

**Erste Staatsprüfung für das Lehramt an Gymnasien**

**Wissenschaftliche Hausarbeit**

**im Fach Chemie**

vorgelegt von:

Sarah Henkel

Thema:

**Ein Experimentierkasten zum Thema  
Lumineszenz**

Gutachter:

Dr. Philipp Reiß

Datum: 09.05.2011

Name: Sarah Henkel

Anschrift: Am Erlengraben 5, 35037 Marburg

Matrikel-Nr.: 2131137

Email: [sarah.henkel@gmx.de](mailto:sarah.henkel@gmx.de)

Studiengang: Lehramt an Gymnasien (L3)

Fächer: Chemie und Deutsch

## **Hinweis**

In dieser wissenschaftlichen Hausarbeit wird auf die Nennung beider Geschlechter verzichtet. Mit dem Begriff Lehrer und dem Begriff Schüler ist auch jeweils die weibliche Form gemeint.

## Zusammenfassung

Die vorliegende wissenschaftliche Hausarbeit befasst sich mit der Thematik Lumineszenz und der Möglichkeit, dieses Thema in den Unterricht zu integrieren. Das Medium, mit dem die Thematik erschlossen werden kann, stellt dieser Experimentierkasten zum Thema Lumineszenz dar.

Es soll hier gezeigt werden, dass ein für die Schule zunächst sehr komplex erscheinendes Thema mit einfachen Mitteln und schönen Versuchen dennoch gut zu erarbeiten ist. Die Auswahl an Versuchen stellt eine Sammlung dar, die jeder Lehrer so oder in etwas abgeänderter Form in den eigenen Unterricht einbauen kann. Dabei ist die Versuchswahl so getroffen, dass die Versuche schülergerecht durchführbar sind, was bedeutet, dass sie auf den äußeren Zeitrahmen, der durch eine Schulstunde gegeben ist, abgestimmt sind und die Schüler nicht der Gefahr giftiger Chemikalien ausgesetzt sind. Bei der Durchführung der Versuche sind zudem keine aufwändigen Apparaturen erforderlich, sodass hier kein zusätzlicher zeitlicher Aufwand entsteht.

Zudem soll das Medium des Experimentierkastens wieder vermehrt Einsatz im Unterricht finden. Da mit dessen Verwendung eine Arbeitserleichterung erzielt werden soll, wird der Kasten so konzipiert, dass er immer wieder von Schulen für den Einsatz im Unterricht ausgeliehen werden kann. Das bedeutet, dass er nach Benutzung an die Philipps-Universität Marburg zurückgegeben wird, die sich um die Wartung und Ausstattung des Kastens kümmern soll.

Obwohl das Thema Lumineszenz als solches nicht im Lehrplan aufgenommen ist, gehört es zu den Thematiken, die auf Schüler spannend und fesselnd wirken. Dies liegt nicht zuletzt an den schönen Leuchtphänomenen, die im Unterricht auf der Ebene des Schulversuchs durchgeführt werden können. Häufig kennen die Schüler Phänomene wie das leuchtende T-Shirt in der Disco oder die Glühwürmchen aus dem Alltag, kennen jedoch die Erklärungen für diese Gegebenheiten nicht. Leider beschäftigen sich viel zu wenige Chemielehrer mit dem Thema, was daran liegen mag, dass es sich um ein Randthema handelt, das nur marginal behandelt wird. Mithilfe dieser wissenschaftlichen Hausarbeit soll es möglich sein, sich den beeindruckenden Gegenstand der Lumineszenz anzueignen und in den eigenen Unterricht aufzunehmen. Mit ausgearbeiteten Versuchsvorschriften und Arbeitsblättern soll Lehrern die Hemmung, dieses schwierig und komplex erscheinende Thema zu behandeln, genommen werden. Zudem können Sie

sich auf ein neues Thema im Schulunterricht einlassen, ohne damit sofort einen zeitlichen Mehraufwand zu assoziieren.

Diese Arbeit ist so aufgebaut, dass zunächst ein Einblick in die Theorie gegeben wird. Der experimentelle Teil schließt sich direkt an und bezieht sich in der Auswertung immer wieder auf die Theorie. Die Anordnung der Versuche entspricht der zuvor theoretisch behandelten Reihenfolge und soll somit das chronologische Erarbeiten erleichtern. Abschließend wird ein Bezug zum Lehrplan hergestellt, bei dem aufgezeigt wird, in welchen Bereichen die Lumineszenz oder ihre Teilbereiche behandelt werden können, auch wenn dies nicht explizit als eigenständiges Thema im Lehrplan berücksichtigt wird.

Die beiliegende CD-ROM mit Arbeitsmaterialien soll dem Lehrer die Möglichkeit geben, auf die Versuchsvorschriften und Arbeitsblätter in digitaler Form zugreifen zu können, diese gegebenenfalls auf die eigenen Ansprüche zuzuschneiden und Inhalte zu selektieren.

**Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich mich besonders bei Herrn Dr. Philipp Reiß bedanken, der mich während dieser wissenschaftlichen Hausarbeit kompetent und freundlich betreut hat.

Außerdem möchte ich mich ganz herzlich bei Frau Elisabeth Rickelt und Frau Beate Abé bedanken, die immer ein offenes Ohr hatten und mir gerne mit Ratschlägen zur Seite standen.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei meinen Freunden und Kommilitonen für die tatkräftige Unterstützung bei der Erstellung dieser wissenschaftlichen Hausarbeit. Vielen Dank für die hilfreichen Anregungen und die ertragreichen Gespräche.

Mein Dank gilt insbesondere Tibor Müllner, Christin Schönfeld, Julia Konen, Jana Brauneis, Katrin Hohmann und meinem Freund Tim Eggersgluß, die viele Stunden für das Korrekturlesen investiert haben.

Zudem möchte ich meinen Eltern danken, die mich nicht nur finanziell, sondern auch moralisch immer unterstützt und mir den Rücken gestärkt haben.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theorieteil</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1</b>	<b>Experimentierkästen</b> .....	<b>3</b>
2.1.1	Die Anfänge der Experimentierkästen .....	3
2.1.2	Experimentierkästen von heute .....	5
2.1.3	Die Intention des Experimentierkastens zur Lumineszenz.....	6
<b>2.2</b>	<b>Lumineszenz</b> .....	<b>8</b>
2.2.1	Photolumineszenz .....	10
2.2.2	Chemolumineszenz .....	28
2.2.3	Biolumineszenz .....	30
2.2.4	Tribolumineszenz .....	51
2.2.5	Elektrolumineszenz .....	53
2.2.6	Sonolumineszenz.....	57
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	<b>59</b>
<b>3.1</b>	<b>Versuche zur Photolumineszenz – Fluoreszenz</b> .....	<b>59</b>
	Versuch 1: Extraktion und Fluoreszenz von Chlorophyll.....	59
	Versuch 2: Dracula-Tee .....	63
	Versuch 3: Fluoreszenz von Riboflavin im Puddingpulver .....	68
	Versuch 4: Leuchtendes Hühnerei.....	72
	Versuch 5: Darstellung von Fluorescein .....	76
	Versuch 6: Bromierung von Fluorescein .....	82
	Versuch 7: Optische Aufheller .....	88

---

Versuch 8: Fluoreszenz von Aesculin, Fraxin und Chinin .....	90
Versuch 9: Fluoreszenz von Magnesiumbromid .....	94
Demonstration 1: Fluoreszierende Mineralien .....	97
<b>3.2 Versuche zur Photolumineszenz – Phosphoreszenz .....</b>	<b>100</b>
Versuch 10: Phosphoreszenz einer Leuchtfolie .....	100
Versuch 11: Fluorescein in Borsäurematrix .....	101
<b>3.3 Versuche zur Chemolumineszenz .....</b>	<b>106</b>
Versuch 12: Leuchtende Gasblasen im Gärröhrchen .....	106
Versuch 13: Die Luminolreaktion – Nachweis von Blut .....	114
Versuch 14: Wöhlersches Siloxen .....	120
<b>3.4 Versuche zur Biolumineszenz .....</b>	<b>126</b>
Versuch 15: Biolumineszenz von Trockenkrebsechen .....	126
<b>3.5 Versuche zur Tribolumineszenz .....</b>	<b>130</b>
Versuch 16: Tribolumineszenz von Zuckerkristallen .....	130
<b>4 Anwendung in der Schule .....</b>	<b>133</b>
4.1 Stellung im Lehrplan .....	134
4.2 Durchführung in der Schule .....	135
<b>5 Fazit .....</b>	<b>137</b>
<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>138</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>144</b>

---

<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>148</b>
----------------------------------	------------

<b>Eidesstattliche Versicherung.....</b>	<b>150</b>
--	------------

## **Anhang**

- 1 Liste der H- und P-Sätze
  - 1.1 H-Sätze
  - 1.2 P-Sätze
- 2 Liste der eingesetzten Chemikalien
- 3 Liste der zur Verfügung gestellten Geräte und Materialien
- 4 Versuchsvorschriften zu den Versuchen
- 5 Arbeitsblätter zu den einzelnen Themen
- 6 CD-Rom

## 1 Einleitung

Seit Anbeginn der Menschheit geht eine unbändige Faszination von den unterschiedlichsten lichterzeugenden Phänomenen der Natur aus. Seien es nun die ‚Bologneser Leuchtsteine‘, die Anfang des 17. Jahrhunderts von Vincenci Casciarola, einem italienischen Schuster, entdeckt wurden, oder das Leuchten des weißen Phosphors, das durch die Experimente Henning Brands bekannt wurde, als dieser 1669 Urin eindampfte. Diese und andere Phänomene erregen immer wieder Staunen und Begeisterung bei allen Altersgruppen. Gerade Schüler, die sich anstelle eines langweiligen und trockenen Chemieunterrichts immer wieder ein Schauspiel von Experimenten wünschen, können mit diesen Dingen angesprochen werden. Es ist daher für Chemielehrer äußerst lukrativ, sich das Interesse der Schüler für den eigenen Unterricht nutzbar zu machen.

In dieser wissenschaftlichen Hausarbeit wird der Frage nachgegangen, wie das Thema der Lumineszenz im Unterricht so aufzubereiten ist, dass das Thema ganz oder in Teilen durchgeführt werden kann, ohne dabei auf anschauliche Versuche verzichten zu müssen. Häufig sind mit dem Thema Lumineszenz kostspielige Versuche verbunden, die für den Einsatz im Unterricht wenig lohnenswert scheinen. Zudem fühlen sich immer wieder Lehrer nicht dazu in der Lage, dieses Thema in den eigenen Unterricht einzubauen, da dies immer mit einem erheblichen Zeitaufwand verbunden ist. Um diesem Zeitaufwand und dem Aufwand für das Organisieren der Chemikalien für die entsprechenden Versuche entgegenzuwirken, ist dieser Experimentierkasten zum Thema Lumineszenz entworfen worden.

Während früher Experimentierkästen als nützliche Hilfe für die praxisorientierte Gestaltung des Chemieunterrichts galten, dienen sie heutzutage eher dem eigenständigen Experimentieren zu Hause. Dies hängt damit zusammen, dass Experimentierkästen immer stärker auch für jüngere Kinder konzipiert werden und damit der Verwendungszweck dem eines Spielzeuges gleicht. Damit unterliegen sie den für Spielzeug gültigen Sicherheitsstandards und dürfen keine gefährlichen Stoffe enthalten. Diese Einschränkungen lassen einen Einsatz im Unterricht nur bedingt zu. Gerade in den höheren Jahrgangsstufen erscheint die Verwendung von Experimentierkästen in diesem Sinne wenig sinnvoll.

Die Ausstattung von Schulen hat sich im Vergleich zu den Anfängen des 20. Jahrhunderts stark verbessert. Daher sind Schulen nicht zwingend auf den Einsatz von Experimentierkästen angewiesen. Es wird dabei jedoch nicht in Betracht gezogen, dass im Unterricht nur ein geringer Teil an Versuchen durchgeführt werden kann, was oft auf

die Ausstattung der Chemiesammlung zurückzuführen ist. Sich einem Randthema zu widmen, bedeutet oft, dass viele Versuche nicht durchführbar sind oder nur eingeschränkt Eingang in den Unterricht erhalten können.

Das Thema Lumineszenz, welches als Randthema einzustufen ist, aber häufig mit seinem Inhalt zur Motivation der Schüler beiträgt, gehört zu den Inhalten, die leider nur bedingt im Unterricht mit Versuchen gestützt werden können. Dieser Experimentierkasten bietet neben den in Schulen fehlenden Chemikalien auch mögliche Aufgabenstellungen und Ideen für einfache Versuche.

## 2 Theorieteil

### 2.1 Experimentierkästen

Experimentierkästen haben eine sehr lange Geschichte und sind bis ins 17. Jahrhundert zurückzuverfolgen.<sup>1</sup> Zunächst fanden sie Verwendung als tragbare Labore, die zu Analysezwecken überall mitgenommen werden konnten, später wurden sie häufig als Lehrmittel eingesetzt und heute werden sie unter Spielzeug geführt.<sup>2</sup>

#### 2.1.1 Die Anfänge der Experimentierkästen

Da Chemie lange Zeit nicht im Rahmen eines eigenen Unterrichtsfaches unterrichtet wurde, bestand folglich nicht die Möglichkeit, innerhalb der Schulausbildung zu chemischem Wissen zu gelangen. Erst in der Universität bestand die Möglichkeit, sich ausführlich mit Chemie zu beschäftigen. Grund dafür war die Ansicht, dass Chemie nur von denen erlernt werden müsse, die sich wegen ihres Berufes mit chemischen Problemen beschäftigten. Erst im 20. Jahrhundert wurde der Chemie eine größere Aufmerksamkeit gewidmet, was sich in dem vermehrten Vorkommen von Experimentierkästen und Experimentierbüchern zeigte. Die Schulen waren dankbar für eine günstige Ausstattung mit Lehrmaterial und Laborgeräten. Daher war es nicht ungewöhnlich, dass Unternehmen sich darauf spezialisierten, Schulen mit solchen Experimentierkästen auszustatten.<sup>3</sup>

Einer der bekanntesten Experimentierkästen, der bis in die heutige Zeit existiert, ist der Experimentierkasten von Kosmos, der zu Beginn der 1920er Jahre von dem Chemie- und Physiklehrer Wilhelm Fröhlich entwickelt und vom Franckh-Kosmos-Verlag verlegt wurde. Wilhelm Fröhlich verwendete die Apparaturen, die Bestandteil seiner her-

---

<sup>1</sup> Auf eine ausführliche Wiedergabe der Entwicklung soll hier jedoch verzichtet werden. Nähere Informationen sind der Dissertation von Florian Öxler zu entnehmen (Öxler, Florian K.: Vom tragbaren Labor zum Chemiebaukasten. Zur Geschichte des Chemieexperimentierkastens unter besonderer Berücksichtigung des deutschsprachigen Raums. Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. Nat.). Mit einem Geleitwort von Christoph Friedrich. Marburg 2009.).

<sup>2</sup> Vgl. Öxler, Florian K.: Vom tragbaren Labor zum Chemiebaukasten. Zur Geschichte des Chemieexperimentierkastens unter besonderer Berücksichtigung des deutschsprachigen Raums. 2009. S. 11ff., S. 63ff., S. 117ff., S. 223ff.

<sup>3</sup> Vgl. ebd. S. 120ff.

ausgebrachten Baukästen waren, in seinem eigenen Unterricht und führte damit im Rahmen des Unterrichts Schülerversuche durch.<sup>4</sup>

Die von Fröhlich entwickelten Kosmos-Experimentiersets können somit als eigens für den Schulbedarf entwickelte Lehrmittel angesehen werden. Sie ermöglichten die Durchführung von Experimenten im Unterricht und boten sogar die Möglichkeit, dass Schüler selbst experimentieren konnten.

Als Besonderheit ist der Kosmos-Experimentierkasten insofern anzusehen, weil in ihm sowohl das Material für die Versuche als auch die entsprechenden Anleitungen zur Verfügung gestellt wurden. In den Vorgängern dieser Kästen wurde weitestgehend auf Anleitungen verzichtet, da der Kasten ausschließlich für den Lehrer bestimmt war und dieser über eigenes Lehrbuchmaterial verfügte, mit welchem er fähig war, seinen Unterricht zu planen und durchzuführen. Er wurde insofern lediglich durch eine Zusammenstellung von Chemikalien und Materialien unterstützt.<sup>5</sup>

Fröhlichs Intention war damit verbunden, dass er selbst als Lehrer arbeitete und damit genau wusste, was es für die Zusammenstellung eines solchen Experimentiersets zu beachten galt. Florian Öxler beschreibt in seiner Dissertation<sup>6</sup> den Umstand, dass der Chemieunterricht des Öfteren von fachfremden Lehrern durchgeführt werden musste. Es galt fortan, mit dem Experimentierkasten auch diese Lehrer zu unterstützen und ihnen eine Anleitung zu geben. Somit war ein Kasten geschaffen, der den Unterricht für den Lehrer insofern erleichtern sollte, dass er selbst nicht das gesamte Material zusammensuchen musste und dass er gleichzeitig keine Zeit für die Recherche und Zusammenstellung des Lernstoffes investieren musste. Neben den Informationen für den Lehrer gab es zudem auch vorgefertigte Arbeitsblätter für die Schüler, die der Lehrer im Unterricht zu den Versuchen einsetzen konnte. Als Lehrer konnte Fröhlich ebenso gut abschätzen, welche Themen für die Schulpraxis vorgesehen waren und was in der kurzen Schulstunde zu bewältigen war.<sup>7</sup> Ausgangspunkt dieser Entwicklung war das frühe Interesse Wilhelm Fröhlichs am Experimentieren. Enttäuscht von den zur Verfügung

---

<sup>4</sup> Vgl. Öxler, Florian K.: Vom tragbaren Labor zum Chemiebaukasten. Zur Geschichte des Chemieexperimentierkastens unter besonderer Berücksichtigung des deutschsprachigen Raums. 2009. S. 177ff.

<sup>5</sup> Vgl. ebd. S. 203.

<sup>6</sup> Vgl. ebd.

<sup>7</sup> Vgl. ebd. S. 204.

stehenden Materialien und mangelhaften Anleitungen, machte sich der Lehrer und Anhänger der „pädagogischen Bewegung der ‚Arbeitsschule‘“<sup>8</sup> selbst ans Werk.

Erst später wurde die Zielgruppe auf Kinder und Jugendliche erweitert, die ohne die Anwesenheit des Lehrers zu Hause experimentieren wollten. Mit dem Kosmos-Lehrspielzeug wurde die Möglichkeit geschaffen, dass Kinder die Chemie spielerisch und ohne schulischen Zwang erfahren konnten. Die Bedingung für ein solches Lehrspielzeug, das für Kinder im Alter von 8-12 Jahren geeignet sein sollte, bestand natürlich darin, eine für Kinder verständliche Anleitung zu entwerfen, mit der die Kinder ohne die Hilfe des Lehrers umgehen konnten. Zudem durften keine gefährlichen Versuche enthalten sein.<sup>9</sup>

### 2.1.2 Experimentierkästen von heute

Heute wird mit dem Begriff ‚Experimentierkasten‘ nicht mehr viel Schulisches assoziiert. Die Schulen sind größtenteils gut ausgestattet, was Geräte und Chemikalien betrifft. Viele Schulversuche sind daher von Schulen ohne Experimentierkästen zu bewältigen. Dennoch ist trotz des Rückgangs der Nachfrage solcher Kästen immer noch ein Angebot zu verzeichnen.<sup>10</sup>

Problematisch dürfte in erster Linie die Wartung solcher im Schulbetrieb vorkommenden Kästen sein. Es scheint daher sehr aufwändig, Kästen, die im Klassensatz eingesetzt werden, regelmäßig auf ihre Vollständigkeit, Sauberkeit und Einsetzbarkeit zu überprüfen. Ein solcher zusätzlicher Aufwand wird nicht gern in Kauf genommen, wo der Einsatz des Kastens doch die Gestaltung des Unterrichts erleichtern soll.

Experimentierkästen werden heutzutage häufiger als Lehrspielzeug vertrieben und eingesetzt. Die Marke Kosmos vertreibt noch heute eine große Anzahl an Experimentiersets, die für die unterschiedlichen Altersgruppen konzipiert werden.<sup>11</sup> Der Einsatz solcher Kästen findet vornehmlich zu Hause statt und dient in dieser Hinsicht größtenteils als Spielzeug und Unterhaltung. Dennoch bringt diese Unterhaltung auch einen Bildungsanteil mit sich, da mit den Versuchen immer wieder neue Erkenntnisse gewonnen werden können und Faszinationen ausgelöst werden, die sich in den Köpfen vieler Expe-

---

<sup>8</sup> Öxler, Florian K.: Vom tragbaren Labor zum Chemiebaukasten. Zur Geschichte des Chemieexperimentierkastens unter besonderer Berücksichtigung des deutschsprachigen Raums. 2009. S. 219.

<sup>9</sup> Vgl. ebd. S. 195f.

<sup>10</sup> Vgl. ebd. S. 242.

<sup>11</sup> Vgl. ebd. S. 233.

rimentierfreudiger festsetzen.<sup>12</sup> Zudem muss auch angemerkt werden, dass Experimentierkästen für den privaten Gebrauch von der Ausstattung an Chemikalien minimalistischer sind als solche, die eigens für den Schulgebrauch entworfen wurden. Dies liegt aber vor allem an den hohen Sicherheitsstandards, die eingehalten werden müssen. Bei einem Vergleich von älteren und neueren Chemikalienausstattungen bemerkt Öxler:

Benzol und Methanal (Formaldehyd) gelten heute als krebserregend, Cobaltnitrat und Bleiacetat sind giftig, Kaliumnitrat und Kaliumchlorat können zur Herstellung von Sprengstoffen verwendet werden, und dennoch waren sie alle Bestandteile von Experimentierkästen.<sup>13</sup>

Diese Änderung, die mit den erhöhten Sicherheitsstandards einhergeht, sieht Öxler vor allem in dem veränderten Einsatzbereich. Wurden Experimentierkästen früher zur Wissensvermittlung eingesetzt, so werden sie heute vermehrt als Spielwaren angesehen und unterliegen damit ganz anderen Voraussetzungen. Die Sicherheit der Kinder und Jugendlichen muss bei der Verwendung eines als Spielzeug deklarierten Experimentierkastens gesichert sein und unterliegt damit rechtlichen Grundlagen.<sup>14</sup>

Um zugleich dem Bedarf des Konsumenten, in diesem Fall größtenteils dem Hobbychemiker oder dem experimentierfreudigen Kind, entgegenzukommen, sei es nach Öxler in den neueren Experimentierkästen sogar zu einer „Entwissenschaftlichung“<sup>15</sup> gekommen, sodass ein Anleitungsbuch auch ohne Formeln, Gleichungen und Rechnungen auskomme. Der Verzicht auf die Theorie solle das Interesse des Laien an der Chemie fördern und diesen nicht mit Detailwissen überhäufen.<sup>16</sup>

### 2.1.3 Die Intention des Experimentierkastens zur Lumineszenz

Als ein an Schulen gerichteter Experimentierkasten erinnert diese Form des Experimentierkastens an die frühen Experimentierkästen von Fröhlich und Kosmos. Dieser Kasten soll es Lehrern ermöglichen, das Thema Lumineszenz auf experimenteller Ebene im Unterricht behandeln zu können. Es soll damit möglich sein, ein Thema wie Lumineszenz, welches häufig aufgrund fehlender Chemikalien im Unterricht ausgespart werden muss, durchzuführen. Viele Chemikalien, die für die Versuche im Rahmen der Lumi-

---

<sup>12</sup> Vgl. Öxler, Florian K.: Vom tragbaren Labor zum Chemiebaukasten. Zur Geschichte des Chemieexperimentierkastens unter besonderer Berücksichtigung des deutschsprachigen Raums. 2009. S. 239ff.

