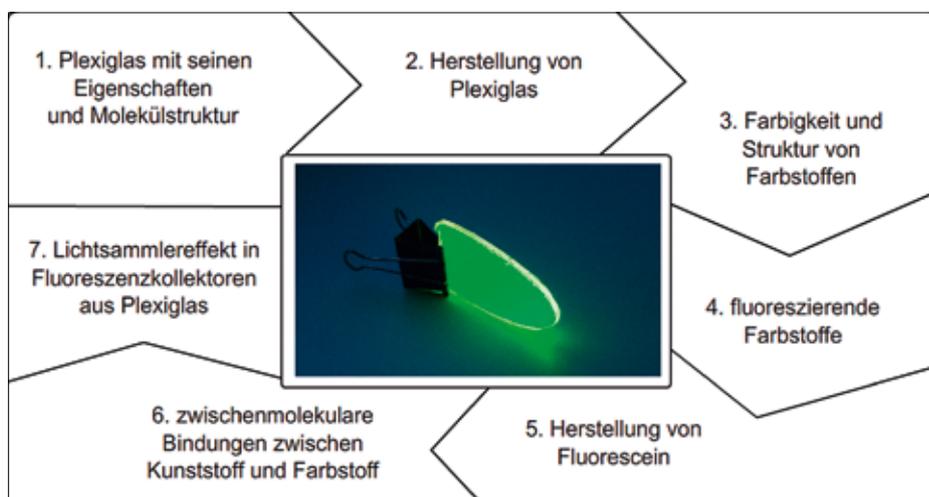


Abb. 1: Im Rahmen der Unterrichtseinheit bearbeitbare Themenstellungen