<sup>13</sup> Ebd. S. 248.

<sup>14</sup> Vgl. ebd. S. 248f.

<sup>15</sup> Ebd. S. 247.

<sup>16</sup> Vgl. ebd. S. 247.

neszenz eingesetzt werden, sind sehr teuer, sodass sich eine Anschaffung für Schulen häufig nicht lohnt. Dieser Kasten soll es den Schulen ermöglichen, Zugriff auf Chemikalien zu haben, die nicht in der Chemikaliensammlung der Schulen enthalten sind. Weiterhin sollen Möglichkeiten aufgezeigt werden, wie Lumineszenz-Versuche mit einfachen und günstigen Mitteln durchgeführt werden können.

Dieser Experimentierkasten ist infolgedessen als eine Auswahl an Versuchen anzusehen, die entsprechend aufbereitet sind und einer großen Gruppe zugänglich gemacht werden sollen. Die Schulen, die an diesem Kasten Interesse haben, haben somit die Möglichkeit, den Experimentierkasten zur Lumineszenz an der Philipps-Universität Marburg ohne zusätzlichen Kostenaufwand auszuleihen.

Die Zielgruppe dieses Kastens sind folglich primär Chemielehrer, die auf Basis dieses Experimentierkastens ihren Unterricht ergänzen wollen. Sie sollen insofern unterstützt werden, dass ihnen eine Auswahl an Versuchen geboten wird, die im Unterricht eingesetzt werden können. Dabei ist eine vollständige Bearbeitung des Kastens nicht erforderlich. Ein Vorteil ist auch, dass die Versuche nicht aufeinander aufbauen, sodass die freie Auswahl nicht beeinflusst wird. Neben den in Protokollen ausgearbeiteten Versuchen werden dem Lehrer Versuchsvorschriften an die Hand gegeben, die schülergerecht formuliert sind, und die Schüler im eigenständigen Experimentieren anleiten sollen. Weiterhin werden dem Lehrer Arbeitsblätter an die Hand gegeben, die das Erarbeiten der verschiedenen Themen erleichtern sollen.

Die Versuchsauswahl ist so getroffen, dass die Versuche problemlos von Schülern selbst durchgeführt werden können. Es wurde bis auf eine deutlich gekennzeichnete Ausnahme auf den Einsatz giftiger Chemikalien verzichtet, sodass bei der Verwendung des Kastens keine schwerwiegenden Gefahren auftreten. Neben den Versuchen, die mit den im Kasten beiliegenden Chemikalien durchzuführen sind, werden auch Anregungen für andere Versuche gegeben, die einen kleinen Mehraufwand mit sich bringen. Gegebenenfalls müssen einzelne „Chemikalien“ wie die Zweige von Rosskastanien oder Eschen noch organisiert werden. Da die Auswahl der Versuche so getroffen ist, dass möglichst viele Schnittpunkte zum Alltag vorhanden sind, ist es auch möglich, einzelne Versuche aus anderen chemischen Gebieten, wie beispielsweise Waschmittel, zu thematisieren. In diesem Zusammenhang kann auf optische Aufheller eingegangen werden. Auch das große Thema der Naturstoffe lässt einige Versuche im Rahmen der Lumineszenz zu.

Es wurde angestrebt, mit den in diesem Kasten enthaltenen Versuchen ein möglichst breites Feld der Lumineszenz abzudecken. Dies bedeutet, dass zwar die unter Schülern häufig schon wegen ihres hohen Alltagsbezuges bekannten Gebiete der Fluoreszenz (Schwarzlicht in der Disco) und Chemolumineszenz (Knicklichter) einbezogen wurden, aber auch ein Gebiet wie Tribolumineszenz aufgenommen wurde. Auch wenn die Vielfalt an Versuchen zur Fluoreszenz deutlich größer ist als die der anderen Lumineszenzarten, so soll doch zumindest zu jedem Teilgebiet mindestens ein Versuch möglich sein.

## 2.2 Lumineszenz

Als Lumineszenz wird das Phänomen bezeichnet, bei welchem elektromagnetische Strahlung meist im Bereich zwischen dem ultravioletten und dem infraroten Spektralbereich emittiert wird. Die Aussendung des Lichts erfolgt dabei aus elektronisch angeregten Zuständen von Stoffen unterschiedlicher Aggregatzustände. Für den Übergang des Elektrons aus dem Grundzustand<sup>17</sup> in den angeregten Zustand<sup>18</sup> muss Energie absorbiert werden, die anschließend wieder in Form von Licht abgegeben werden kann.<sup>19</sup> Nach Hillmer und Salbeck gilt es, die Lumineszenz von der Lichtstreuung und dem Cherenkov-Effekt, die auch zu den nichtthermischen Leuchterscheinungen gehören, abzugrenzen. Die zuvor genannten Effekte finden anders als die Lumineszenz simultan mit ihrer Anregung statt.<sup>20</sup>

Obwohl Lumineszenz schon früh in verschiedenen Bereichen (Glühwürmchen, Calciumsulfid, Bologneser Leuchtsteine) beobachtet wurde, begann die wissenschaftliche Forschung auf diesem Gebiet erst im 16. bis 17. Jahrhundert.<sup>21</sup> Erst 1889 wurde der Begriff „Lumineszenz“ durch Gustav Eilhardt Wiedemann geprägt, der damit die Leuchtphänomene bezeichnete, die sich ohne wesentliche Temperaturerhöhung vollziehen.<sup>22</sup>

---

<sup>17</sup> Entspricht in der Regel dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO).

<sup>18</sup> Entspricht in der Regel dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO).

<sup>19</sup> Vgl. Hillmer, Hartmut und Josef Salbeck: Materialien der Optoelektronik – Grundlagen und Anwendungen. In: Kassing, Rainer (Hrsg.): Bergmann, Schaefer. Lehrbuch der Experimentalphysik. Bd. 6. Festkörper. 2. überarbeitete Auflage. Berlin 2005. S. 708.

<sup>20</sup> Vgl. ebd. S. 708.

<sup>21</sup> Vgl. ebd. S. 710.

<sup>22</sup> Vgl. ebd. S. 711.

Die Fluoreszenz von Blauem Sandelholz (*Lignum nephriticum*) in wässriger Lösung wurde erstmals von Nicolas Monardes (1575) und Athansius Kircher (1646) nachgewiesen. Vincenci Casciarola (1603) gilt als erster Hersteller der Bologneser Leuchtsteine, die als Produkt auf dem Weg zur erwünschten, aber nicht geglückten Herstellung von Gold hervorkamen. Im Jahr 1669 glückte dem Alchimisten Henning Brand (ca. 1630-1710) die Isolierung von weißem Phosphor, der im Dunkeln leuchtet. Diesen Versuch führte er durch, um den „Stein der Weisen“ zu finden.<sup>23</sup>

Die elektronische Anregung zur Lumineszenz kann über verschiedene Wege erfolgen, nach denen folglich auch die Art der Lumineszenz bezeichnet wird. In Tabelle 2-1 sind unterschiedliche Lumineszenzarten und die dazugehörigen Arten der Anregung aufgelistet.

**Tabelle 2-1: Lumineszenzarten und ihre Anregungsenergien.**<sup>24</sup>

<b>Lumineszenzart</b>	<b>hervorgerufen durch</b>
Photolumineszenz	Absorption von Licht (Photonen)
Kathodolumineszenz	Kathodenstrahlen (Elektronenstrahlen)
Radio(Röntgen)-lumineszenz	Ionisierende Strahlung (Röntgenstrahlen, $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ )
Chemolumineszenz <sup>25</sup>	Chemische Reaktionen (z.B. Oxidationen)
Biolumineszenz	Biochemische Prozesse
Tribolumineszenz	Mechanische Kräfte (Reibung, Elektrostatik)
Sonolumineszenz	Ultraschall
Elektrolumineszenz	Elektrisches Feld
Thermolumineszenz	Erhitzen nach vorausgehender Energiespeicherung (z.B. durch ionisierende Strahlung)

<sup>23</sup> Vgl. Hillmer, Hartmut und Josef Salbeck: Materialien der Optoelektronik – Grundlagen und Anwendungen. 2005. S. 710.

<sup>24</sup> Ebd. S. 712.

<sup>25</sup> Auch Chemilumineszenz, da die Begriffe synonym verwendet werden können. In der vorliegenden Arbeit wird hier und auch im Folgenden der Begriff Chemolumineszenz verwendet.

### 2.2.1 Photolumineszenz

Die Photolumineszenz beschreibt den Teilbereich der Lumineszenzreaktionen, bei dem eine Anregung der Elektronen in einen energetisch höher liegenden Zustand aus der Absorption von Photonen resultiert.<sup>26</sup> Um jedoch ein Elektron auf ein höheres Niveau anzuheben, sind einige Elektronenvolt erforderlich. Da 1 eV etwa einer Wellenlänge von 12,5 nm entspricht, ist ersichtlich, dass eine effektvolle Anregung erst bei niedrigeren Wellenlängen – insbesondere im Bereich des sichtbaren und ultravioletten Lichts des Spektrums – stattfinden kann. Die Wellenlänge des langwelligeren roten Lichts liegt bei 714 nm, die des etwas kurzwelligeren blauen Lichts bei 476 nm und die des ultravioletten Lichts bei 200 nm.<sup>27</sup> Eine zu geringe Energie führt zu keiner Anhebung eines Elektrons in einen höheren Zustand, während beispielsweise eine sehr hohe Energiezufuhr zu einem Zerfall des bestrahlten Moleküls führen kann. Bei dem zuletzt genannten Prozess handelt es sich um die Photodissoziation, die zu den wichtigsten photochemischen Prozessen gezählt wird,<sup>28</sup> hier jedoch keine weitere Beachtung erhalten soll.

In Tabelle 2-2 ist eine Zuordnung des jeweiligen Strahlungsbereichs zu den entsprechenden Wellenlängen, Frequenzen und Energien dargestellt.

---

<sup>26</sup> Vgl. Hillmer, Hartmut und Josef Salbeck: Materialien der Optoelektronik – Grundlagen und Anwendungen. 2005. S. 712.

<sup>27</sup> Vgl. Atkins, Peter W.: Physikalische Chemie. Übersetzt und ergänzt von A. Höpfner. 2. korrigierter Nachdruck der 1. Aufl. Weinheim 1990. S. 476.

<sup>28</sup> Vgl. ebd. S. 476.

Tabelle 2-2: Spektrum der elektromagnetischen Strahlung mit Angabe von Wellenlänge, Frequenz und Energie.<sup>29</sup>

Bereich	Wellenlänge $\lambda$ in nm	Frequenz $\nu$ in $10^{14}$ Hz	Energie E in eV
Rundfunkwellen	$> 10^6$	$< 3 \cdot 10^{-5}$	$< 10^{-5}$
Mikrowellenstrahlung	$10^6$ -1000	$3 \cdot 10^{-5}$ -0,03	$10^{-5}$ -0,01
Infrarotstrahlung	1000-700	0,03-4,3	0,01-2
Sichtbares Spektrum	700-400	4,3-7,5	2-3
rot	780-622	3,84-4,82	1,76
orange	622-597	4,82-5,03	
gelb	597-577	5,03-5,2	2,18
grün	577-492	5,2-6,1	
blau	492-455	6,1-6,59	2,59
violett	455-390	6,59-7,69	
Ultraviolettstrahlung	400-1	$7,5$ - $3 \cdot 10^3$	$3$ - $10^3$
Röntgenstrahlung	1-0,01	$3 \cdot 10^3$ - $3 \cdot 10^5$	$10^3$ - $10^5$
Gammastrahlung	$< 0,01$	$> 3 \cdot 10^5$	$> 10^5$

Ob ein Molekül im sichtbaren oder im ultravioletten Bereich absorbiert, hängt ganz von seinem Aufbau ab. Je nachdem, ob ein Molekül sogenannte Chromophore (gr. Farbträger) enthält, kann eine Absorption von Photonen im energieschwächeren Bereich stattfinden. Solche Chromophore können einfache Carbonylgruppen sein oder auch aus einer Reihe von konjugierten Doppelbindungen bestehen. Auch die d-Elektronen, die in den Übergangsmetallkomplexen für Farbigkeit sorgen, gelten als Chromophore.<sup>30</sup> Die Wirksamkeit dieser Farbträger liegt in den verschiedenen Übergängen, die durch sie ermöglicht werden. In Carbonylgruppen befinden sich am Carbonylsauerstoffatom zwei freie Elektronenpaare, die für die Anregung genutzt werden können, indem ein Elektron aus einem dieser freien Elektronenpaare in ein antibindendes  $\pi^*$ -Orbital verschoben

<sup>29</sup> Nach Sengpiel, Eberhardt: Radiowellen und Lichtwellen im Vakuum. URL: <http://www.sengpielaudio.com/Rechner-wellenlaenge.htm> (letzter Zugriff am 27.02.2011) und Atkins, Peter W.: Physikalische Chemie. Weinheim 1990. S. 476.

<sup>30</sup> Vgl. Atkins, Peter W.: Physikalische Chemie. 1990. S. 479f.

wird. In diesem Fall liegt ein ( $\pi^*$ , n)-Übergang vor, da aus einem nichtbindenden Orbital ein Elektron in ein antibindendes angehoben wurde.<sup>31</sup> Ebenso ist ein ( $\pi^*$ ,  $\pi$ )-Übergang möglich, wenn der Chromophor aus einer konjugierten Doppelbindung besteht. Dann wird ein bindendes  $\pi$ -Elektron in ein antibindendes  $\pi^*$ -Orbital transferiert. Die aufzuwendende Energie liegt bei einer nicht konjugierten Doppelbindung bei etwa 7 eV und eine Absorption erfolgt erst im ultravioletten Bereich.<sup>32</sup>

Bei der Anregung von Elektronen kommt es zu einer veränderten Elektronenverteilung, welche wiederum einen Einfluss auf zwischen Atomkernen wirkende Kräfte hat. Veranlasst durch eine Elektronenanregung erfolgt dadurch eine Schwingung im Molekül. Bei der Betrachtung der Schwingungsstruktur kann im flüssigen und festen Aggregatzustand der Moleküle nur eine breite Bande erkannt werden, während es möglich ist, bei Molekülen in der Gasphase eine aufgelöste Struktur zu erhalten.<sup>33</sup>

Das Zustandekommen dieser Schwingungsstrukturen kann mithilfe des Franck-Condon-Prinzips verdeutlicht werden. Dieses Prinzip liegt in der großen Massendifferenz zwischen Atomkern und Elektronen begründet. Da der Großteil der Masse am Kern lokalisiert ist, ist eine Verlagerung von Elektronen, was die Masse betrifft, unwesentlich. Somit ereignet sich *„ein elektronischer Übergang schneller, als die Kerne darauf reagieren können“*<sup>34</sup>. Durch die erfolgte Verlagerung von Elektronendichte kommt es zu einer Änderung der wirkenden Kräfte, die wiederum ein Schwingen bewirkt.<sup>35</sup>

Die Tatsache, dass die schweren Kerne sehr viel träger sind als die sich schnell bewegenden Elektronen, führt zu einer Vereinfachung der Schrödinger-Gleichung von Molekülen oder -Ionen, die mehrere Teilchen enthalten. Diese Vereinfachung ist unter dem Namen Born-Oppenheimer-Näherung bekannt und setzt voraus, dass die Kerne als stationär aufgefasst werden können. Mithilfe dieser Näherung kann der Abstand zwischen zwei Kernen bestimmt werden, sodass eine definierte Bindungslänge angegeben werden kann.<sup>36</sup> Die Born-Oppenheimer-Näherung ist im Folgenden auch die Voraussetzung für die Darstellung von Potenzialkurven, die erhalten wird, sobald die Energie eines „einzelnen  $\sigma$ -Elektron[s] für verschiedene Kernabstände R berechnet [wird]“<sup>37</sup>.

<sup>31</sup> Vgl. Atkins, Peter W.: Physikalische Chemie. 1990. S. 481.

<sup>32</sup> Vgl. ebd. S. 481.

<sup>33</sup> Vgl. ebd. S. 476.

<sup>34</sup> Ebd. S. 481.

<sup>35</sup> Vgl. ebd. S. 481f.

<sup>36</sup> Vgl. ebd. S. 384.

<sup>37</sup> Ebd. S. 387.

Bei der Darstellung der Potenzialkurve wird auf der Ordinate (y-Achse) die Energie aufgetragen, während die Abszisse (x-Achse) den Abstand der Kerne zueinander – also die Bindungslänge – angibt. Das Minimum der Kurve stellt den Kernabstand  $R$  im Gleichgewicht dar. Bei weiterer Entfernung der Kerne zueinander ist ein Ansteigen der Energie zu beobachten, da sich das Überlappungsintegral vermindert. Auch bei einer weiteren Annäherung der beiden Kerne ist ein deutlicher Energieanstieg zu verzeichnen, was mit der steigenden elektrostatischen Abstoßung der Kerne zusammenhängt.<sup>38</sup> Es muss jedoch auch bedacht werden, dass durch eine Näherung zweier Atomkerne die Elektronenhüllen miteinander in Wechselwirkung treten. Diese müssen deformiert werden, um dem Pauli-Verbot gerecht zu werden, welches besagt, dass ein Orbital höchstens mit zwei Elektronen besetzt werden kann und dass diese, sofern sie ein Orbital gemeinsam besetzen, antiparallelen Spin haben müssen.<sup>39</sup> Dieser Vorgang der Verschiebung der Elektronenhülle bedarf eines großen energetischen Aufwands.

Der angeregte Zustand ist in der Regel im Diagramm etwas weiter nach rechts verschoben als der Grundzustand. Dies hängt damit zusammen, dass die Anregung in ein nicht-bindendes oder antibindendes Orbital erfolgt und in diesem eine schwächere Bindung vorliegt als im bindenden Orbital. Die Schwächung der Bindung führt dann zu einem größeren Kernabstand zwischen den beiden Kernen und damit zu einer längeren Bindung. Beim Rückfall in den Grundzustand wird wieder das bindende Orbital besetzt und es resultiert eine stärkere Bindung, die sich in einer kürzeren Bindungslänge zeigt.

Innerhalb der Potenzialkurve werden die verschiedenen Schwingungsniveaus eines bestimmten energetischen Zustandes eingezeichnet. Dabei verringert sich im anharmonischen Oszillator der Abstand der einzelnen Schwingungsniveaus, je höher das Schwingungsniveau liegt. Beim harmonischen Oszillator bleiben die Abstände jedoch gleich.

Nach dem zuvor erwähnten Franck-Condon-Prinzip findet eine Anregung von Elektronen bei gleichbleibendem Kernabstand statt. Dies führt dazu, dass das Elektron vom untersten Schwingungszustand des Grundzustandes vertikal angehoben wird und in einen höheren Schwingungszustand eines angeregten Zustandes transferiert wird. Dieser Übergang wird auch als vertikaler Übergang bezeichnet. Anregungen in niedrigere Schwingungsniveaus sind auch möglich, jedoch weniger effektiv, da die Aufenthalts-

---

<sup>38</sup> Vgl. Atkins, Peter W.: Physikalische Chemie. 1990. S. 387.

<sup>39</sup> Vgl. ebd. S. 367.

wahrscheinlichkeit der Elektronen am Rand des Morse-Potenzials größer ist als in der Mitte.<sup>40</sup>

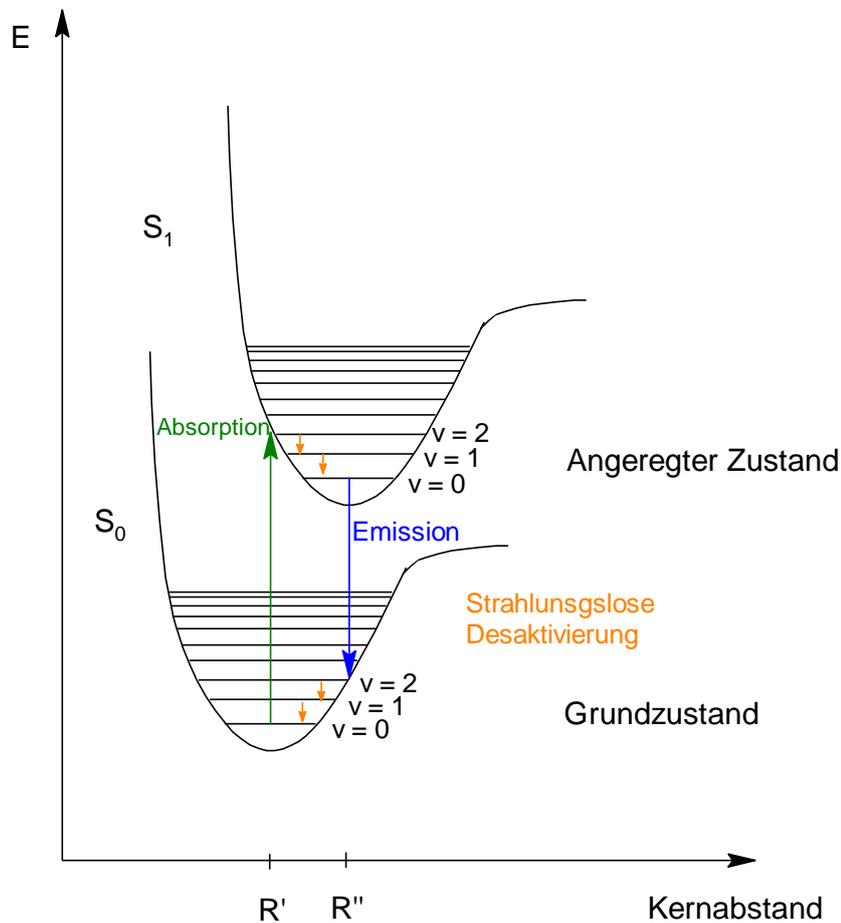


Abbildung 2-1: Elektronenanregung und Desaktivierung.<sup>41</sup>

Nachdem ein Molekül oder Atom Energie – z.B. in Form von Photonen – absorbiert hat und als Folge ein Elektron in einen angeregten Zustand gehoben wurde, fällt das Elektron wieder auf das Grundniveau zurück und gibt die zuvor aufgenommene Energie wieder an die Umgebung ab. Die Abgabe von Energie kann dabei auf unterschiedliche Weise erfolgen. Zum einen kann es zu einer Abgabe der Energie in Form von Wärme kommen, indem eine einfache Schwingungsrelaxation stattfindet. Zum anderen kann die abgegebene Energie auch für die Aktivierung bestimmter chemischer Reaktionen genutzt werden, was in der Photochemie der Fall ist. Eine weitere Möglichkeit, mit der sich vorwiegend in dieser Arbeit beschäftigt wird, ist jedoch die Abgabe von Energie in

<sup>40</sup> Vgl. Atkins, Peter W.: Physikalische Chemie. 1990. S. 482.

<sup>41</sup> Eigene Darstellung nach Atkins, Peter W.: Physikalische Chemie. 1990. S. 484.

Form von Photonen. Zentral sind bei dieser Form der Energieabgabe die Fluoreszenz und die Phosphoreszenz, die im Folgenden näher betrachtet werden sollen.<sup>42</sup>

### 2.2.1.1 Fluoreszenz

Die Bezeichnung Fluoreszenz ist abgeleitet vom Fluorit (Flussspat), der zwar im reinen Zustand nicht fluoreszieren kann, aber früher in verunreinigter Form zur Untersuchung des Phänomens der Fluoreszenz genutzt wurde. Erste Forschungen wurden damit Anfang des 19. Jahrhunderts von Brewster (1833) und Herschel (1845) betrieben.<sup>43</sup>

Einen zentralen Unterschied zwischen Fluoreszenz und Lichtstreuung entdeckte zuerst Georg Gabriel Stokes. Er fand heraus, dass bei einer Lichtstreuung das Licht, welches eingestrahlt wird, die gleiche Wellenlänge besitzt, wie das gestreute Licht. Im Gegensatz dazu findet bei der Fluoreszenz eine Änderung der Wellenlänge, die absorbiert wurde, in den langwelligeren Bereich statt. Dieses Postulat, das besagt, dass das absorbierte Licht kurzwelliger ist als das emittierte, wird als „Stokes'sche Regel“ bezeichnet.<sup>44</sup>

Die Stokes'sche Regel kann mithilfe des zuvor erwähnten Franck-Condon-Prinzips veranschaulicht werden. Durch die vertikale Anregung findet eine Verschiebung in ein höheres Schwingungsniveau des angeregten Zustandes statt. Aus diesem höheren Schwingungszustand kann das Elektron jedoch nicht sofort in den Grundzustand zurückfallen. Es muss zunächst strahlungslos über Schwingungsrelaxation in das niedrigste Schwingungsniveau des angeregten Zustandes übergehen. Erst aus diesem Zustand kann eine Emission von Licht stattfinden. Da auch hier ein vertikaler Übergang von angeregtem Zustand in den Grundzustand erfolgt, ist die emittierte Strahlung von geringerer Energie als die absorbierte (vgl. Abbildung 2-1).<sup>45</sup>

Dass die absorbierte Strahlung energiereicher als die emittierte ist, lässt sich auch deutlich in einer Gegenüberstellung von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum zeigen. Die Fluoreszenz ist zu der Strahlung mit der längeren Wellenlänge hin verschoben und ist

---

<sup>42</sup> Vgl. Atkins, Peter W.: Physikalische Chemie. 1990. S. 484.

<sup>43</sup> Vgl. Förster, Theodor: Fluoreszenz organischer Verbindungen. Mit 81 Abbildungen. Göttingen 1951. S. 18f.

<sup>44</sup> Vgl. Hillmer, Hartmut und Josef Salbeck: Materialien der Optoelektronik – Grundlagen und Anwendungen. 2005. S. 711.

<sup>45</sup> Vgl. ebd. S. 718.

zudem weniger intensiv. Der Vergleich zeigt auch, dass das Fluoreszenzspektrum starke Ähnlichkeit zum Spiegelbild des Absorptionsspektrums aufweist.<sup>46</sup>

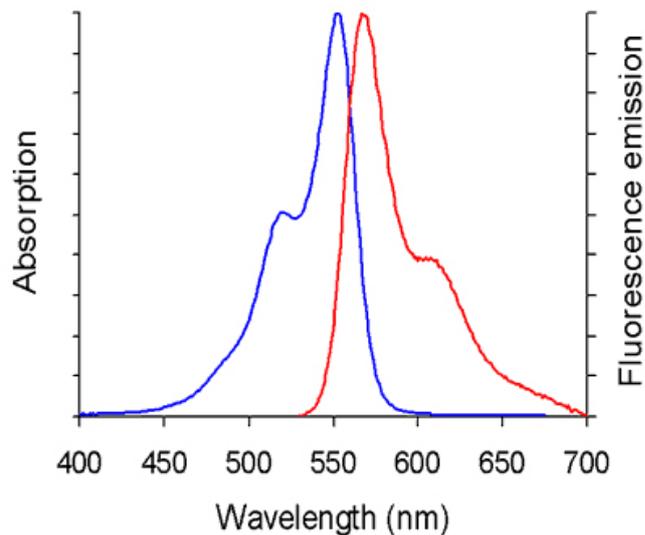


Abbildung 2-2: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum.<sup>47</sup>

Das Prinzip der Stokes'schen Regel ist auch im Alltag gut zu beobachten. Die Absorption findet bei Fluoreszenz im ultravioletten Bereich des Spektrums statt, während die Emission im Bereich des sichtbaren Lichts erfolgt.<sup>48</sup> Dieses Prinzip liegt den optischen Aufhellern in Waschmitteln zugrunde (vgl. S. 20).

Die Elektronenübergänge im Rahmen der Fluoreszenz finden in der Regel zwischen zwei Singulettzuständen statt. Die Anregung erfolgt dabei aus dem Singulett-Grundzustand  $S_0$  in den angeregten Singulettzustand  $S_n$ . Aus den höher angeregten Zuständen  $S_n$  erfolgt ein strahlungsloser Übergang in den  $S_1$ -Zustand, von welchem dann die Fluoreszenz stattfinden kann. Die Beobachtung, dass die Emission von Licht erst vom  $S_1$ -Zustand aus erfolgt wird auch als Kasha-Regel bezeichnet.<sup>49</sup>

Eine Ausnahme stellt der molekulare Sauerstoff dar, da dieser in seinem Grundzustand in einem Triplettzustand vorliegt, was auf die Tatsache zurückzuführen ist, dass Di-

<sup>46</sup> Vgl. Atkins, Peter W. und Julio de Paula: Kurzlehrbuch Physikalische Chemie. Übersetzt von Ralf Ludwig und Andreas Appelhagen. 4., vollständig überarbeitete Auflage. Weinheim 2008. S. 923.

<sup>47</sup> Life Technologies: Invitrogen. 2011. URL: <http://products.invitrogen.com/ivgn/product/A32756> (letzter Zugriff am 22.04.2011).

<sup>48</sup> Vgl. Atkins, Peter W.: Physikalische Chemie. 1990. S. 484.

<sup>49</sup> Vgl. Hillmer, Hartmut und Josef Salbeck: Materialien der Optoelektronik – Grundlagen und Anwendungen. 2005. S. 719.

sauerstoff zwei ungepaarte Elektronen in den  $\pi$ -Orbitalen trägt.<sup>50</sup> Auf die Besonderheit des Sauerstoffs wird an späterer Stelle noch Bezug genommen. Ebenso sollen die angeregten Tripletzustände erst im Rahmen der Phosphoreszenz Erwähnung finden.

### Fluoreszenzlöschung

Stokes war auch derjenige, der herausfand, dass die Fluoreszenzintensität bei einer Erhöhung der Konzentration des fluoreszierenden Stoffes abnimmt. Diese Erscheinung wird auch als Konzentrationslöschung bezeichnet. Neben der Konzentrationslöschung konnte er auch schon einige Beobachtungen zur Fremdlöschung beispielsweise in Chininsulfatlösung mit Salzsäure anstellen.<sup>51</sup> Ebenfalls zur Fremdlöschung ist die Lösungsmittellöschung zu rechnen bei der eine Löschung in einem inerten Lösungsmittel stattfindet.<sup>52</sup> Diese verschiedenen Löschmöglichkeiten werden über verschiedene Löschmechanismen bewirkt, die wiederum von unterschiedlichen Einflüssen, wie beispielsweise Temperatur oder Viskosität des Lösungsmittels, abhängen.<sup>53</sup> Es wird dahingehend auch unterschieden zwischen einem äußeren und einem inneren Löschmechanismus, wobei der äußere Mechanismus die äußeren Bedingungen wie Temperaturabhängigkeit und Veränderung der Abklingdauer umreißt und sich der innere Mechanismus mit dem innermolekularen Vorgang selbst auseinandersetzt.<sup>54</sup>

Es können prinzipiell zwei verschiedene Löschtypen voneinander unterschieden werden, die dem äußeren Mechanismus zuzuordnen sind. Bei einer **statischen Löschung** handelt es sich um eine Löschung, die darauf beruht, dass Löschmoleküle einen Teil der fluoreszierenden Moleküle fluoreszenzunfähig machen. Durch die Unfähigkeit zu fluoreszieren beträgt die sich daraus ergebende Fluoreszenzausbeute Null. Im Mittel ergibt sich mit den noch fluoreszenzfähigen Molekülen eine insgesamt geringere Fluoreszenzausbeute als im ungelöschten Zustand. Die Löschung wird durch die Assoziation von fluoreszenzfähigen Molekülen mit Löschmolekülen verursacht. Im Gegensatz dazu handelt es sich bei der **dynamischen Löschung** um einen Vorgang, bei dem keine Vereinigung zwischen den verschiedenen Molekülen stattfindet. Vielmehr findet eine Übertragung von Anregungsenergie statt. Anstatt die Anregungsenergie infolge einer Licht-

---

<sup>50</sup> Brandl, Herbert: Trickkiste Chemie. Köln 2006. S. 10f.

<sup>51</sup> Vgl. Förster, Theodor: Fluoreszenz organischer Verbindungen. 1951. S. 19.

<sup>52</sup> Vgl. ebd. S. 182.

<sup>53</sup> Vgl. ebd. S. 196ff.

<sup>54</sup> Vgl. ebd. S. 199ff.

emission zu verlieren, kann auch ein Entzug der Anregungsenergie durch die Löschmoleküle erfolgen. Es laufen folglich beide Reaktionen nebeneinander ab – zum einen die Emission von Licht und zum anderen der Löschvorgang.<sup>55</sup>

Im Gegensatz zur Lösungsmittellöschung beruht die Konzentrationslöschung auf einer teilweisen Absorption des einfallenden Lichts, was sich mindernd auf die Fluoreszenzausbeute auswirkt. Mit der Konzentrationslöschung ist zu erklären, dass reine flüssige Stoffe oftmals nicht fluoreszieren, in Lösung aber dennoch dazu befähigt sind. Auch bei der Konzentrationslöschung existieren verschiedene Typen, die aber die Zahl der Lösungsmittellöschung weitaus übersteigen, sodass hier eine ausführliche Nennung der einzelnen Typen nicht erfolgt. Die Löschung der Typen hängt im Allgemeinen von den Faktoren Temperatur, Lösungsmittelzähigkeit, Änderung der Fluoreszenzdauer, Änderung des Absorptions- und Fluoreszenzspektrums u.a. ab. Das Verhalten gegenüber diesen Faktoren differiert zwischen verschiedenen fluoreszenzfähigen Molekülen stark.<sup>56</sup> Dennoch bleibt allen Typen gemeinsam, dass die Löschung vermutlich mit der Assoziation zweier Moleküle zusammenhängt. Die weitere Theorie besagt, dass einzelne Moleküle in der Lage sind, zu fluoreszieren, Doppelmoleküle hingegen nicht. Der Grund für die Fluoreszenzunfähigkeit liegt wohl in einer vermehrten Desaktivierung der angeregten Doppelmoleküle über strahlungslose Prozesse. Über die Art der Vernichtung der Anregungsenergie gibt es zahlreiche Theorien, die auf der Wechselwirkung angeregter und nichtangeregter Moleküle basieren.<sup>57</sup>

### **Anwendungsgebiete der Fluoreszenz**

Fluoreszenz ist im Alltag in vielen Bereichen anzutreffen. Angefangen bei fluoreszierender Schminke und Nagellack über Textmarker bis hin zum Aufspüren von Verbrechen. Mit der Fluoreszenz scheinen viele Vorteile verknüpft zu sein, die häufig als ganz selbstverständlich hingenommen werden, wie beispielsweise die wunderbar weiße Wäsche, die fast sauberer als weiß aussieht. Im Folgenden sollen einige dieser Anwendungsgebiete näher vorgestellt werden.

---

<sup>55</sup> Vgl. Förster, Theodor: Fluoreszenz organischer Verbindungen. 1951. S. 199ff.

<sup>56</sup> Vgl. ebd. S. 244.

<sup>57</sup> Vgl. ebd. S. 252f.

### Markierfunktion

Ein sehr bekanntes Beispiel ist der Textmarker, der sich in vielen Federmäppchen findet. Es gibt ihn in fast allen Farben und jede dieser Farben scheint hell zu leuchten. Diese Stifte müssen so konzipiert sein, dass sie zum Anstreichen von Textpassagen geeignet sind. Das bedeutet, dass die angestrichene Textstelle nicht durch den Stift unkenntlich gemacht werden darf, sondern lediglich hervorgehoben wird.

Eine ähnliche Funktion haben die als UV-Schminke bekannten Körpermalfarben bzw. Nagellacke. Diese werden auch dazu eingesetzt, die Aufmerksamkeit des Betrachters zu gewinnen. Ein Einsatzgebiet ist häufig in Discos oder aber auch im Theater.



Abbildung 2-3: Mit UV-Schminke bemaltes Gesicht.<sup>58</sup>

Einen besonderen Effekt haben vor allem in Discos leuchtende Getränke. Das chininhaltige Tonic Water sieht beispielsweise bei Tageslicht farblos aus, im UV-Licht leuchtet es dagegen blau.<sup>59</sup>

### Kontrollfunktion

In der Kriminalistik können häufig Spuren mithilfe fluoreszierender Pulver kenntlich gemacht werden, die im Tageslicht nicht zu erkennen wären. Auch Fälschungen kann durch die Anwendung von fluoreszierenden Farben entgegengewirkt werden. Während das Original unter der UV-Lampe fluoresziert, ist bei der Fälschung aus nicht fluoreszenzfähigen Farben, wie sie in Farbkopierern vorkommen, unter UV-Licht nichts zu

<sup>58</sup> <http://www.flickr.com/photos/wolfgangs/3631186713/> (letzter Zugriff am 29.03.2011).

<sup>59</sup> Vgl. Mateus, Alfredo Luis: Spaß mit Chemie. Einfache Versuche für Schule und Freizeit. Köln 2007. S. 63f.

erkennen. Dieses Prinzip wird vor allem bei Geldscheinen angewandt. Geldscheinprüfer sind ebenfalls mit einer UV-Röhre ausgestattet, sodass ein Betrug bei Betrachtung unter der Lampe sofort auffallen würde.<sup>60</sup>

Auf manchen Partys werden fluoreszierende Stempelfarben verwendet, um die Besucher, die bereits Eintritt bezahlt haben, zu kennzeichnen. Unter dem UV-Licht fällt dann auf, wer keinen Stempel mit fluoreszenzfähigen Farben hat.<sup>61</sup>

### **Optische Aufheller**

In Waschmitteln sind häufig sogenannte optische Aufheller enthalten, die für das weiß der Wäsche sorgen sollen. Unter diesen optischen Aufhellern werden Stoffe verstanden, die nach Absorption von UV-Licht blaues Licht emittieren. Diese Eigenart kommt auch besonders in der Disco bei UV-Licht zur Geltung, denn dort scheint alles, was im Tageslicht weiß ist, blau zu leuchten – weiße T-Shirts, Zähne, weiße Fusseln auf schwarzem Stoff, etc. Dies liegt jedoch nicht ausschließlich am Material des weißen Stoffes. Ursache ist in der Regel der Kontakt mit einem optischen Aufheller, wie er beispielsweise in Vollwaschmitteln enthalten ist. Die Wirkung beruht auf einer einfachen optischen Täuschung, indem beispielsweise dem Kleidungsstück der Anteil, den es nicht mehr zu emittieren imstande ist, zurückgegeben wird. Vergilbte Wäschestücke erscheinen statt des erwünschten Weiß‘ leicht gelblich. Baumwolle und andere natürliche Fasern erscheinen von Natur aus nicht weiß, sondern eher beige bis gelb. Damit auch diese Fasern in strahlendem Weiß erscheinen, müssen sie lediglich mit optischen Aufhellern behandelt werden. Der Effekt, der in der Disco so offensichtlich erscheint, ist auch im Tageslicht zu erkennen, denn auch dort wirkt die Wäsche heller, da ein entscheidender Teil des Sonnenlichts aus UV-Licht besteht und somit auch eine Anregung der optischen Aufheller stattfinden kann und folglich eine blaue Emission erfolgt. Das bedeutet weiterhin, dass insgesamt mehr Licht emittiert wird und das Kleidungsstück somit auch heller erscheint.<sup>62</sup>

Den Effekt der optischen Aufhellung konnte erstmals P. Kraus feststellen, indem er aesculinhaltige Extrakte der Rosskastanie nutzte, um damit Wolle und Flachs zu behandeln. Aesculin gehört auch zu den Fluoreszenzfarbstoffen, die im UV-Bereich absorbie-

---

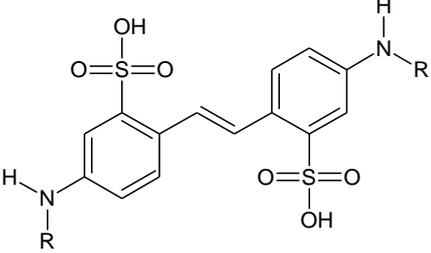
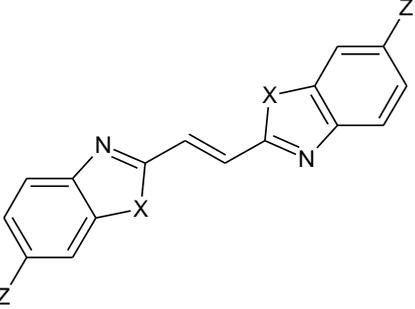
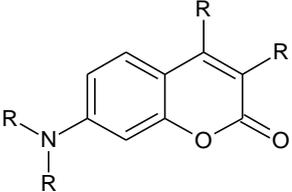
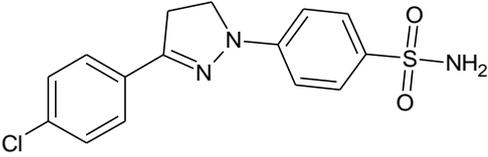
<sup>60</sup> Vgl. Mateus, Alfredo Luis: Spaß mit Chemie. Einfache Versuche für Schule und Freizeit. 2007. S. 66f.

<sup>61</sup> Vgl. ebd. S. 67.

<sup>62</sup> Vgl. ebd. S. 64f.

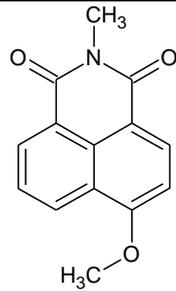
ren und daraufhin Licht mit einer Wellenlänge zwischen 400 und 500 nm emittieren. Daraus ergibt sich die Aussendung von blauem Licht. Zu den heute hergestellten optischen Aufhellern können circa 400 verschiedene Verbindungen gezählt werden, die sich in sechs Gruppen einordnen lassen.<sup>63</sup>

Tabelle 2-3: Die sechs Gruppen der optischen Aufheller.<sup>64</sup>

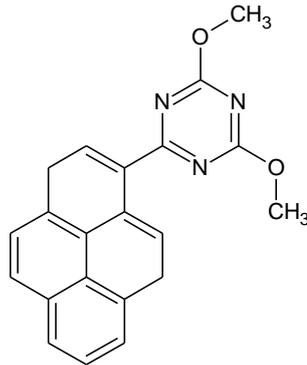
Gruppe	Vertreter	Eigenschaften
1) Stilbenderivate		Machen 80 % aller hergestellten optischen Aufheller aus, sie werden durch Sulfonsäurereste wasserlöslich gemacht
2) Ethylenderivate		Vergleichbar mit den Stilbenderivaten, aber nicht wasserlöslich
3) Coumarinderivate		Erste optische Aufheller, die sich vom Aesculin ableiten; sie werden heute nicht mehr eingesetzt
4) 1,3-Diphenyl-2-pyrazoline		Dienen der optischen Aufhellung von Proteinfasern und Zelluloseacetat sowie Polyamiden

<sup>63</sup> Vgl. Weiß, Dieter: Optische Aufheller. URL: <http://www.chemie.uni-jena.de/institute/oc/weiss/aufheller.htm> (letzter Zugriff am 29.03.2011).

<sup>64</sup> Eigene Darstellung nach Weiß, Dieter: Optische Aufheller. URL: <http://www.chemie.uni-jena.de/institute/oc/weiss/aufheller.htm> (letzter Zugriff am 29.03.2011).

**5) Naphthalimide**

Stabil, für alle Materialien gut einsetzbar

**6 Verbindungen aus kondensierten Aromaten mit Heteroaromat**

Der Effekt der optischen Aufhellung wird jedoch nicht nur bei der Wäsche angewandt, er findet auch bei Papier – speziell Briefmarken – Anwendung. Briefmarken sind mit fluoreszenzfähigen Farben versehen, damit bei der Post eine Sortierung zwischen frankierten und unfrankierten Briefen stattfinden kann. Es habe sich jedoch in Bezug auf die Briefmarken herausgestellt, dass die Vorstellungen eines optischen Aufhellers weltweit stark differieren. So ist in Europa ein blauviolette Leuchten zu beobachten, wenn mit einer UV-Lampe bestrahlt wird. In Amerika hingegen wird eine gelbe Fluoreszenz hervorgerufen. Nach Blume hänge dies mit der unterschiedlichen Vorstellung von ‚besonders sauber‘ zusammen. Für die Amerikaner erscheine eine gelbe Fluoreszenz reiner als eine blauviolette.<sup>65</sup>

<sup>65</sup> Vgl. Wiechoczek, Dagmar: Zur Wirkung optischer Aufheller. 30. Oktober 2008. In: Prof. Blumes Bildungsserver für Chemie. URL: [http://www.chemieunterricht.de/dc2/papier/dc2pt\\_9.htm](http://www.chemieunterricht.de/dc2/papier/dc2pt_9.htm) (letzter Zugriff am 29.03.2011).

### 2.2.1.2 Phosphoreszenz

Die Phosphoreszenz unterscheidet sich auf der Ebene des zu Beobachtenden vor allem in der Dauer des Nachleuchtens von der Fluoreszenz. Während das Leuchten der Fluoreszenz bereits nach Ausschalten der Energiequelle erlischt,<sup>66</sup> ist das Leuchten der Phosphoreszenz von längerer Dauer. Sogar nach Ausschalten der Energiequelle ist noch ein Nachleuchten wahrzunehmen.<sup>67</sup> Das Phänomen der Phosphoreszenz ist in der Regel nur bei Festkörpern festzustellen, da bei diesen ein Übergang zwischen Singulett- und Triplettzustand leichter stattfinden kann (siehe dazu auch Spin-Bahn-Kopplung, S. 24).<sup>68</sup>

Bevor die deaktivierenden Übergänge der Phosphoreszenz vorgestellt werden, werden im Folgenden zunächst einige physikalisch-chemische Grundlagen erläutert.

#### Singulett- und Triplettzustände

Das Auftreten von Singulett- und Triplettzuständen geht auf das Pauli-Prinzip<sup>69</sup> und dessen Spezialfall das Pauli-Verbot<sup>70</sup> zurück. Durch das Pauli-Verbot gibt es nur eine Möglichkeit, ein Orbital mit zwei Elektronen zu besetzen; diese müssen antiparallelen Spin aufweisen. Ein solcher Zustand wird als Singulettzustand bezeichnet. Dies hängt damit zusammen, dass alle Elektronen gepaart vorliegen und der Gesamtspin (S) den Wert Null annimmt. Die Spin-Multiplizität gibt an, ob ein Singulett-, Dublett-, Triplett- oder Quartettzustand vorliegt. Nach der Formel für die Spin-Multiplizität<sup>71</sup>

$$2 \cdot S + 1 \qquad (2-1)$$

folgt ein Singulettzustand, da

---

<sup>66</sup> Auch bei der Fluoreszenz ist eine Nachleuchtdauer nachweisbar. Diese ist jedoch mit bloßem Auge nicht zu erkennen, da sie sich auf eine sehr kurze Dauer von weniger als  $10^{-4}$  Sekunden beschränkt. Die Nachleuchtdauer der Phosphoreszenz ist demnach höher als  $10^{-4}$  Sekunden. Vgl. dazu Förster, Theodor: Fluoreszenz organischer Verbindungen. Mit 81 Abbildungen. Göttingen 1951. S. 11f.

<sup>67</sup> Vgl. Förster, Theodor: Fluoreszenz organischer Verbindungen. 1951. S. 11.

<sup>68</sup> Vgl. ebd. S. 261.

<sup>69</sup> Das Pauli-Prinzip fordert die Änderung des Vorzeichens der Wellenfunktion bei der Änderung der Bezeichnung von zwei Elektronen (vgl. Atkins, Peter W.: Physikalische Chemie. Weinheim 1990. S. 367).

<sup>70</sup> Das Pauli-Verbot besagt, dass ein Orbital höchstens mit zwei Elektronen besetzt werden kann und dass diese, sofern sie ein Orbital gemeinsam besetzen, antiparallelen Spin haben müssen (vgl. Atkins, Peter W.: Physikalische Chemie. Weinheim 1990. S. 367).

<sup>71</sup> Vgl. Atkins, Peter W.: Physikalische Chemie. 1990. S. 377.

$$2 \cdot (+\frac{1}{2} - \frac{1}{2}) + 1 = 1 \text{ (Singulett)}. \quad (2-2)$$

Bei dem Vorhandensein von ungepaarten Elektronen muss der Gesamtspin mithilfe der einzelnen Spin-Quantenzahlen der ungepaarten Elektronen berechnet werden. Die Spin-Quantenzahl kann entweder den Wert  $s = +\frac{1}{2}$  oder  $s = -\frac{1}{2}$  annehmen. Daraus ergibt sich für ein Molekül mit zwei ungepaarten Elektronen (beispielsweise Sauerstoff) eine Gesamtspin-Quantenzahl von

$$S = |\frac{1}{2} + \frac{1}{2}|, |\frac{1}{2} + \frac{1}{2} - 1|, \dots, |\frac{1}{2} - \frac{1}{2}|,$$

wobei als Ergebnis nur die Werte 0 und 1 gültig sind. Der Wert 0 beschreibt den Singulettzustand  $\sigma$ , während der Wert 1 drei Zuständen des Triplets zugeordnet werden kann. Darunter zählen folgende Kombinationen:<sup>72</sup>

beide Elektronen mit $s = +\frac{1}{2}$	1
beide Elektronen mit $s = -\frac{1}{2}$	-1
Elektronen mit antiparallelem Spin $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$ $\sigma_+$	0

Für die Spin-Quantenzahl  $S = 1$  gilt dann bezüglich der Multiplizität

$$2 \cdot 1 + 1 = 3 \text{ (Triplett)}. \quad (2-3)$$

In einem Triplettzustand haben folglich zwei Elektronen parallelen Spin.<sup>73</sup>

## Die Spin-Bahn-Kopplung

Bei der Spin-Bahn-Kopplung handelt es sich nach Haken und Wolf um eine Wechselwirkung zwischen dem Bahnmoment und dem Eigenmoment eines Elektrons.<sup>74</sup> Das Bahnmoment wird dabei dadurch erzeugt, dass das Elektron, während es sich auf einer Bahn bewegt, ein magnetisches Dipolfeld bewirkt. Dabei besitzen  $s$ -Zustände kein magnetisches Bahnmoment. Der Eigendrehimpuls wird auch als Spin bezeichnet; er kann, wie bereits erwähnt, nur zwei Werte annehmen, nämlich  $+\frac{1}{2}$  oder  $-\frac{1}{2}$ .<sup>75</sup> Je nach Kernladung differiert die Wechselwirkung zwischen Bahnmoment und Spin. Dabei vergrößert sich das Magnetfeld mit größer werdender Kernladung, sodass die Wechselwir-

<sup>72</sup> Vgl. Atkins, Peter W.: Physikalische Chemie. 1990. S. 369f.

<sup>73</sup> Vgl. ebd. S. 484f.

<sup>74</sup> Vgl. Haken, Hermann und Hans Christoph Wolf: Atom- und Quantenphysik. Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen. Achte, aktualisierte und erweiterte Auflage. Mit 307 Abbildungen, 32 Tabellen, 177 Aufgaben und vollständigen Lösungen. Berlin [u.a.] 2004. S. 197.

<sup>75</sup> Vgl. ebd. S. 188ff.

kung mit Zunahme der Kernladung wächst. Gleichzeitig wird mit schwereren Atomkernen die Verschiebung von Energieniveaus gesteigert.<sup>76</sup> Bei leichten Atomen können die Spin-Quantenzahl und der Gesamt-Bahndrehimpuls genau definiert werden, bei schweren Atomen kann eine Festlegung dieser beiden Werte nicht mehr erfolgen. Wegen dieser Tatsache ist ein Übergang zwischen Singulett- und Triplettzuständen erlaubt, während dieser bei definierten Werten für die zuvor erwähnten Quantenzahlen verboten ist.<sup>77</sup>

### **Desaktivierende Übergänge bei der Phosphoreszenz**

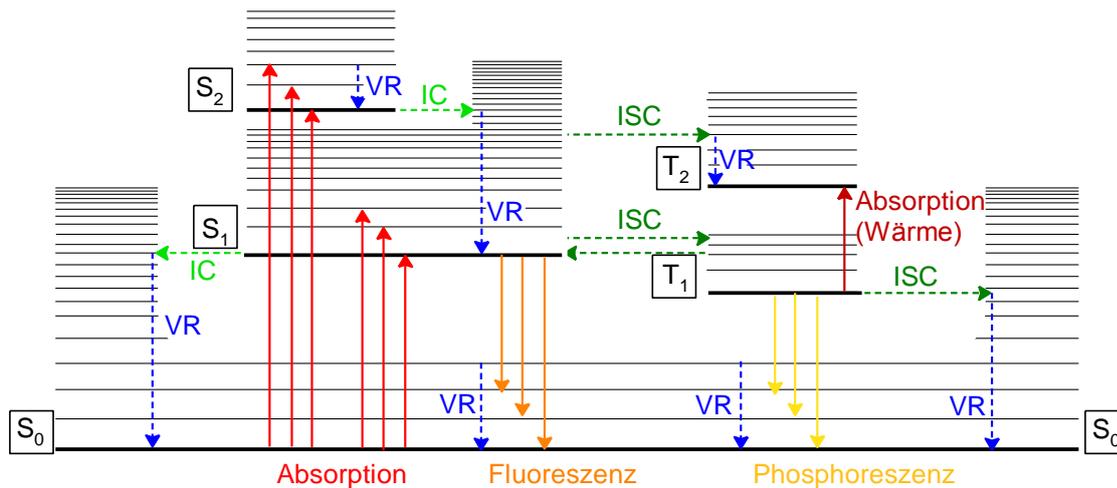
Die desaktivierenden Übergänge im Rahmen der Phosphoreszenz lassen sich mithilfe des Jablonski-Diagramms anschaulich darstellen. Eine Erklärung der photophysikalischen und photochemischen Prozesse kann jedoch nicht gewährleistet werden, d.h. die Wechselwirkungen mit Lösungsmitteln oder weiteren Molekülen werden damit nicht berücksichtigt. Anders als im Morse-Diagramm wird hier auf die Darstellung von Bindungslängen durch Potenzialkurven verzichtet; es erfolgt eine einfache Wiedergabe der energetischen Niveaus bezüglich des Singulett-Grundzustands ( $S_0$ ) sowie der angeregten Singulett- ( $S_1$  und  $S_2$ ) und Triplettzustände ( $T_1$  und  $T_2$ ).<sup>78</sup>

---

<sup>76</sup> Vgl. Atkins, Peter W.: Physikalische Chemie. 1990. S. 374.

<sup>77</sup> Vgl. ebd. S. 379.

<sup>78</sup> Vgl. Hillmer, Hartmut und Josef Salbeck: Materialien der Optoelektronik – Grundlagen und Anwendungen. 2005. S. 719.



- VR Vibrational relaxation: Schwingungsrelaxation (Energieabgabe erfolgt schrittweise, sodass das Elektron Schwingungsniveau für Schwingungsniveau herabfällt)
- IC Internal crossing: innere Umwandlung
- ISC Intersystem crossing: Interkombinationsübergänge

Abbildung 2-4: Jablonski-Diagramm mit Absorptions- und Emissionsprozessen.<sup>79</sup>

Durch die Einstrahlung von elektromagnetischer Strahlung kommt es zur Absorption dieser Strahlung und der daraus resultierenden Anregung von Elektronen, was im Jablonski-Diagramm durch rote senkrechte Pfeile dargestellt ist. Die Anregung der Elektronen erfolgt aus dem Schwingungsgrundzustand des Grundzustands  $S_0$  in einen höher liegenden Schwingungszustand des angeregten Zustands. Je nach Energiezufuhr kann die Anregung in den  $S_1$ ,  $S_2$  oder  $S_n$ -Zustand erfolgen. Von dort aus erfolgt eine strahlungslose Desaktivierung – bezeichnet durch Schwingungsrelaxation (VR, blau) – in den Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten Zustands  $S_1$  (Kasha-Regel). Aus dem niedrigsten Schwingungsniveau des ersten angeregten Zustands kann neben der zu Beginn erwähnten Fluoreszenz auch eine Emission des Lichts durch Phosphoreszenz erfolgen. Da die Phosphoreszenz nur aus einem angeregten Tripletzustand erfolgen kann, muss zunächst eine Überführung eines Singulett- in einen Tripletzustand stattfinden. Dieser Übergang verläuft über einen Interkombinationsübergang, bei dem es zur Änderung der Spin-Quantenzahl kommt, welche als verboten gilt. Bei dem Übergang gelangt ein Elektron von einem Singulettzustand in einen energetisch gleichwertigen

<sup>79</sup> Eigene Darstellung nach Hillmer, Hartmut und Josef Salbeck: Materialien der Optoelektronik – Grundlagen und Anwendungen. 2005. S. 718.

Triplettzustand, wobei es sich dadurch in einem höheren Schwingungszustand des Triplettzustandes befindet, da der Triplettzustand weniger energiereich ist.<sup>80</sup>

Der Übergang erfolgt an einem Punkt, an dem sich die Potenzialkurven des Singulett- und des Triplettzustandes schneiden. An diesem gemeinsamen Punkt ist ein Übergang von dem Singulett- in den Triplettzustand möglich. Verantwortlich für diesen Übergang ist die zuvor erwähnte Spin-Bahn-Kopplung.<sup>81</sup>

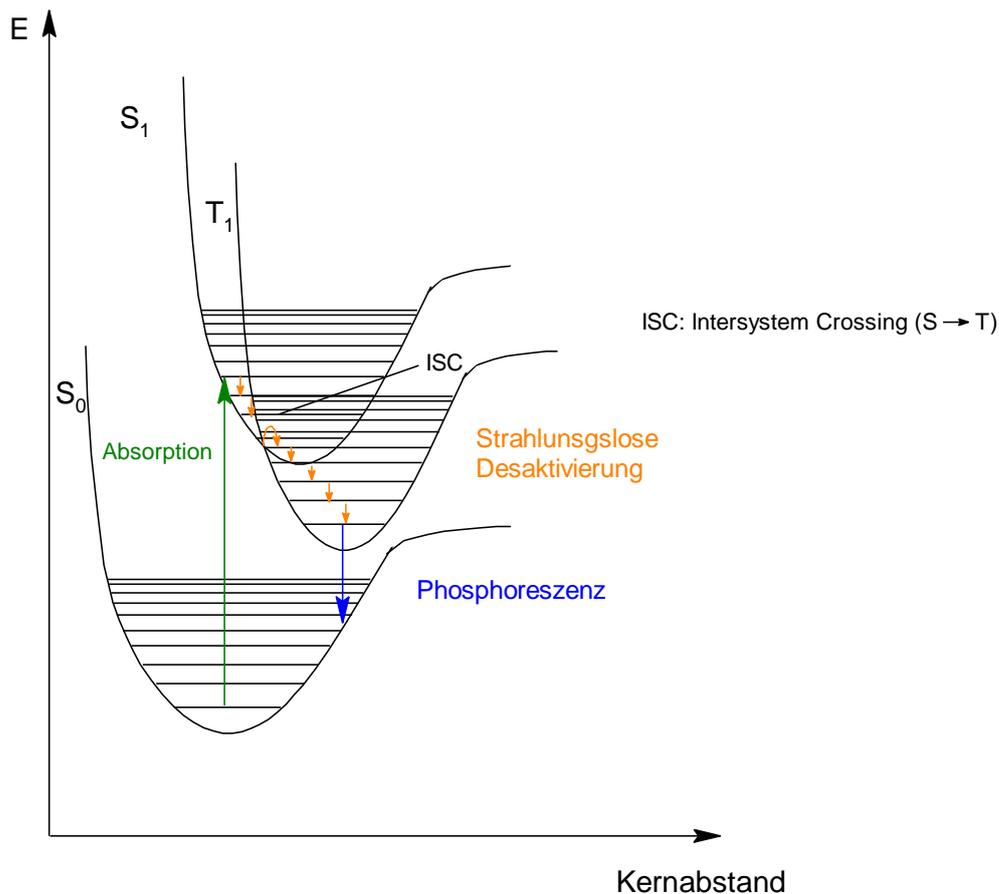


Abbildung 2-5: Schematische Darstellung des Singulett-Triplett-Übergangs infolge einer Spin-Bahn-Kopplung.<sup>82</sup>

Im Triplettzustand kommt es im Folgenden wiederum zu einer Schwingungsrelaxation, wobei das Elektron auf das niedrigste Schwingungsniveau des  $T_1$ -Zustandes fällt. Diese erwähnten Übergänge finden alle strahlungslos statt. Es kommt lediglich zu einer Wärmeemission. Erst der Übergang aus dem  $T_1$ -Zustand in den  $S_0$ -Zustand ist wieder mit

<sup>80</sup> Vgl. Hillmer, Hartmut und Josef Salbeck: Materialien der Optoelektronik – Grundlagen und Anwendungen. 2005. S. 719f.

<sup>81</sup> Vgl. Atkins, Peter W.: Physikalische Chemie. 1990. S. 485.

<sup>82</sup> Eigene Darstellung nach Atkins, Peter W.: Physikalische Chemie. 1990. S. 485.

einer Emission von Licht verbunden. Da es sich bei diesem Übergang erneut um einen spinverbotenen Übergang handelt, erfolgt dieser mit geringerer Häufigkeit als der Übergang aus Zuständen gleicher Spin-Quantenzahlen ( $S_1 \rightarrow S_0$ ,  $T_2 \rightarrow T_1$ ). Es heißt, das Elektron befinde sich in einem metastabilen Zustand, in welchem es für einen bestimmten Zeitraum ‚gefangen‘ sei. Erst durch die erneute verbotene Spinumkehr kommt es zur Lichtabgabe. Neben der Phosphoreszenzstrahlung existiert auch eine strahlungslose Desaktivierung, wobei ein wiederholter Interkombinationsübergang in ein höheres Schwingungsniveau des  $S_0$ -Grundzustands erfolgt. Von dort aus kann wieder eine Schwingungsrelaxation unter Abgabe von Wärme zum niedrigsten Schwingungsniveau führen.<sup>83</sup>

Bei der Zuführung thermischer Energie kann ein Elektron aus einem  $T_1$ -Zustand auch wieder in den  $S_1$ -Zustand gelangen (vgl. Abbildung 2-4). Diese Form der Desaktivierung ist wieder mit Fluoreszenz verbunden, da die Energieabgabe von  $S_1$  auf  $S_0$  erfolgt. Die äußeren Umstände, wie beispielsweise Temperatur, können folglich beeinflussen, ob eine Desaktivierung über Fluoreszenz oder Phosphoreszenz stattfindet (vgl. dazu auch Versuch 11 Fluorescein in Borsäurematrix, S. 101).

Durch den Umweg über einen metastabilen Triplettzustand ist folglich die längere Lebensdauer der Phosphoreszenz zu erklären.

### 2.2.2 Chemolumineszenz

Die Chemolumineszenz zeichnet sich durch die Anregung von Molekülen oder Atomen durch eine chemische Reaktion aus. Bei dieser Anregung, die meist aus einer Oxidation hervorgeht, wird genauso wie bei einer photochemischen Anregung ein Elektron in einen höheren Schwingungszustand eines angeregten Zustandes transferiert. Von dort erfolgt wiederum die bei allen Lumineszenzvorgängen typische Emission von Licht im ultravioletten, sichtbaren und infraroten Bereich des Spektrums.<sup>84</sup> Den Emissionen im ultravioletten und infraroten Bereich wird hier jedoch keine Beachtung geschenkt.

Obwohl auch angeregte Triplettzustände bei Chemolumineszenzreaktionen möglich sind, ist in den meisten Fällen von einem angeregten Singulettzustand auszugehen, so-

---

<sup>83</sup> Vgl. Hillmer, Hartmut und Josef Salbeck: Materialien der Optoelektronik – Grundlagen und Anwendungen. 2005. S. 719f.

<sup>84</sup> Vgl. Gundermann, Karl-Dietrich: Chemilumineszenz organischer Verbindungen. Ergebnisse und Probleme. Mit 33 Abbildungen. In: Bredereck, Hellmut; Klaus Hafner und Eugen Müller (Hrsg.): Organische Chemie in Einzeldarstellungen. Bd. 11. Berlin [u.a.] 1968. S. 1.

dass die Ähnlichkeit zur Fluoreszenz sehr viel größer ist als zur Phosphoreszenz. Auf dieser Grundlage bezeichnet E. J. Bowen die Chemolumineszenz als eine Fluoreszenz, welche durch eine chemische Reaktion angeregt wurde.<sup>85</sup> Triplettzustände zeichnen sich als zu langlebig für eine Chemolumineszenzreaktion aus und reagieren daher bevorzugt mit Luftsauerstoff und Verunreinigungen, was zu einer Löschung des Emissionslichtes führt. Es findet folglich nur eine strahlungslose Desaktivierung statt.<sup>86</sup>

Eine Chemolumineszenz hervorrufen können nur die Reaktionen, bei denen eine Energie von 200-334 kJ/mol frei wird, die dann zur Anregung genutzt werden kann. Zentral ist auch, dass die Reaktionsenergie in einem einzigen Schritt abgegeben wird; dies bedeutet, dass das Bilden und Lösen von Bindungen häufig konzertiert erfolgen.<sup>87</sup>

Die schon auf Seite 9 beschriebene Reaktion von weißem Phosphor, die Henning Brand 1669 beobachten konnte, als er den menschlichen Harn einer Destillation unterwarf, stellt die älteste Chemolumineszenzreaktion dar, die chemisch durchgeführt wurde. Der so gewonnene ‚Phosphorus mirabilis‘ konnte erst 1769 durch Carl Wilhelm Scheele und Johann Gotthold Gahn dem Element Phosphor zugeordnet werden, als diese die Darstellung von weißem Phosphor über die Reaktion von Knochenasche und Magnesiumpulver durchführten. Eilhardt Alfred Mitscherlich (1794-1863) gelang schließlich die Verwendung dieser zuvor beobachteten Chemolumineszenzreaktion als Nachweis für weißen Phosphor, der in der Forensik auf die Analyse des Mageninhaltes angewendet werden konnte, um festzustellen, ob ein Tod durch Phosphorintoxikation vorliegt. Dieser Nachweis ist bis heute als Mitscherlich-Probe bekannt und beruht auf dem Erhitzen der phosphorhaltigen Verbindung. Durch das Erhitzen steigt der Phosphor mit dem Wasserdampf in einem Steigrohr nach oben und wird dann durch Sauerstoff „an der Kondensationsstelle des Phosphordampfes“<sup>88</sup> oxidiert. Die Oxidation mit Sauerstoff bewirkt die grüne Lumineszenz des weißen Phosphors.<sup>89</sup>

Die weiteren wichtigen Chemolumineszenzreaktionen wie die rote Lumineszenz des Singulett-Sauerstoffs (vgl. S. 110) und das blaue Luminolleuchten (vgl. Seite 117) werden im Zusammenhang mit den jeweiligen Versuchen erläutert.

---

<sup>85</sup> Vgl. Bowen, E. J.: Chemiluminescence in solution. In: Pure and Applied Chemistry. 9. Jg. Heft 4. 1964. S. 473.

<sup>86</sup> Vgl. Gundermann, Karl-Dietrich: Chemilumineszenz organischer Verbindungen. Ergebnisse und Probleme. 1968. S. 2.

<sup>87</sup> Vgl. ebd. S. 4.

<sup>88</sup> Vgl. Brandl, Herbert: Chemolumineszenz. In: Wöhrle, Dieter; Michael Tausch und Wolf-Dieter Stohrer (Hrsg.): Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente. Weinheim 2005. S. 235.

<sup>89</sup> Vgl. ebd. S. 235f.

### Anwendungsgebiete der Chemolumineszenz

Chemolumineszenz ist die Grundlage für die sogenannten Cyalume-Leuchtstäbe, welche auch als Knicklichter bekannt sind. Diese häufig auf Partys Verwendung findenden Leuchtstäbe basieren auf einer Oxidation diverser Oxalsäurediarylester durch Wasserstoffperoxid. Diese Reaktion liefert die Energie, die notwendig ist, um einen geeigneten Fluorophor anzuregen und die Emission des Fluoreszenzlichtes dieses Fluorophors herbeizuführen. Je nach Fluorophor existieren die Leuchtstäbe in unterschiedlichen Farben.<sup>90</sup>

Auch eine biochemische oder klinisch-chemische Anwendung ist bei der Verwendung der Chemolumineszenz in Immunoassays möglich. So können kleine Mengen bestimmter Hormone oder Antikörper sowie Eiweiße oder Medikamente über Chemolumineszenz bestimmt werden.<sup>91</sup> Sogar eine Tumorthherapie, die sogenannte Phototherapie, ist auf der Grundlage von Fluorophoren möglich. Durch den Einsatz von Hämatoporphyrin-Derivaten (HpD), welche sich im Tumorgewebe anreichern, kann das Gewebe lichtempfindlicher gemacht werden. Durch die Bestrahlung mit Licht ist dann eine selektive Zerstörung des Tumorgewebes möglich. Die wenig effiziente Phototherapie kann mithilfe von Chemolumineszenz-Systemen gewinnbringend ersetzt werden. Es wird lediglich der Einsatz von Licht gegen den Einsatz von „biokompatiblen, wasserlöslichen Oxamiden und Peroxid“<sup>92</sup> ausgetauscht. Es wird vermutet, dass die Schädigung der Tumorzellen die Folge des aktiven Singulett-Sauerstoffs ist.<sup>93</sup>

### 2.2.3 Biolumineszenz

Ein Sonderfall der Chemolumineszenz ist in der Biolumineszenz zu finden. Unter Biolumineszenz wird ein Leuchtvorgang verstanden, der durch lebende Materie verursacht wird. Die Fähigkeit zu Leuchten ist dabei sowohl bei Bakterien als auch bei Pilzen, Pflanzen und Tieren zu beobachten. Die in den Organismen enthaltenen Leuchtstoffe

---

<sup>90</sup> Vgl. Hillmer, Hartmut und Josef Salbeck: Materialien der Optoelektronik – Grundlagen und Anwendungen. 2005. S. 713.

<sup>91</sup> Vgl. Albrecht, Steffen u.a.: Chemilumineszenz-Reaktionen. Anwendungen in der klinischen Chemie, Biochemie und Medizin. In: Chemie in unserer Zeit. 24. Jg. Heft 5. 1990. S. 231.

<sup>92</sup> Vgl. ebd. S. 235.

<sup>93</sup> Vgl. ebd. S. 235.

unterscheiden sich zwar in ihrem chemischen Aufbau, gehen jedoch alle Oxidationsreaktionen mit Luftsauerstoff ein und spalten daraufhin Kohlenstoffdioxid ab.<sup>94</sup>

In vielen Biolumineszenzsystemen ist der Leuchtstoff ein Luciferin und gilt als „der einzige natürlich vorkommende **Benzothiazol**-Abkömmling“<sup>95</sup>. Bei Benzothiazol handelt es sich um eine cyclische Verbindung, die Stickstoff und Schwefel in einem an einen Benzolring anschließenden Fünfring enthält.

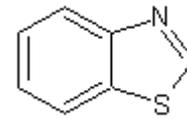


Abbildung 2-6: Strukturformel von Benzothiazol.

Die Untersuchung der an der Biolumineszenz beteiligten Substanzen gelang erstmals Dubois in den Jahren 1885-1887. Er isolierte aus westindischen Leuchtkäfern (*Pyrophorus noctilucus*) und aus Bohrmuscheln (*Pholas dactylus*) zwei Substanzen, die er als Luciferin und Luciferase bezeichnete.<sup>96</sup> Von diesen beiden Stoffen wies er bei Luciferin eine Hitzebeständigkeit nach, während das Enzym Luciferase hitzelabile Eigenschaften zeigt.<sup>97</sup>

Es können zwei Formen der Biolumineszenz unterschieden werden. Viele Tiere sind selbst dazu in der Lage, zu leuchten, was dann als primäres Leuchten aufgefasst wird, während bei dem Leuchten, welches beispielsweise von Bakterien ausgeht, die mit den ‚leuchtenden Tieren‘ in Symbiose leben, von einem sekundären Leuchten gesprochen wird.<sup>98</sup> Weiterhin kann unterschieden werden, ob das Leuchten extra- oder intrazellulär auftritt. Eine extrazelluläre Lumineszenz ist beispielsweise bei dem japanischen Muschelkrebs *Cypridina hilgendorffii* zu beobachten. Dieser Krebs hinterlässt eine Leuchtwolke, nachdem er Luciferin und Luciferase abgesondert hat, da es erst bei einer Vermischung der beiden Stoffe zu einer Leuchtreaktion kommen kann (vgl. Versuch 4). Bei intrazellulärer Lumineszenz handelt es sich um das Leuchten innerhalb eines speziellen Leuchtorgans, über welches häufig Quallen und andere Tiefseeorganismen verfügen. Diese Leuchtorgane beinhalten Reflektorschichten und spezielle Linsensysteme sowie Pigmentschichten, die das Leuchten intensivieren. Das Leuchten von Insekten gehört ebenfalls zur intrazellulären Lumineszenz.<sup>99</sup>

<sup>94</sup> Vgl. Dettner, Konrad: Biolumineszenz. In: Dettner, Konrad und Werner Peters (Hrsg.): Lehrbuch der Entomologie. 2. Auflage. Heidelberg u.a. 2003. S. 601.

<sup>95</sup> Ebd. S. 606.

<sup>96</sup> Vgl. Brandl, Herbert: Biologische und chemische Aspekte der Biolumineszenz (I). In: Praxis der Naturwissenschaften. 31. Jg., Heft 1. 1982. S. 1.

<sup>97</sup> Vgl. ebd. S. 1.

<sup>98</sup> Vgl. Dettner, Konrad: Biolumineszenz. 2003. S. 601.

<sup>99</sup> Vgl. Brandl, Herbert: Biologische und chemische Aspekte der Biolumineszenz (I). 1982. S. 3.

### Die biologische Bedeutung der Biolumineszenz

Nach Dettner sei die biologische Bedeutung des Leuchtphänomens in Bioorganismen noch nicht bekannt, sodass derzeit nur davon ausgegangen werden könne, dass die Reaktion mit Sauerstoff vermutlich originär als „Entgiftungsprozess“ aufzufassen sei, bei dem der Sauerstoff infolge der Leuchtreaktion beseitigt werde.<sup>100</sup> Diese Möglichkeit wird auch von Rees et al. in Betracht gezogen. Es heißt, dass diese Funktion eine Bedeutung hatte, als die Atmosphäre noch anaerob war und die Photosynthese in ihren Anfängen lag. Der Sauerstoff wirkte daher für viele Organismen als Zellgift und musste abgebaut werden.<sup>101</sup> Dennoch liege auch die Vermutung nahe, dass die Luciferase, das Enzym, welches die Reaktion, die zur Biolumineszenz führt, katalysiert, durch die Verwendung von Sauerstoff als Elektronenakzeptor, einen Beitrag zur Erhöhung der Stoffwechselkapazität in den Organismen leisten könne und dies als Vorteil gegenüber anderen Organismen gesehen werden könne.<sup>102</sup> Diese zwei Hypothesen sind nur ein Teil der großen Anzahl an Vermutungen über die Ursprünge der Biolumineszenz. Es müsse daher davon ausgegangen werden, dass viele verschiedene Ursprünge denkbar sind, die sich im Laufe der Evolution herausgebildet haben.<sup>103</sup>

### Meeresorganismen

Nach Rees et al. sei bei manchen Meeresorganismen noch immer eine Schutzreaktion gegen Oxidantien wahrscheinlich, da in den höheren Meeresschichten beachtliche Konzentrationen von Superoxidanionen und Wasserstoffperoxid zu finden sind, die unter anderem von Algen gebildet werden. Als Folge davon entwickelten die Meeresorganismen, die in den betroffenen Meeresschichten leben, Schutzmechanismen gegen den oxidativen Angriff bestimmter Sauerstoffderivate.<sup>104</sup>

Das Auftreten von Biolumineszenz bei Meerestieren bringt aber noch weitere Funktionen mit sich, die denen der Landlebewesen sehr ähneln.

In einem von Claire Nouvian wiedergegebenen Zitat von Albert I. Fürst von Monaco aus dem Jahr 1902 heißt es:

---

<sup>100</sup> Vgl. Dettner, Konrad: Biolumineszenz. 2003. S. 601.

<sup>101</sup> Vgl. Rees, Jean-François et al: The origins of marine bioluminescence: Turning oxygen defence mechanisms into deep-sea communication tools. In: The Journal of Experimental Biology. Jg. 201. 1998. S. 1211.

<sup>102</sup> Vgl. ebd. S. 1211.

<sup>103</sup> Vgl. ebd. S. 1212.

<sup>104</sup> Vgl. ebd. S. 1216f.

Es entwickeln sich phosphoreszierende Lichter, kleine und große, gleich bleibende oder funkelnde, sie werden von Wesen getragen, die die letzten Strahlen erloschener Sterne eingefangen zu haben scheinen, um ihr Leben in ewiger Nacht zu erhellen.<sup>105</sup>

Dieses sehr metaphorisch formulierte Zitat von Albert I., welches in einem Satz das Phänomen der Biolumineszenz der Meerestiere zusammenfasst, enthält bereits Informationen über die Funktion, die das Leuchten in der Dunkelheit besitzt. So kann dieses Erhellen in der Dunkelheit für viele Organismen nützlich sein, wenn es darum geht, Nahrung zu finden oder einen Partner zu suchen.<sup>106</sup> Edith Widder von „The Ocean Research & Conservation Association“ (ORCA) in den USA stellt fest, dass „ein eingebauter Scheinwerfer eine sehr praktische Einrichtung sein [kann]“<sup>107</sup>. Sie nennt jedoch neben der Partner- und Nahrungssuche auch die Verteidigung als wichtige Funktion der Biolumineszenz. Dabei betont sie auch, dass biolumineszente Organismen im Meer keine Ausnahme darstellen.<sup>108</sup> Aufgrund der Weite des offenen Meeres und der wenigen Möglichkeiten, sich zu verstecken, sei das Leuchtvermögen so etabliert. Die Tatsache, dass das emittierte Licht blau ist, rührt daher, dass dies die Farbe ist, die im Meer am wenigsten absorbiert wird und die von den meisten Tiefseeorganismen erkannt werden kann. Dennoch existieren auch Tiere wie die Drachenfische (Abbildung 2-7), die rotes Licht emittieren. Da es außer ihnen keine anderen Meeresbewohner gibt, die dieses rote Licht sehen können, erweist sich dies als Vorteil, um unerkannt Beute aufzuspüren. Neben der Fähigkeit, rotes Licht auszusenden, können die Drachenfische auch, wie andere biolumineszente Meeresbewohner, blaues Licht ausstrahlen. Dieses wird dazu eingesetzt, um eine Sicht in die Weite des Meeres zu ermöglichen.<sup>109</sup>

---

<sup>105</sup> Zitiert nach: Nouvian, Claire: *The Deep. Leben in der Tiefsee.* Aus dem Englischen von Wolfgang Rhiel. München 2006. S. 115.

<sup>106</sup> Vgl. Widder, Edith: *Lebende Lichter im Meer.* In: Nouvian, Claire: *The Deep. Leben in der Tiefsee.* München 2006. S. 85.

<sup>107</sup> Ebd. S. 85.

<sup>108</sup> Vgl. ebd. S. 85.

<sup>109</sup> Vgl. ebd. S. 85.



Abbildung 2-7: Schwarzer Drachenfisch (*Malacosteus niger*).<sup>110</sup>

Um sich vor dem Biolumineszenzlicht zu schützen und dennoch im Dunkel zu bleiben, sind beispielsweise einige Quallen, die unter 500 m Tiefe leben, rot bis rotschwarz. Die Farbe verschafft ihnen den Vorteil, dass sie das blaugrüne Licht der biolumineszierenden Organismen absorbieren können.<sup>111</sup>

Eine weitere Spezies, die ihre Leuchtorgane zum Beutefang einsetzt, sind die spätestens seit dem Kinofilm „Findet Nemo“ bekannten Tiefseeangler (Abbildung 2-8). Ihnen wächst beispielsweise aus dem Kopf oder Kinn eine Art Angel, an der sie ihren leuchtenden Köder tragen. Dieser ist für kleinere Fische leicht mit Nahrung zu verwechseln, die mit leuchtenden Bakterien übersät ist und wird daher von vielen kleineren Fischen angeschwommen.<sup>112</sup>

---

<sup>110</sup> Foto von Sven Tränkner, Senckenberg Forschungsinstitut und Naturmuseum. URL: <http://www.tiefsee.senckenberg.de/presse/presseunterlagen.html> (letzter Zugriff am 21.02.2011).

<sup>111</sup> Vgl. Madin, Laurence: Gallertige, aber unersättliche Räuber. In: Nouvian, Claire: *The Deep. Leben in der Tiefsee*. Aus dem Englischen von Wolfgang Rhiel. München 2006. S. 103.

<sup>112</sup> Vgl. Widder, Edith: *Lebende Lichter im Meer*. 2006. S. 85.

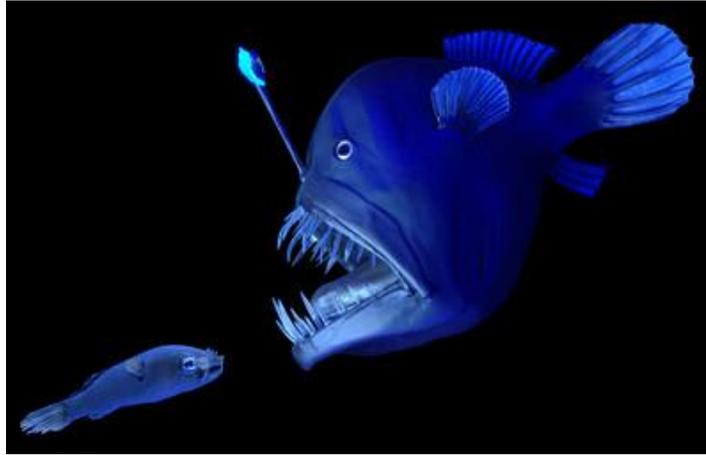


Abbildung 2-8: Schwarzangler (*Melanocetus johnsonii*).<sup>113</sup>

Als Beispiel für eine Verteidigungsfunktion des Biolumineszenzlichtes nennt Edith Widder die sogenannte „Gegenillumination“. Diese wird zur Tarnung in Bereichen von 200 bis 1000 m Tiefen – der Dämmerungszone – eingesetzt, indem die Konturen des Organismus unkenntlich gemacht werden und so das Aufleuchten mit einfallendem Tageslicht verwechselt werden kann.<sup>114</sup> Aber auch die Methode des Tintenfisches ist weit verbreitet. In diesem Fall werden das in dem Organismus vorhandene Luciferin und die dazugehörige Luciferase aus dem Organismus freigesetzt und verwirren den Angreifer mit einer Leuchtwolke. In der Zwischenzeit gelingt es dem flüchtenden Tier, in der Dunkelheit unterzutauchen.<sup>115</sup>

## Insekten

Bei der Betrachtung der heutigen biologischen Bedeutung von Landlebewesen ist zu erkennen, dass es bei manchen biolumineszierenden Arten zu einem Bedeutungswechsel gekommen sein muss. Dettner beschreibt insbesondere die Bedeutung der Biolumineszenz bei Käfern. Bei diesen wie auch bei anderen Insekten käme es beispielsweise zu einer Leuchterscheinung, nachdem ein bestimmter Reiz ausgelöst wurde. Dieser Reiz könne etwa durch eine Berührung ausgelöst werden. Bei dieser Reaktion handele es sich um eine Form der Abwehr.<sup>116</sup> Eine aber weitaus bedeutendere Funktion sieht Dettner in

<sup>113</sup> Foto von Sven Tränkner, Senckenberg Forschungsinstitut und Naturmuseum. URL: <http://www.tiefsee.senckenberg.de/presse/presseunterlagen.html> (letzter Zugriff am 21.02.2011).

<sup>114</sup> Vgl. Widder, Edith: *Lebende Lichter im Meer*. 2006. S. 86.

<sup>115</sup> Ebd. S. 86.

<sup>116</sup> Vgl. Dettner, Konrad: *Biolumineszenz*. 2003. S. 608f.

der Sexualkommunikation. Das Besondere bei dieser Kommunikation unter den Leuchtkäfern sei das artspezifische Leuchten. Unter den Arten der Leuchtkäfer treten unterschiedlich große Leuchtorgane auf, welche über diverse Formen verfügen. Zudem gilt es, zwischen der Intensität des emittierten Lichts und der „Flimmerfrequenz“ zu unterscheiden.<sup>117</sup>

Innerhalb der Sexualkommunikation bei Leuchtkäfern wird zwischen drei möglichen Systemen unterschieden. Es besteht die Möglichkeit, dass Weibchen Lumineszenzlicht emittieren, wenn sie flugunfähig sind und dann mit Lichtsignalen die Aufmerksamkeit der Männchen auf sich lenken (*Phausis* und *Lampyris*). In diesem Fall ist das Weibchen an den Ort am Boden gebunden und muss darauf warten, vom Männchen entdeckt zu werden. In der Regel klettern die Weibchen zur besseren Sichtbarkeit auf Grashalme und strecken das leuchtende Hinterteil in die Luft. Um die Leuchtsignale der Weibchen wahrnehmen zu können, verfügen die Männchen über eine gute Sehkraft, sodass sie ihr Ziel anfliegen und sich darüber fallen lassen können. Bei dem Zusammentreffen von Männchen und Weibchen erlischt das Leuchtsignal des Weibchens.<sup>118</sup> Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass die Lichtemission vom Männchen ausgeht. Bei der Gattung *Pteroptyx* kann es zu einem Blinken einer größeren Masse von Männchen kommen, die alle synchron Licht emittieren. Es heißt, „die Männchen leuchten offenbar vor allem auf ameisenfreien, d.h. feindfreien Bäumen und locken dabei Weibchen an“<sup>119</sup>. Die dritte Variante besteht darin, dass das Licht sowohl durch Männchen als auch Weibchen emittiert wird. Bei diesen Arten wird zunächst Information in Form von Licht ausgetauscht, bevor eine Annäherung stattfindet. Auch hier ist ein artspezifisches Leuchten für das Zusammentreffen zweier Artgenossen erforderlich.<sup>120</sup> Das artspezifische Leuchten kann jedoch auch von Weibchen der Gattung *Photuris* imitiert werden, sodass Männchen anderer Leuchtkäferarten angelockt und anschließend verspeist werden. Dieses Verhalten sei jedoch erst nach der Kopulation mit den Männchen der eigenen Art zu beobachten. Es hat sich herausgestellt, dass die *Photuris*-Weibchen durch das Fressen von Leuchtkäfermännchen anderer Gattungen Abwehrstoffe, Lucibufagine, aufnehmen, welche sie selbst nicht imstande sind, aus Cholesterin herzustellen. Die Leuchtkäfer anderer Gattungen sind jedoch dazu befähigt, die Abwehrstoffe selbst aus Cholesterin, welches mit der Nahrung aufgenommen wird, zu synthetisieren. Die Weib-

---

<sup>117</sup> Vgl. Dettner, Konrad: Biolumineszenz. 2003. S. 609.

<sup>118</sup> Vgl. ebd. S. 609.

<sup>119</sup> Vgl. ebd. S. 609.

<sup>120</sup> Vgl. ebd. S. 609.

chen sind durch die Aufnahme des Abwehrstoffes gegen Fraßfeinde geschützt. Dettner vermutet, dass die

von außen aufgenommenen Toxine anschließend auch in die eigenen Eier inkorporiert [werden]. Auf diese Weise wäre auch ein effektiver chemischer Schutz der eigenen Nachkommen gewährleistet.<sup>121</sup>

Diese Erklärung verknüpft Dettner auch mit der Tatsache, dass die Weibchen erst nach der Kopulation in der Lage sind, Männchen anderer Gattungen aufzufressen.<sup>122</sup>

### **Der biochemische Vorgang in den Leuchtorganen der Leuchtkäfer**

Die Leuchtkäfer verfügen jeweils über ca. 15 000 Photocyten, in denen das Luciferin in Granula vorliegt. Es wird angenommen, dass die Menge an Luciferin im Käfer für das ganze Leben des Käfers ausreicht.<sup>123</sup> Für Unterschiede in der Farbe des emittierten Lichts bei den verschiedenen Leuchtkäferarten wird die Struktur der Luciferase verantwortlich gemacht. Sobald nur einzelne Aminosäuren vertauscht werden, ist mit einer Farbänderung des Lichts zu rechnen.<sup>124</sup> Die südamerikanische Käferlarve *Phrixothrix* – auch Eisenbahnwurm genannt – verfügt über zwei verschiedenartige Leuchtorgane, von denen eines rotes und das andere gelbgrünes Licht emittiert. In diesem Fall sind innerhalb eines Organismus zwei verschiedene Luciferasen vorhanden.<sup>125</sup>

Durch die enzymatische Katalyse mittels Luciferase kann das Luciferin durch Luftsauerstoff oxidiert werden (Abbildung 2-9). Die Reaktion läuft unter Verbrauch von ATP und Magnesium-Ionen ab. Luciferin muss im ersten Reaktionsschritt durch ATP aktiviert werden, um dann im nächsten Schritt als Luciferin-Enzym-AMP-Komplex von Sauerstoff oxidiert werden zu können.<sup>126</sup> Infolge der Aktivierung wird Adenylat aus ATP abgespalten und an die Carboxylgruppe des Luciferins gebunden. Während dieses Vorgangs wird Pyrophosphat abgespalten (PP<sub>i</sub>).<sup>127</sup>

---

<sup>121</sup> Dettner, Konrad: Biolumineszenz. 2003. S. 611.

<sup>122</sup> Vgl. ebd. S. 611.

<sup>123</sup> Vgl. ebd. S. 606.

<sup>124</sup> Vgl. ebd. S. 607.

<sup>125</sup> Vgl. Brandl, Herbert: Biologische und chemische Aspekte der Biolumineszenz (I). 1982. S. 3.

<sup>126</sup> Vgl. Dettner, Konrad: Biolumineszenz. 2003. S. 606.

<sup>127</sup> Vgl. Brandl, Herbert: Biologische und chemische Aspekte der Biolumineszenz (I). 1982. S. 5.

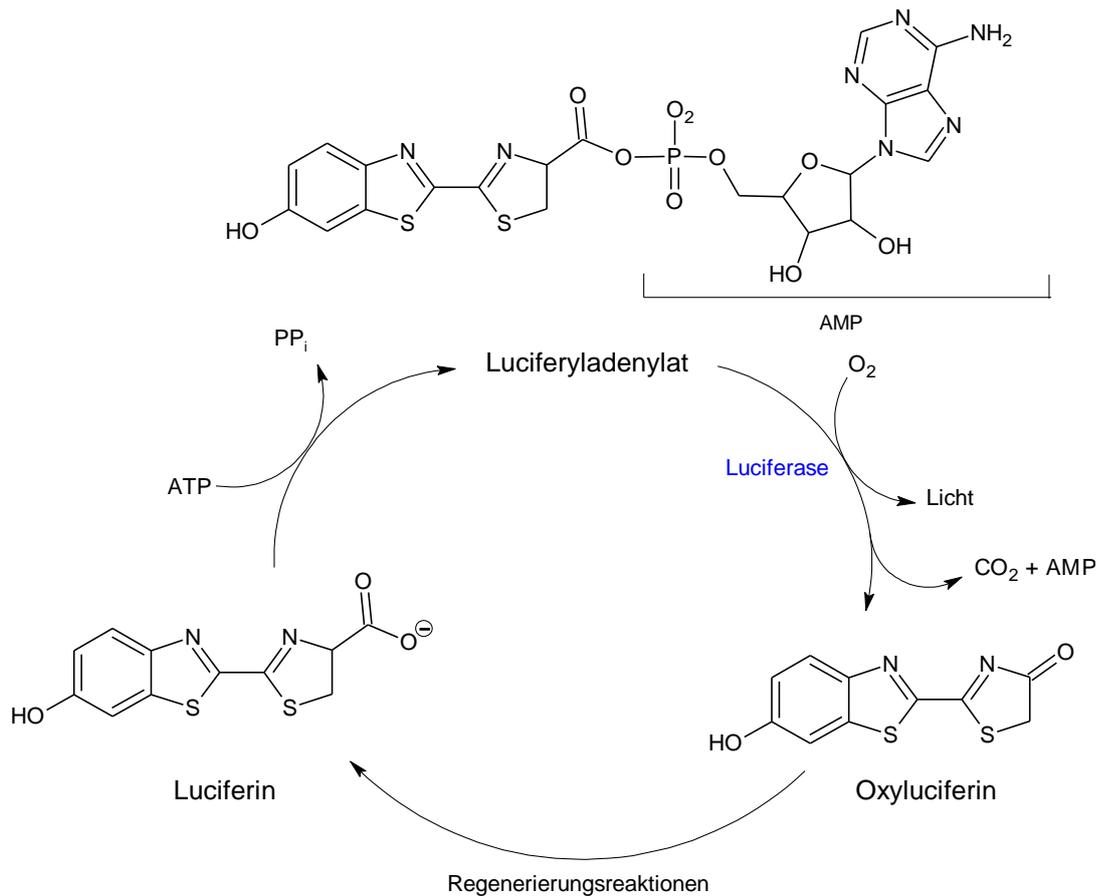


Abbildung 2-9: Aktivierung des Luciferins mit ATP mit anschließender Oxidation des Luciferins zu Oxyluciferin und Regeneration zurück zum Luciferin.<sup>128</sup>

Die Reaktion kann in der folgenden Kurzform zusammenfassend dargestellt werden (Abbildung 2-10):

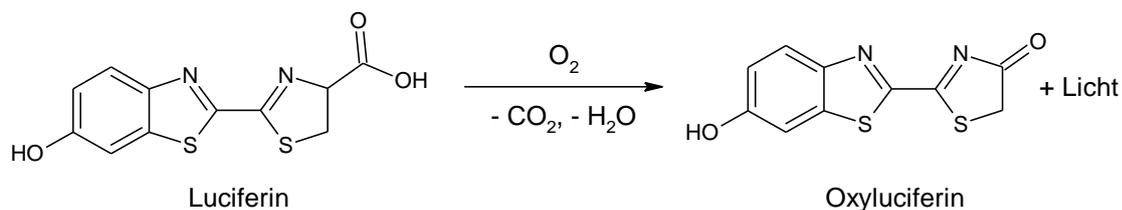


Abbildung 2-10: Oxidation des Luciferins zu Oxyluciferin im Leuchtkäfer. Die Reaktion verläuft bei Anwesenheit von ATP, Magnesium-Ionen und Luciferase.<sup>129</sup>

<sup>128</sup> Eigene Darstellung nach Nelson, David und Michael Cox: Lehninger Biochemie. 4., vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage. Übersetzung der 5. amerikanischen Auflage. Aus dem Amerikanischen übersetzt von B. Häcker, A. Held, B. Jarosch, G. Maxam, C. Schön und N. Zellerhoff. Mit 1318 überwiegend vierfarbigen Abbildungen und 131 Tabellen. Heidelberg u.a. 2009. S. 671 und Brandl, Herbert: Biologische und chemische Aspekte der Biolumineszenz (I). In: Praxis der Naturwissenschaften. 31. Jg., Heft 1. 1982. S. 6.

<sup>129</sup> Eigene Darstellung nach Dettner, Konrad: Biolumineszenz. 2003. S. 606.

Der Mechanismus verläuft vermutlich über die Bildung eines Dioxetanons, welches unter Abgabe von Kohlenstoffdioxid in eine angeregte Carbonylform zerfällt.

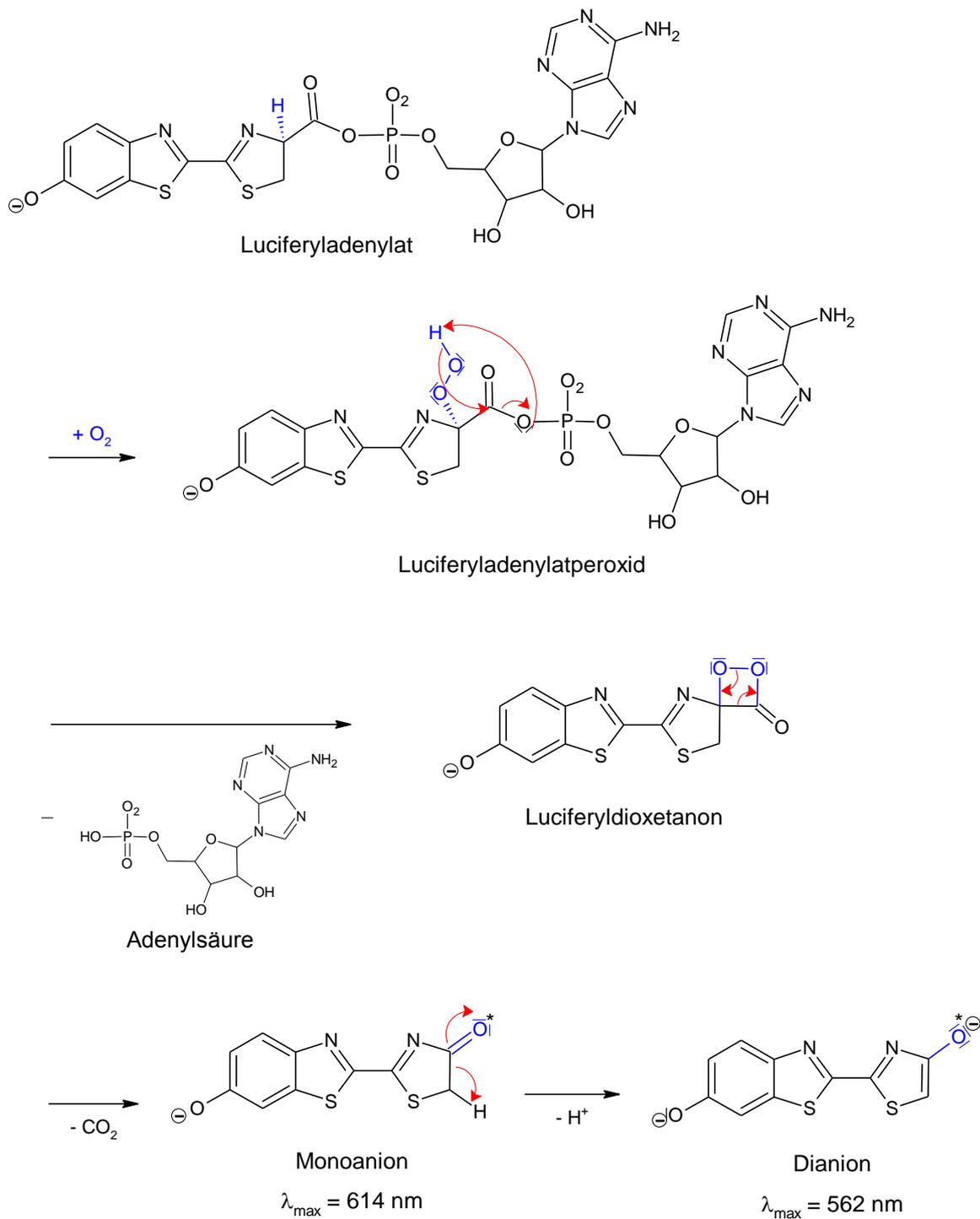


Abbildung 2-11: Mechanismus der Lumineszenzreaktion des Leuchtkäfer-Luciferins.<sup>130</sup>

<sup>130</sup> Eigene Darstellung nach Brandl, Herbert: Biologische und chemische Aspekte der Biolumineszenz (I). S. 6.

Aus der Lichtausbeute von über 99 % ist ersichtlich, dass es sich bei dieser Form der Lichtemission um kaltes Licht handelt, da kaum Wärme bei dieser Reaktion frei wird. Als Vergleich führt Dettner die Lichtausbeute einer Glühlampe oder einer Leuchtstoffröhre an, die lediglich eine Lichtausbeute von 3 bzw. 10 % haben.<sup>131</sup>

Bei der Leuchtkäferluciferase handelt es sich um ein dimeres Protein, welches den Oxidoreduktasen angehört, zu denen auch Acetyl-Coenzym-A-Ligasen und Peptidsynthetasen gezählt werden. Die Aufgabe dieser Enzyme besteht darin, die Carboxylgruppen der Substrate mithilfe von ATP zu aktivieren. Hierfür enthält das Enzym zwei Bindungsstellen, an welche jeweils ATP und Substrat, also Luciferin, binden können.<sup>132</sup>

Wie bereits erwähnt, ist häufig ein Reiz die Ursache für das Leuchten bei den Leuchtkäfern. Dieser Reiz wird bei den Leuchtkäferlarven über Axone direkt in die Photocyten, bei den Adulti der *Photuris* in die Tracheenendzellen geleitet. Dabei hängt die Produktion von Licht entscheidend von dem Vorhandensein von Sauerstoff ab. Durch das Auslösen eines Reizes wird Sauerstoff in die Photocyten geleitet, sodass die Leuchtreaktion stattfinden kann.<sup>133</sup> Am Aufbau des Leuchtorgans (Abbildung 2-12) ist zu erkennen, dass in der Nähe der Tracheolen Photocytenmitochondrien vorhanden sind. Diese benötigen den über die Tracheen erhaltenen Sauerstoff für die Produktion von ATP. In diesem Fall ist kein Leuchten möglich, da der für den Leuchtvorgang benötigte Sauerstoff in den Mitochondrien verwertet wird. Bei der Anwesenheit von Stickstoffmonoxid werden die Mitochondrien gehindert, Sauerstoff aufzunehmen. Die Freisetzung von Stickstoffmonoxid erfolgt aus Arginin auf Befehl des zentralen Nervensystems. Durch den damit einhergehenden Anstieg an Sauerstoff in den Photocyten ist im Folgenden die Oxidation des Luciferins durch den anwesenden Sauerstoff möglich, wodurch Licht emittiert wird. Das schnelle Abklingen basiert vermutlich auf dem schnellen Zerfall des Stickstoffmonoxids. Das Blinken wird dabei über die Anwesenheit von Stickstoffmonoxid reguliert. Für ein Aufleuchten ist eine hohe Konzentration von Stickstoffmonoxid verantwortlich.<sup>134</sup>

---

<sup>131</sup> Vgl. Dettner, Konrad: Biolumineszenz. 2003. S. 606.

<sup>132</sup> Vgl. ebd. S. 606.

<sup>133</sup> Vgl. ebd. S. 607.

<sup>134</sup> Vgl. ebd. S. 608.

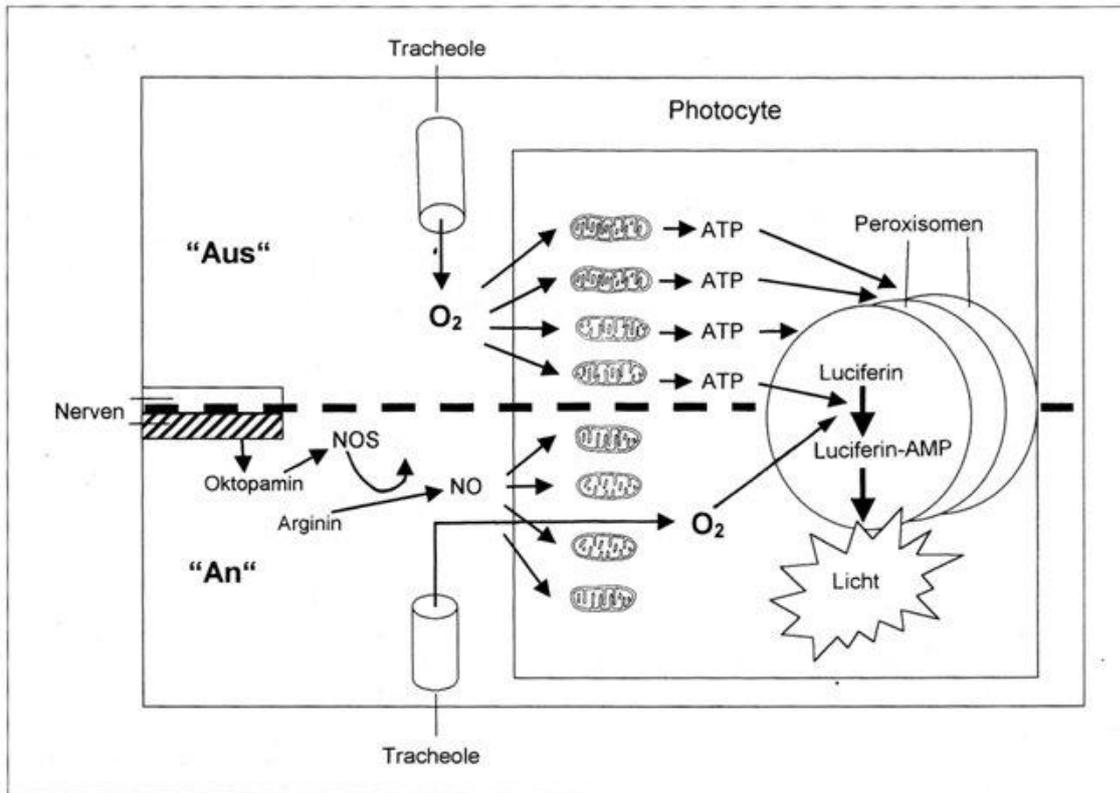


Abbildung 2-12: Schematischer Vorgang im Leuchtorgan zur Aktivierung und Deaktivierung der Leuchtfunktion im Leuchtkäfer (Lampyridae).<sup>135</sup>

### Bakterienlumineszenz

Das sekundäre Leuchten vieler Meeresorganismen und besonders toter Fische sowie von Fleisch hängt mit dem Auftreten von Leuchtbakterien zusammen. Die Funktion des Leuchtens bei den Bakterien ist jedoch noch unklar.<sup>136</sup> Es steht jedoch fest, dass die Lumineszenz an die Anwesenheit von Sauerstoff und das Vorhandensein eines salzhaltigen Mediums gebunden ist.<sup>137</sup> Für die Bakterienlumineszenz gilt anders als bei anderen Biolumineszenzvertretern nicht das typische Luciferin-Luciferase-System. Bakterien verfügen zwar über eine Luciferase, doch konnte noch kein typisches Luciferin gefunden werden. Neben der Luciferase sind Dihydroflavinmononucleotid (FMNH<sub>2</sub>), ein langkettiger aliphatischer Aldehyd und Luftsauerstoff für die Leuchtreaktion verant-

<sup>135</sup> Dettner, Konrad: Biolumineszenz. 2003. S. 608.

<sup>136</sup> Vgl. Brandl, Herbert: Biologische und chemische Aspekte der Biolumineszenz (I). 1982. S. 2ff.

<sup>137</sup> Vgl. Brandl, Herbert: Biologische und chemische Aspekte der Biolumineszenz (II). In: Praxis der Naturwissenschaften. 31. Jg. Heft 2. 1982. S. 38.

wortlich. Als Gesamtreaktion kann die in Abbildung 2-13 dargestellte Reaktion angenommen werden.<sup>138</sup>

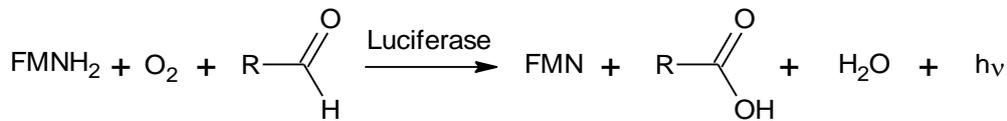


Abbildung 2-13: Lumineszenzreaktion bei Bakterien.<sup>139</sup>

Der Mechanismus der Leuchtreaktion verläuft vermutlich über den von Hostings und Neilson dargestellten Weg, bei dem FMNH<sub>2</sub> zunächst mit der Luciferase zu einem Komplex reagiert. Aus diesem Komplex geht dann durch Oxidation das 4α-Flavinhydroperoxid hervor, welches unter Addition mit dem Aldehyden zu einem Peroxyhemiacetal reagiert. Nach der Abspaltung der Carbonsäure entsteht 4α-Hydroxyflavin im angeregten Zustand. Dieses zerfällt im Folgenden unter Emission von Licht in FMN und Wasser.

<sup>138</sup> Vgl. Brandl, Herbert: Biologische und chemische Aspekte der Biolumineszenz (II). 1982. S. 37.

<sup>139</sup> Eigene Darstellung nach Brandl, Herbert: Biologische und chemische Aspekte der Biolumineszenz (II). 1982. S. 37.

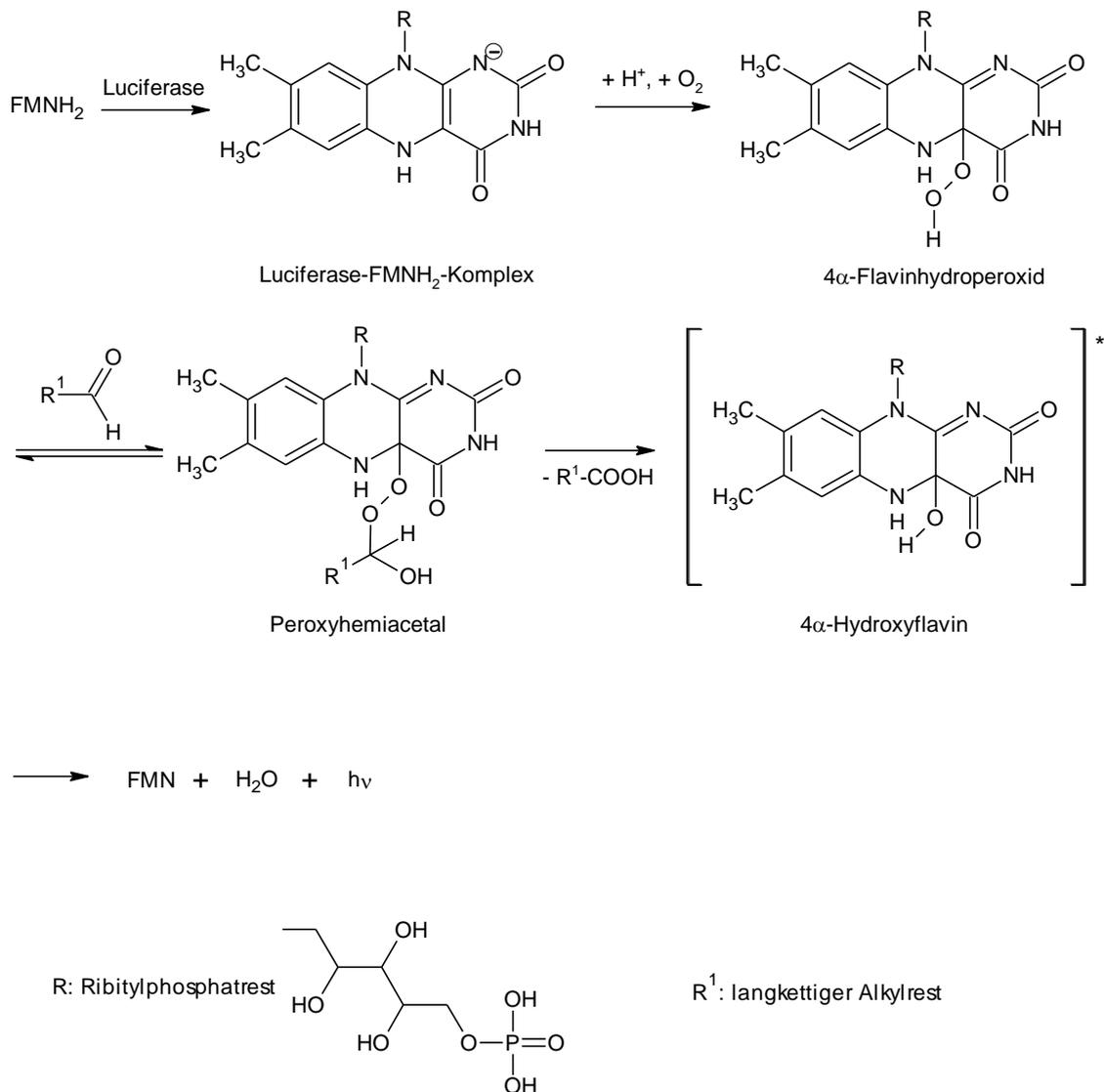


Abbildung 2-14: Mechanismus der Lumineszenzreaktion bei Bakterien.<sup>140</sup>

## Leuchtende Pilze

Leuchtende Pilze sind häufig die Ursache von leuchtendem Holz, welches selbst nicht imstande ist, zu lumineszieren, aber infolge eines Pilzbefalls zu Leuchten vermag. Während die Bedeutung der Biolumineszenz bei vielen Tieren, wie Meeresorganismen und Glühwürmchen, weitestgehend aufgeklärt ist, ist die Forschung auf dem Gebiet der Erkundung der Bedeutung von Biolumineszenz bei Pilzen wie auch bei Bakterien weniger weit fortgeschritten.<sup>141</sup> Es wird jedoch spekuliert, ob das Leuchten als Köder für Insekten diene, welche die Sporen der Pilze verteilen könnten. Eine weitere Möglichkeit be-

<sup>140</sup> Eigene Darstellung nach Brandl, Herbert: Biologische und chemische Aspekte der Biolumineszenz (II). 1982. S. 38.

<sup>141</sup> Vgl. Brandl, Herbert: Leuchtende Pilze und Pilzleuchtstoffe. In: Praxis der Naturwissenschaften. 49. Jg. Heft 3. 2000. S. 15.

stünde in der „Abwehr negativ phototroper Fungivorer“ oder in der aposematischen Signalsetzung, sodass beispielsweise die Giftigkeit damit kundgetan wird.<sup>142</sup>

Grundsätzlich kann die Gesamtheit der Leuchtpilze drei verschiedenen Gruppen zugeordnet werden. Diese drei Gruppen unterscheiden sich darin, wo das Pilzleuchten im Pilz selbst zu lokalisieren ist. Es gibt beispielsweise Pilze, bei denen ausschließlich der Fruchtkörper leuchtet; bei anderen hingegen leuchtet nur das Mycel. Die dritte Gruppe wird von den Pilzen gebildet, bei denen sowohl Fruchtkörper als auch Mycel leuchten können.<sup>143</sup> Der in Europa beheimatete bekannte Speisepilz Hallimasch<sup>144</sup> (*Armillariella mellea*) ist zu der Gruppe zu zählen, bei der nur das Pilzmycel zu leuchten imstande ist. Dieser trägt auch zu dem Leuchten von Holz bei, da sich sein Mycel durch das Holz ziehen kann und dort das Leuchten im Dunkeln verursacht.<sup>145</sup>

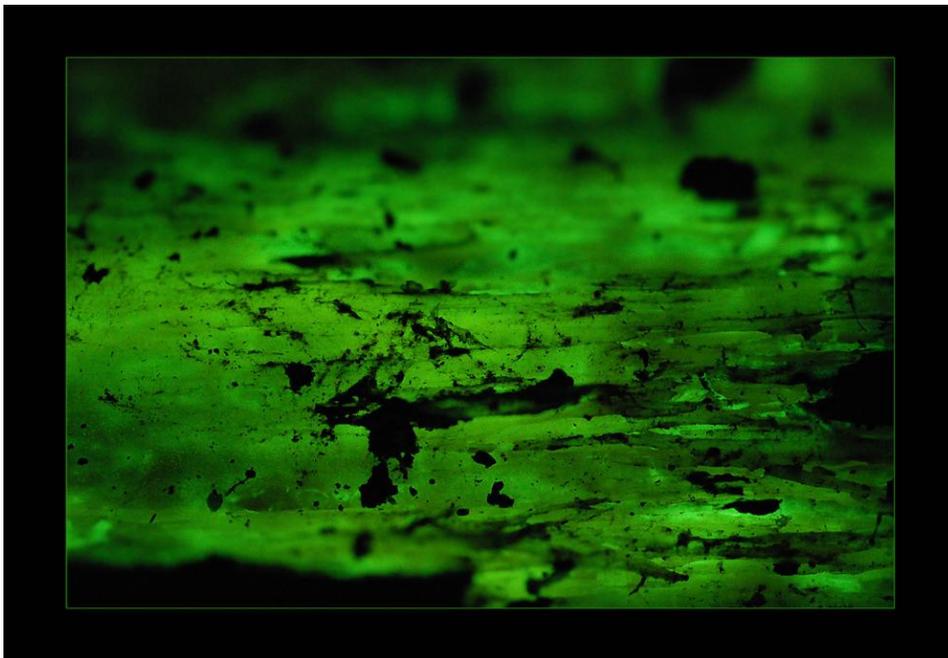


Abbildung 2-15: Im Dunkeln leuchtendes Hallimaschmycel, welches sich durch das Holz zieht.<sup>146</sup>

Das Leuchten des Hallimaschs ist auch für die in Stützbalken von Bergwerksstollen vorkommende „Lichtfäule“ verantwortlich. Da dieses Leuchten besonders hell ist, ist oftmals keine Grubenlampe notwendig.<sup>147</sup>

<sup>142</sup> Vgl. Dettner, Konrad: Biolumineszenz. 2003. S. 601.

<sup>143</sup> Vgl. Brandl, Herbert: Leuchtende Pilze und Pilzleuchtstoffe. 2000. S. 15.

<sup>144</sup> Obwohl es sich um einen Speisepilz handelt, ist dieser im rohen Zustand giftig (Vgl. Brandl, Herbert: Leuchtende Pilze und Pilzleuchtstoffe. In: Praxis der Naturwissenschaften. 49. Jg. Heft 3. 2000. S. 15).

<sup>145</sup> Vgl. Brandl, Herbert: Leuchtende Pilze und Pilzleuchtstoffe. 2000. S. 18.

<sup>146</sup> Lugerbauer, Karin: Biolumineszenz (Hallimasch) II. 02.02.2009. URL: <http://www.fotocommunity.de/pc/pc/mypics/460395/display/15887997> (letzter Zugriff am 28.03.2011).

Zur dritten Gruppe (leuchtender Fruchtkörper und leuchtendes Mycel) gehört der erst kürzlich von Dennis Desjardin entdeckte Leuchtpilz *Mycena silvaelucens*. Dieser wirkt bei Tageslicht recht unscheinbar, zeigt aber im Dunkeln eine helle grüne Lumineszenz. Mit dem Fund dieses Pilzes und weiterer sechs Arten gelang es, die Anzahl der biolumineszenten Arten auf 71 zu steigern.<sup>148</sup>



Abbildung 2-16: Der Leuchtpilz *Mycena silvaelucens* bei Tageslicht (links) und im Dunkeln (rechts).<sup>149</sup>

Wie die anderen Biolumineszenzarten verläuft auch die Lumineszenz der Pilze über das Zusammenwirken eines Pilz-Luciferins und einer dazugehörigen Luciferase. An der Lumineszenzreaktion sind bei den Pilzen zwei Enzyme beteiligt, die von Airth und Foerster als „soluble enzyme“ und „particulate enzyme“ bezeichnet werden. Nur durch das Zusammenwirken dieser beiden Enzyme kann eine Leuchtreaktion erfolgen.<sup>150</sup>

Airth und Foerster fanden weiterhin heraus, dass diese beiden Enzyme in allen drei von ihnen getesteten lumineszierenden Pilzarten, *Armillariella mellea*, *Collybia velutipes*

<sup>147</sup> Vgl. Brandl, Herbert: Leuchtende Pilze und Pilzleuchtstoffe. 2000. S. 15.

<sup>148</sup> Vgl. Briseño, Cinthia: Biolumineszenz. Forscher finden sieben neue Leuchtpilze. In: Spiegelonline Wissenschaft. URL: <http://www.spiegel.de/wissenschaft/natur/0,1518,653719,00.html> (letzter Zugriff am 28.03.2011).

<sup>149</sup> Briseño, Cinthia: Biolumineszenz. Forscher finden sieben neue Leuchtpilze. URL:

<http://www.spiegel.de/fotostrecke/fotostrecke-47516-3.html> und

<http://www.spiegel.de/fotostrecke/fotostrecke-47516-4.html> (letzter Zugriff am 28.03.2011).

<sup>150</sup> Airth und Foerster haben dazu Versuche mit der lumineszierenden Art des *Panus strypticus luminescens* aus Amerika und der nichtlumineszierenden Art *Panus strypticus non-luminescens* aus Europa durchgeführt. Das Resultat dieser Versuchsreihe besteht darin, dass ein Leuchten nur durch die beiden Enzyme erfolgen kann, solange beide aktiv sind.

und *Panus strypticus luminescens*, gleichermaßen vorkommen.<sup>151</sup> Das folgende Schema soll die Lumineszenzreaktion, die in Pilzen abläuft, veranschaulichen:

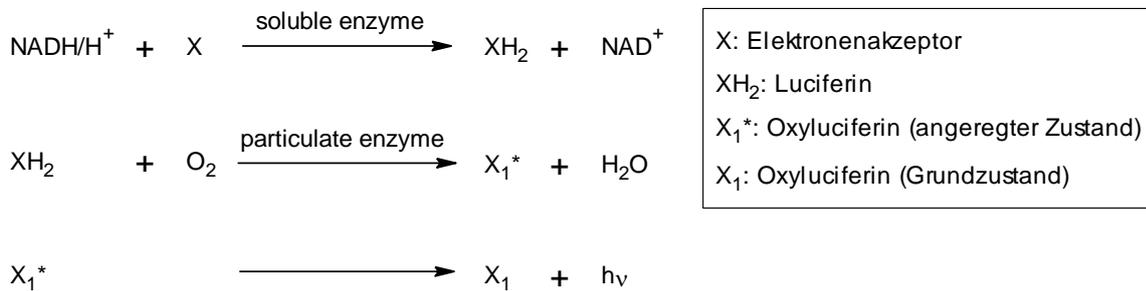


Abbildung 2-17: Reaktionen, die bei der Pilzlumineszenz ablaufen.<sup>152</sup>

### Bedeutung der Biolumineszenz für die Gentechnik

In der Gentechnik ermöglicht die Biolumineszenz eine Messung von Signalen in Form von Lichtblitzen.<sup>153</sup> Dies ist zu erreichen, indem die Reaktion des in dem amerikanischen Leuchtkäfer *Photinus pyralis* vorkommenden Enzyms Luciferase mit Luciferin bei Anwesenheit von ATP und  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen ausgenutzt wird. Die hier ablaufende oxidative Decarboxylierung des Luciferins kann somit dazu ausgenutzt werden, um eine Wechselwirkung zwischen einem bestimmten Wirkstoff und dem entsprechenden Protein, an welchem eine Wirkung hervorgerufen werden soll, zu verfolgen (Abbildung 2-18).<sup>154</sup> Gene müssen zunächst durch einen vorgeschalteten Promotor aktiviert werden, um die Biosynthese eines bestimmten Proteins zu veranlassen. Eine Kopplung des Luciferin/ Luciferase-Systems mit der Proteinbiosynthese erlaubt ein Sichtbarmachen dieses Vorgangs. Es muss daher der Promotor für ein Gen A mit dem Gen, welches das Enzym Luciferase codiert, verbunden werden. Mithilfe dieser Zusammenfügung gelingt es, durch den Einsatz eines Wirkstoffes, den Promotor für Gen A zu aktivieren und somit die Produktion des Luciferase-Gens zu veranlassen. Die Folge ist die Synthese von Luciferase, welche in Gegenwart von Luciferin, ATP und  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen in einer Chemo-

<sup>151</sup> Airth, Robert L. und G. Elizabeth Foerster: Enzymes associated with bioluminescence in *Panus strypticus luminescens* and *Panus strypticus non-luminescens*. In: Journal of Bacteriology. 88 Jg. Heft 5. 1964. S. 1378.

<sup>152</sup> Eigene Darstellung nach Brandl, Herbert: Leuchtende Pilze und Pilzleuchtstoffe. 2000. S. 16 und Airth, Robert L. und G. Elizabeth Foerster: Enzymes associated with bioluminescence in *Panus strypticus luminescens* and *Panus strypticus non-luminescens*. 1964. S. 1377.

<sup>153</sup> Vgl. Böhm, Hans-Joachim; Gerhard Klebe und Hugo Kubinyi: Wirkstoffdesign. Der Weg zum Arzneimittel. Heidelberg u.a. 2002. S. 223.

<sup>154</sup> Vgl. ebd. S. 224.

lumineszenz-Reaktion reagiert. Das Messen eines Lichtsignals verdeutlicht das Anschlagen eines Wirkstoffes auf einen Rezeptor.<sup>155</sup>

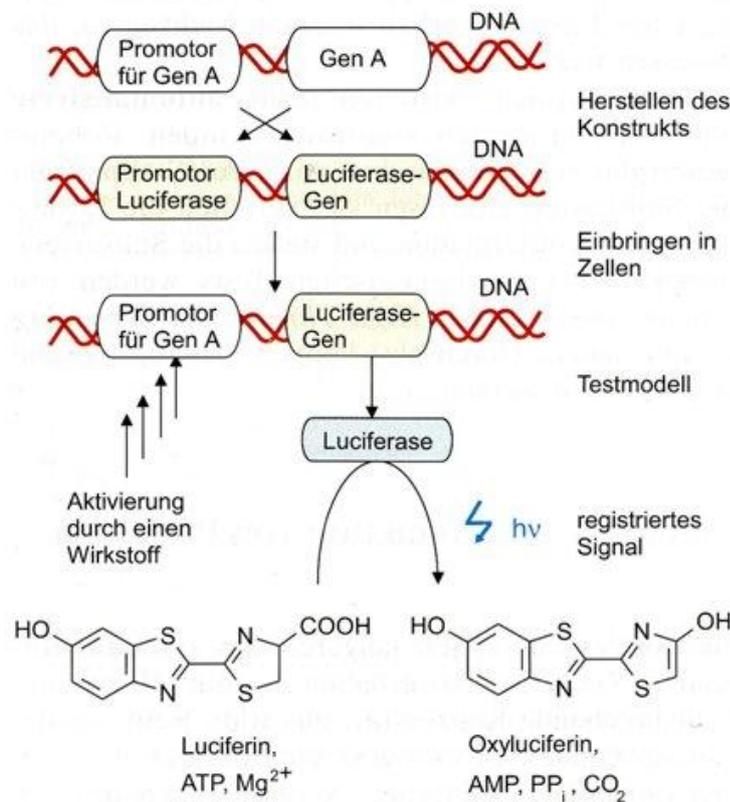


Abbildung 2-18: Schematische Darstellung der Verfolgung einer erzielten Wirkung mithilfe der Biolumineszenz.<sup>156</sup>

Weiterhin ist es aber auch möglich, geringe Mengen ATP nachzuweisen, ohne die eine Biolumineszenzreaktion nicht ablaufen kann. Es ist lediglich eine Menge von wenigen Picomol ( $10^{-12}$  mol) ATP erforderlich, um ein Leuchten hervorzurufen.<sup>157</sup> Es gelang sogar, eine Tabakpflanze zum Leuchten zu bringen, indem ein Luciferase-Gen in eine Tabakpflanze eingebracht wurde, welches dort die Produktion von Luciferase verursacht. Beim Gießen der Pflanze mit luciferinhaltigem Wasser wird eine Leuchtreaktion in Gang gesetzt. Die Tabakpflanze vermag dann, im Dunkeln zu leuchten.<sup>158</sup>

<sup>155</sup> Vgl. Böhm, Hans-Joachim; Gerhard Klebe und Hugo Kubinyi: Wirkstoffdesign. Der Weg zum Arzneimittel. 2002. S. 223.

<sup>156</sup> Ebd. S. 223.

<sup>157</sup> Vgl. Nelson, David und Michael Cox: Lehninger Biochemie. 2009. S. 671.

<sup>158</sup> Vgl. ebd. S. 671.

## Das grünfluoreszierende Protein (GFP)

Im Jahr 1961 gelang es Osamu Shimomura<sup>159</sup> und Frank Johnson aus der biolumineszierenden Qualle *Aequorea aequorea*<sup>160</sup> die an der Biolumineszenz beteiligten Substanzen zu isolieren. Sie fanden dabei heraus, dass es sich um das gemeinsame Wirken zweier Proteine handelt, bei denen eines als Photoprotein wirkt und ein anderes fluoresziert. Bei diesen beiden Proteinen handelt es sich um das blau lumineszierende Photoprotein Aequorin und das ‚grün fluoreszierende Protein‘ (GFP).<sup>161</sup> Weiterhin entdeckten sie, dass die Lumineszenz des Aequorins nicht wie bei anderen



Abbildung 2-19: Die Qualle *Aequorea aequorea*, aus der das Photoprotein Aequorin und das GFP isoliert wurden.<sup>162</sup>

Luciferinen von molekularem Sauerstoff abhängig ist, sondern lediglich auf die Anwesenheit von Calcium-Ionen angewiesen ist.

Die Calcium-Ionen werden durch Muskelaktivität freigesetzt. Infolge der Depolarisierung der Muskelfaser werden sie aus dem sarkoplasmatischen Reticulum abgesondert. Da nur eine sehr geringe Menge an Calcium-Ionen notwendig ist, um ein Leuchten hervorzurufen, kann mithilfe von Aequorin eine quantitative Analyse von Calcium-Ionen erfolgen.<sup>163</sup>

Die Reaktion des Aequorin-Coelenterazins kann wie folgt zusammengefasst werden:

---

<sup>159</sup> Osamu Shimomura (Biochemiker, USA, geboren in Japan) erhielt im Jahr 2008 gemeinsam mit Martin Chalfie (Biologe, USA) und Roger Tsien (Zellbiologe, USA) den Nobelpreis für Chemie „für die Entdeckung und Weiterentwicklung des grün fluoreszierenden Proteins“.

<sup>160</sup> Der Name *Aequorea aequorea* gilt als wissenschaftlich anerkannt, wobei die Forscher Arai und Brinckmann-Voss herausgefunden haben, dass es sich auch um die Art *Aequorea victoria* handeln könnte. Es liegen aber keine eindeutigen Ergebnisse zur wesentlichen Unterscheidung dieser beiden Quallen vor, sodass Shimomura den Namen *Aequorea aequorea* in seiner Veröffentlichung nutzt.

<sup>161</sup> Vgl. Shimomura, Osamu: Discovery of green fluorescent protein. In: Chalfie, Martin und Steven R. Kain (Hrsg.): Green fluorescent protein. Properties, Applications, and Protocols. 2. Auflage. Hoboken [u.a.] 2006. S. 1ff.

<sup>162</sup> Luquet, David: Méduse *Aequorea aequorea* en Méditerranée. 2005.

[http://www.curiosphere.tv/rdv\\_science/dossier3\\_couleurs/bio\\_biolumenscience.htm](http://www.curiosphere.tv/rdv_science/dossier3_couleurs/bio_biolumenscience.htm) (letzter Zugriff am 27.03.2011).

<sup>163</sup> Brandl, Herbert: Biologische und chemische Aspekte der Biolumineszenz (I). 1982. S. 10.

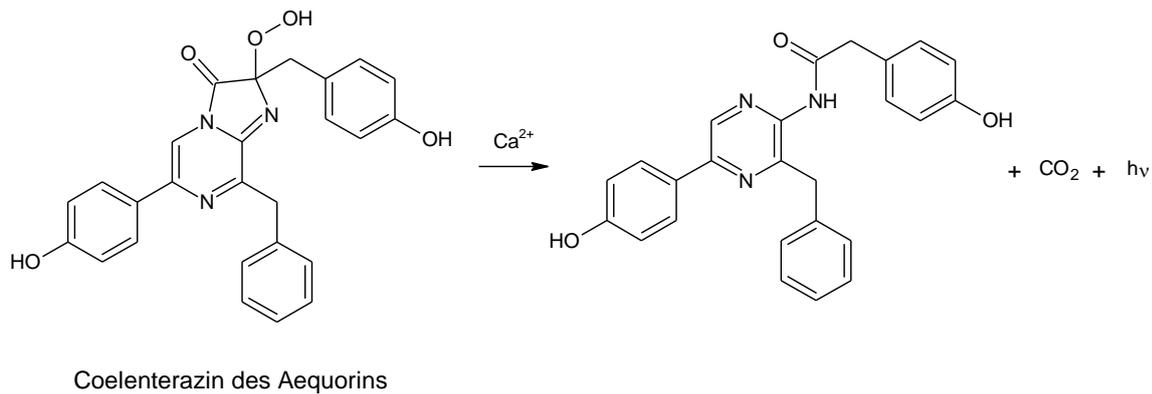


Abbildung 2-20: Gesamtgleichung der Lumineszenz des Photoprotein Aequorin.<sup>164</sup>

Das GFP fluoresziert hingegen grün bei der Einstrahlung von ultraviolettem Licht. Der Zusammenhang zwischen den beiden Proteinen liegt in einer Wechselwirkung zwischen dem Photoprotein und dem GFP, welche strahlungslos erfolgt. Dieser strahlungslose Energietransfer erfolgt über einen Förster-Mechanismus, bei dem die beiden Proteine sehr eng aneinander koordiniert vorliegen müssen. Somit ist es möglich, dass die Energie des Aequorins, welche im Falle einer Strahlung als blaues Licht mit der Wellenlänge von 460 nm abgegeben würde, vom GFP absorbiert werden kann. Die Absorptionsmaxima des GFPs liegen bei 400 nm und 480 nm. Das GFP ist folglich der eigentliche Lichtsender und emittiert im Wellenlängenbereich von 509 nm.<sup>165</sup>

In der Gentechnik wird nicht nur das zuvor erwähnte Prinzip angewandt, in welchem mithilfe des Luciferins eine chemische Reaktion in Gang gesetzt wird und so ein Verfolgen der Genaktivität über das Aussenden von Lichtblitzen ermöglicht wird; auch die Fluoreszenz des GFP kann für diese gentechnischen Zwecke angewandt werden. Der Vorteil liegt hier in einem dauerhaften Leuchten, welches eine ständige Bestrahlung voraussetzt. Durch dieses Leuchten können Vorgänge in einer lebenden Zelle, beispielsweise einer Tumorzelle, relativ zeitnah mittels eines Fluoreszenzmikroskops beobachtet werden.<sup>166</sup>

<sup>164</sup> Eigene Darstellung nach Albrecht, Steffen; Herbert Brandl und Waldemar Adam: Chemilumineszenz-Reaktionen. Anwendungen in der klinischen Chemie, Biochemie und Medizin. 1990. S. 231.

<sup>165</sup> Vgl. Shimomura, Osamu: Discovery of green fluorescent protein. 2006. S. 3ff.

<sup>166</sup> Vgl. Wiedenmann, Jörg: Fluoreszenzfarbstoffe. Fluoreszenzfarbstoff aus der Seeanemone Entacmaea quadricolor. 2008. In: Brunnengräber, Stefan: GfMU – Gesellschaft für Meeresaquaristik Ulm e.V. URL: <http://www.gfmu.de/artikel/berichte/floureszenz/index.htm> (letzter Zugriff am 27.03.2011).



Abbildung 2-21: Kupferanemone *Entacmaea quadricolor* aus dem Ulmer Aquarium.<sup>167</sup>

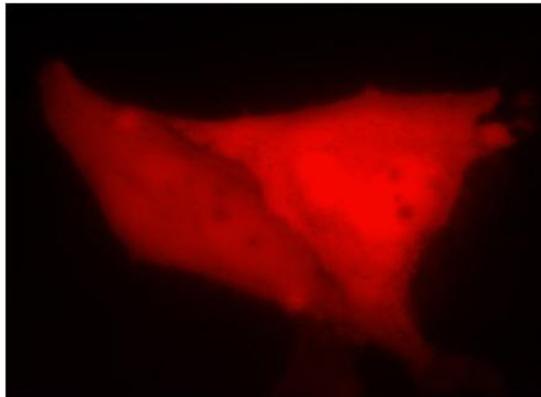
Da für diese Untersuchungen energiereiche Strahlung wie ultraviolettes Licht vonnöten ist, wirkt sich dies auch negativ auf das zu untersuchende Gewebe aus, da durch die Strahlen eine Schädigung des Gewebes einhergeht. Um diesem negativen Effekt entgegenzuwirken, wurde lange Zeit an einer Alternative zum *grün* fluoreszierenden Protein gesucht. Eine Fluoreszenz in einem langwelligeren Bereich benötigt auch energieärmeres Licht zur Anregung und kann sich somit schonender auf das Gewebe auswirken. Im Jahr 1996 wurde ein Protein aus Nesseltieren isoliert, welches jedoch nicht dazu in der Lage war, zu biolumineszieren. Dennoch reagiert das Protein mit rotem Fluoreszenzlicht auf Anregung mit Licht. Da dieses Protein andere Nachteile wie „langsame Reifung des Fluorophors, die Tendenz zur Oligomerisierung und die teilweise Bildung von Aggregate“<sup>168</sup> zeigt, die zu einer schlechteren Durchführbarkeit der gentechnischen Untersuchungen führen, wurde weiterhin nach alternativen einsetzbaren fluoreszierenden Proteinen gesucht. Gefunden wurde das rotfluoreszierende Protein eqFP611 der Kupferanemone *Entacmaea quadricolor*, welche im Roten Meer, um Australien und Indonesien beheimatet ist. Diese zeigte im Gegensatz zu dem aus den Nesseltieren gewonnenen Protein eine schnelle Reifung und eine geringe Tendenz zur Oligomerisierung. Durch dieses Protein gelingt es, Tumorzellen so von anderen Zellen

---

<sup>167</sup> Wiedenmann, Jörg: Fluoreszenzfarbstoffe. Fluoreszenzfarbstoff aus der Seeanemone *Entacmaea quadricolor*. 2008. In: Brunnengräber, Stefan: GfMU – Gesellschaft für Meeresaquaristik Ulm e.V. URL: <http://www.gfmu.de/artikel/berichte/floureszenz/index.htm> (letzter Zugriff am 27.03.2011).

<sup>168</sup> Ebd.

unterscheiden zu können, dass die Tumorzellen in Verbindung mit dem rotfluoreszierenden Protein rot leuchten.<sup>169</sup>



**Abbildung 2-22: Rotfluoreszierende Tumorzellen, die an das rotfluoreszierenden Protein eqFP611 gekoppelt wurden.**<sup>170</sup>

Insgesamt konnte mit rotfluoreszierenden Proteinen auch eine bessere Beobachtung festgestellt werden, da die Eigenfluoreszenz der Zellen stärker vernachlässigt werden kann und die Streuung auch mit dem langwelligeren Licht abnimmt.<sup>171</sup>

#### 2.2.4 Tribolumineszenz

Bei der Tribolumineszenz handelt es sich um ein sehr altes Phänomen, welches schon 1661 bekannt war, jedoch noch nicht genügend untersucht wurde.<sup>172</sup> Francis Bacon schrieb schon 1605 in seinem Artikel „The Advancement of Learning“ über das tribolumineszente Verhalten von Zucker.<sup>173</sup> Erst in den 50er Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts begann die Forschung, sich intensiver mit den Vorgängen der Tribolumineszenz zu beschäftigen.<sup>174</sup>

Der Begriff ‚Tribolumineszenz‘ wurde schon 1895 von Wiedemann und Schmidt geprägt und meinte Vorgänge, bei denen durch „mechanische Bearbeitung von Feststoff-

---

<sup>169</sup> Vgl. Wiedemann, Jörg: Fluoreszenzfarbstoffe. Fluoreszenzfarbstoff aus der Seeanemone *Entacmaea quadricolor*. 2008.

<sup>170</sup> Ebd.

<sup>171</sup> Vgl. ebd.

<sup>172</sup> Vgl. Thiessen, Peter Adolf und Klaus Meyer: Tribolumineszenz bei Verformungsvorgängen fester Körper. In: *Naturwissenschaften*. 57. Jg. Heft 9. S. 423.

<sup>173</sup> Vgl. Walton, Alan J.: Triboluminescence. In: *Advances in Physics*. 26. Jg. Heft 6. 1977. S. 889.

<sup>174</sup> Vgl. Thiessen, Peter Adolf und Klaus Meyer: Tribolumineszenz bei Verformungsvorgängen fester Körper. In: *Naturwissenschaften*. 57. Jg. Heft 9. S. 423.

fen<sup>175</sup> eine Emission von Licht beobachtet werden kann, die als ‚kaltes Licht‘ aus dem Festkörper austritt. Im Laufe der Forschung konnte jedoch gezeigt werden, dass es sich nicht um ein vollständig ‚kaltes Leuchten‘ handelt, da die Emission des Lichtes mit einer Temperaturstrahlung einhergeht. Auf dieser Grundlage wurde der Begriff der ‚Tribolumineszenz‘ insofern erweitert, dass von ‚triboinduzierte[r] Thermostrahlung‘<sup>176</sup> gesprochen wird, wenn die Lichtemission von einer Thermostrahlung begleitet ist. Somit ist neben der eigentlichen Lumineszenz, der ‚kalten‘ Emission auch eine ‚heiße‘ Strahlung inbegriffen, was für die Lumineszenz als solche ungewöhnlich ist.<sup>177</sup>

Alan J. Walton unternimmt eine Einteilung verschiedener triboinduzierter Phänomene. Er führt dabei folgende sieben Vorgänge auf: Deformationslumineszenz, triboinduzierte Gasentladungslumineszenz, triboinduzierte Elektrolumineszenz, triboinduzierte Photolumineszenz, triboinduzierte Resonanzstrahlung, triboinduzierte Thermolumineszenz und Lichtemission bei Phasenübergängen.<sup>178</sup> Da es sich folglich um viele verschiedene Anregungsmechanismen handelt, welche zudem noch nicht vollends aufgeklärt sind, wird eine detaillierte Behandlung dieser Mechanismen nicht beschrieben. Der im experimentellen Teil aufgeführte Versuch Tribolumineszenz von Zuckerkristallen wird dort (vgl. S. 131) näher erläutert.

Dass die Vielfalt an Phänomenen, die zur Tribolumineszenz führt, derartig groß ist, wird auch bei Walton klar, indem er beschreibt, dass sogar das Abrollen eines Klebebandes, bei dem ein Leuchten auftritt, zur Tribolumineszenz gezählt wird.<sup>179</sup> Eine solche Erscheinung ist auch bei selbstklebenden Briefumschlägen zu beobachten.

Eine genaue Deutung, welche Stoffe Tribolumineszenz zeigen, gibt es jedoch nicht. Bei einer Untersuchung diverser anorganischer und organischer Verbindungen konnte L. Tschugaeff zeigen, dass tribolumineszierende organische Verbindungen überwiegen. Von 400 getesteten organischen Stoffen zeigten 121 Tribolumineszenz. Bei den anorganischen 110 Stoffen leuchteten nur 6 infolge der Untersuchungen. Auf dem organischen Gebiet konnte er zeigen, dass aromatische Verbindungen vermehrt tribolumineszente Eigenschaften aufweisen und nur ein geringer Teil der aliphatischen Verbindungen

---

<sup>175</sup> Thiessen, Peter Adolf und Klaus Meyer: Tribolumineszenz bei Verformungsvorgängen fester Körper. S. 423.

<sup>176</sup> Ebd. S. 423.

<sup>177</sup> Vgl. ebd. S. 423.

<sup>178</sup> Vgl. Walton, Alan J.: Triboluminescence. In: *Advances in Physics*. 26. Jg. Heft 6. 1977. S. 888.

<sup>179</sup> Vgl. ebd. S. 888.

triboluminesziert.<sup>180</sup> Weitere Untersuchungen konnten einen Unterschied bei der Tribolumineszenz von optisch aktiven und racemischen Stoffen nachweisen. Ob die Tatsache, dass optisch aktive Substanzen Tribolumineszenz zeigen und racemische keine Tribolumineszenz zeigen auf einem Zufall beruht oder einer Regelmäßigkeit nachgeht, konnte er noch nicht bestätigen.<sup>181</sup>

### 2.2.5 Elektrolumineszenz

Bei der Elektrolumineszenz wird die Energie zur Anregung von Elektronen durch elektrische Energie gewonnen. Es kommt bei der Desaktivierung jedoch nicht zu einer Wärmeemission, sondern zu einer Abgabe der Energie in Form von Licht. In der Anwendung der Elektrolumineszenz werden beispielsweise leuchtende Halbleiter verwendet, die auch als LEDs (Licht Emittierende Diode) bekannt sind. Da die Lichtausbeute dieser LEDs wesentlich höher liegt als die einer Glühbirne, ist diese Form der Lichtproduktion in den letzten Jahren besonders attraktiv geworden. Neben dem kaum vorhandenen Energieverlust durch Wärme verfügen die LEDs über eine lange Lebensdauer (bis zu 100 000 Stunden) und sind zudem resistent gegenüber Erschütterungen.<sup>182</sup>

### Funktionsweise anorganischer Leuchtdioden

Anorganische Leuchtdioden bestehen, wie oben bereits erwähnt, aus mehreren Halbleiterschichten, die insgesamt nur ein Volumen von  $200 \mu\text{m}^3$  einnehmen. Die Funktionsweise ist am besten mit dem Energiebändermodell zu erklären.

In Halbleitern überlappen Valenzband und Leitungsband nicht, so wie es bei den Metallen der Fall ist. Zwischen den beiden Bändern ist in Halbleitern eine kleine Bandlücke vorhanden, wie sie auch in Isolatoren vorliegt. Entgegen der großen Bandlücke der Isolatoren liegt im Halbleiter nur eine kleine Lücke vor, die von den Elektronen überwunden werden kann.

---

<sup>180</sup> Vgl. Tschugaeff, L.: Über Tribolumineszenz. In: Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 34. Jg. Heft 2. 1901. S. 1823.

<sup>181</sup> Vgl. ebd. S. 1825.

<sup>182</sup> Vgl. Salbeck, Josef und Thorsten Gerloff: Elektrolumineszenz. Wissenschaftliche Grundlagen und Highlights. In: Praxis der Naturwissenschaften. 53. Jg. Heft 3. 2004. S. 8.

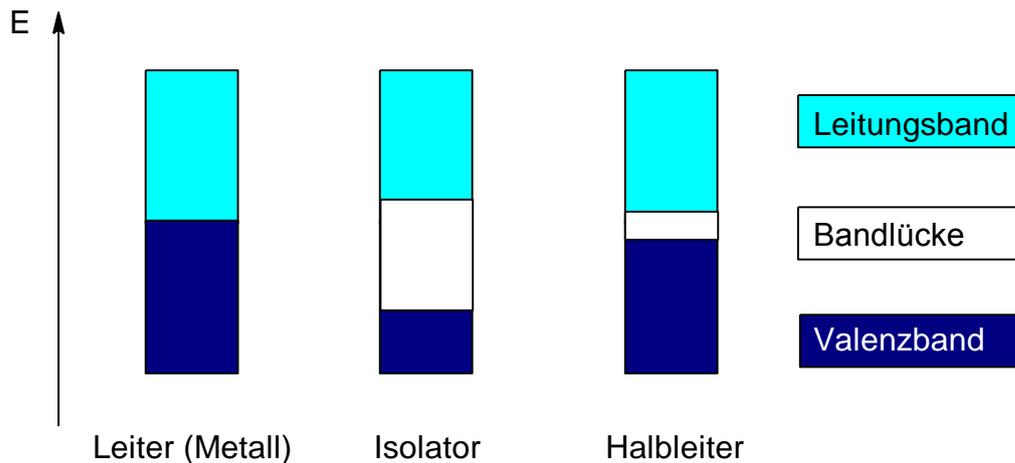


Abbildung 2-23: Energiebändermodell für Leiter, Isolatoren und Halbleiter.<sup>183</sup>

Für eine funktionierende Elektrolumineszenz ist diese Bandlücke entscheidend, da ohne Bandlücke eine strahlungslose Desaktivierung erfolgen würde. Dies erklärt auch, warum reine Metalle nicht in LEDs eingesetzt werden können.<sup>184</sup>

Wird ein Elektron aus dem Valenzband so stark angeregt, dass es in das darüber liegende Leitungsband wechseln kann, hinterlässt es im Valenzband einen Elektronendefizit, der auch als positiv geladenes Loch bzw. Defektelektron bezeichnet wird. Im Leitungsband ist hingegen eine negative Ladung durch das angeregte Elektron zu verzeichnen. Die anderen im Valenzband enthaltenen Elektronen können durch Bewegung dieses hinterlassene Loch verschieben, indem ein anderes Elektron an die Stelle des Lochs tritt. Gleichmaßen kann sich das Elektron im Leitungsband frei bewegen.<sup>185</sup> Bei dem Rückfall des Elektrons aus dem Leitungsband in das Valenzband wird durch die Rekombination von Elektron und Loch die Energiedifferenz (Größe der Bandlücke) in Form von Licht abgegeben. Dabei verhält sich die Wellenlänge im Verhältnis zur Größe der Bandlücke: Je größer die Bandlücke, desto kleiner ist die Wellenlänge und desto energiereicher ist das emittierte Licht.<sup>186</sup>

<sup>183</sup> Eigene Darstellung nach Salbeck, Josef und Thorsten Gerloff: Elektrolumineszenz. Wissenschaftliche Grundlagen und Highlights. 2004. S. 8.

<sup>184</sup> Vgl. Bohrmann-Linde, Claudia: Von der Elektrolysezelle zur Leuchtdiode – Elektrolumineszenz im Chemieunterricht. In: Praxis der Naturwissenschaften. 53. Jg. Heft 3. 2004. S. 16.

<sup>185</sup> Vgl. Hillmer, Hartmut und Josef Salbeck: Materialien der Optoelektronik – Grundlagen und Anwendungen. 2005. S. 725.

<sup>186</sup> Vgl. Bohrmann-Linde, Claudia: Von der Elektrolysezelle zur Leuchtdiode – Elektrolumineszenz im Chemieunterricht. 2004. S. 13.

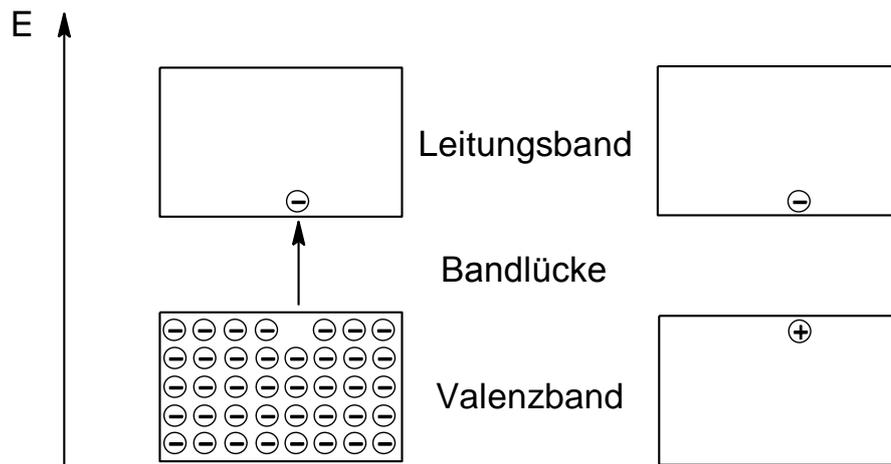


Abbildung 2-24: Schematische Darstellung der Bildung von Elektronen-Loch-Paaren.<sup>187</sup>

Die Abstände zwischen Valenz- und Leitungsband hängen von den jeweils verwendeten Halbleitermaterialien ab und lassen sich durch spezielle Wahl dieser verändern. Somit ist es möglich, Licht verschiedener Wellenlänge und damit einhergehend Licht mit unterschiedlichen Farben zu emittieren. Schon lange ist es möglich, LEDs zu produzieren, die rotes Licht emittieren. Neuerdings gelingt es auch, LEDs herzustellen, die blaues und grünes Licht emittieren. Daher sind nun auch LEDs, die weißes Licht emittieren, zugänglich. Nach dem additiven Mischen lässt sich aus rotem, blauem und grünem Licht weißes Licht erhalten. Weißes Licht kann jedoch auch über ein Kombinationsverfahren aus Elektrolumineszenz und Fluoreszenz gewonnen werden. Dazu wird eine blaue LED mit einer Schicht aus einem gelbfluoreszierenden Farbstoff versehen. Dieser Farbstoff ist befähigt, einen Teil des blauen LED-Lichts zu absorbieren und gelbes Fluoreszenzlicht zu emittieren. Gemischt mit dem noch blauen Anteil resultiert weißes Licht, welches im Alltag für Taschenlampen und Fahrradlampen eingesetzt wird.<sup>188</sup>

### Funktionsweise organischer Leuchtdioden

Neben den anorganischen LEDs existieren auch organischen Leuchtdioden (OLEDs), deren Herstellung weitaus unproblematischer ist als die der anorganischen Leuchtdio-

<sup>187</sup> Eigene Darstellung nach Hillmer, Hartmut und Josef Salbeck: Materialien der Optoelektronik – Grundlagen und Anwendungen. 2005. S. 725.

<sup>188</sup> Vgl. Salbeck, Josef und Thorsten Gerloff: Elektrolumineszenz. Wissenschaftliche Grundlagen und Highlights. 2004. S. 9.

den. Während bei anorganischen LEDs die Erstellung eines „perfekten Kristalls“<sup>189</sup> erforderlich ist, der gezielt dotiert nur im kleinen Maßstab produziert werden kann, handelt es sich bei OLEDs um Flächenleuchtdioden, die entweder als Einschichtsystem oder als Mehrschichtsystem generiert sind. Dabei wird in einem Einschichtsystem die Anordnung so gewählt, dass sich das organische Material zwischen den beiden Elektroden befindet. Damit der Lichtaustritt, welcher auch hier durch die Rekombination von Elektron-Loch-Paaren im Inneren des organischen Materials erfolgt, sichtbar ist, muss das Material mindestens einer dieser Elektroden durchsichtig sein.<sup>190</sup>

Anstelle einer Anregung eines Elektrons vom HOMO ins LUMO, findet Einführung eines Elektrons ins LUMO durch das Anlegen einer Spannung statt. Das jeweilige Elektron entstammt der Kathode, die somit als Elektronendonator wirkt. Im Gegenzug entzieht die Anode ein Elektron aus dem HOMO, wodurch es zu dem erforderlichen Elektronen-Loch-Paar kommt.<sup>191</sup> Durch anschließende Rekombination kommt es zur Lichterzeugung.

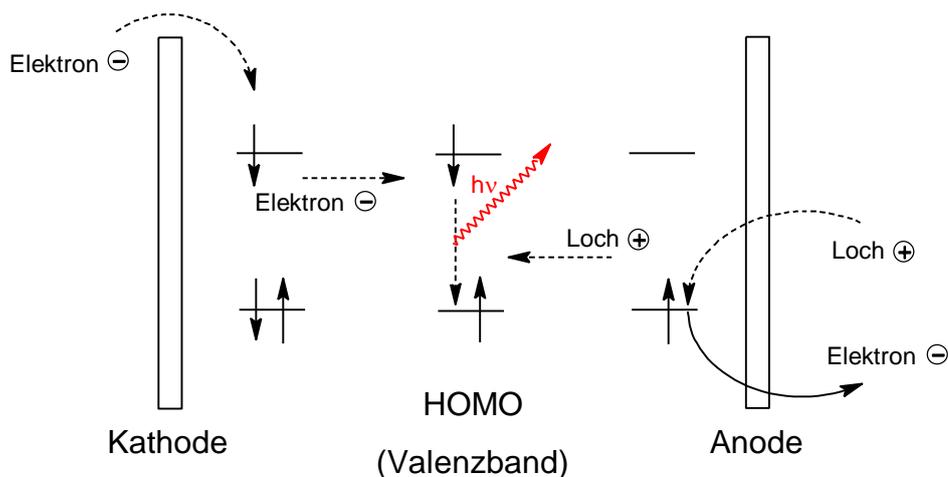


Abbildung 2-25: Prinzip der Funktionsweise von organischen LEDs.<sup>192</sup>

Vom Prinzip ist die Grundlage gleich der der Elektrolyse. Es wird ein Prozess herbeigeführt, der freiwillig nicht ablaufen würde. Claudia Bohrmann-Linde bezeichnet die Rekombination der Elektrolumineszenz daher auch in einem Vergleich zur Elektrolyse als

<sup>189</sup> Salbeck, Josef und Thorsten Gerloff: Elektrolumineszenz. Wissenschaftliche Grundlagen und Highlights. 2004. S. 9.

<sup>190</sup> Vgl. ebd. S. 9.

<sup>191</sup> Vgl. ebd. S. 10.

<sup>192</sup> Eigene Darstellung nach Salbeck, Josef und Thorsten Gerloff: Elektrolumineszenz. Wissenschaftliche Grundlagen und Highlights. 2004. S. 10.

eine „entartete intramolekulare Redoxreaktion“<sup>193</sup>, während es sich bei der Elektrolyse um einen intermolekularen Elektronentransfer handele.<sup>194</sup>

Ein Versuch, der die praktische Umsetzung ermöglichen soll ist „Das leuchtende Scherblatt“, welcher an der Uni Duisburg im Rahmen eines Projektes ausgearbeitet wurde. Claudia Bohrmann und Michael Tausch stellen diesen Versuch als einen Versuch zur Elektrolumineszenz vor, der mit unbedenklichen Chemikalien auskommt. Ziel ist es, ein Scherblatt eines Elektrorasierers zum Leuchten zu bringen. Bei dem Versuch dienen zwei solcher Elektrorasierscherblätter als Elektroden. Sie befinden sich in einer Lösung aus einem Ruthenium-Komplex in Wasser, zu welchem EDTA als Opferdonor hinzugefügt wird. Als Pufferlösung wird eine Dinatriumhydrogenphosphat/Natriumdihydrogenphosphat-Lösung verwendet.<sup>195</sup>

Bei der Erprobung der Versuche für diesen Experimentierkasten ist es jedoch nicht gelungen, diesen Versuch erfolgreich umzusetzen. Es wurde daher darauf verzichtet, den Versuch in den Experimentierkasten aufzunehmen, da es sich hierbei um eine Zusammenstellung von Versuchen handelt, die ohne Probleme funktionieren sollen.

### 2.2.6 Sonolumineszenz

Die Sonolumineszenz stellt den Teilbereich der Lumineszenz dar, in welchem eine Anregung von Elektronen durch Ultraschall erreicht werden kann. Ultraschall besitzt eine Frequenz von etwa 16 kHz bis 10 MHz und wird in der Regel über flüssige Medien weitergeleitet, da in gasförmigen Medien keine große Reichweite besteht.<sup>196</sup>

1927 fanden W. T. Richards und A. L. Loomis heraus, dass Ultraschall der Auslöser für bestimmte chemische Reaktionen sein kann und diese sogar beeinflussen kann. Bei der Anwendung von Ultraschall kommt es zur Kavitation, was bedeutet, dass Gasbläschen aufgerissen werden und damit starke Stoßwellen produzieren und eine enorme thermische Energie freisetzen. Dies führt dazu, dass die Teilchen, die dem Ultraschall ausge-

---

<sup>193</sup> Bohrmann-Linde, Claudia: Von der Elektrolysezelle zur Leuchtdiode – Elektrolumineszenz im Chemieunterricht. 2004. S. 13.

<sup>194</sup> Vgl. ebd. S. 13.

<sup>195</sup> Vgl. Bohrmann, Claudia und Michael Tausch: Das leuchtende Scherblatt. Elektrolumineszenz mit unbedenklichen Chemikalien. In: Chemie in unserer Zeit. 36. Jg. Heft 3. 2002. S. 164-167.

<sup>196</sup> Vgl. Lühken, Armin und Hans Joachim Bader: von der Lumineszenz der Schwefelsäure bis zur Oxidation von Iodid. Einfache Versuche im Ultraschallbad. In: Chemie Konkret. 6. Jg. Heft 4. 1999. S. 185.

setzt sind, ionisieren und zu Radikalen werden können.<sup>197</sup> Auch die Sonolumineszenz geht mit dem Aufreißen der Kavitationsblasen einher. Sie gilt als „eine direkte Folgeerscheinung der Ionisation von Gasteilchen in der implodierenden Kavitationsblase“<sup>198</sup>. Genauere Erklärungen sind bei dem derzeitigen Wissensstand jedoch noch nicht möglich. Für die experimentelle Durchführung der Sonolumineszenz ist es von entscheidender Wichtigkeit, dass ein Gas in der Lösung, die zur Lumineszenz angeregt werden soll, gelöst ist und am besten stetig in die Reaktionslösung eingeleitet wird. Als Gase werden Edelgase, allen voran Argon, empfohlen.<sup>199</sup>

Es heißt, eine Durchführung in der Schule sei auch möglich, wenn anstelle des Argons Stickstoff als Gaskomponente eingesetzt wird, mit welcher die Schwefelsäure gesättigt wird. Bei der praktischen Erprobung dieses Experiments musste jedoch festgestellt werden, dass kein Leuchten der Schwefelsäure durch die Anregung im Ultraschallbad hervorgerufen werden kann. Dieser Versuch stellt somit für die Schule keine gesicherte Möglichkeit dar, den Schülern ein durch Ultraschall bewirktes Leuchten zu demonstrieren.

---

<sup>197</sup> Vgl. Lühken, Armin und Hans Joachim Bader: Leuchtende Schwefelsäure – Chemie im Ultraschallbad. In: Praxis der Naturwissenschaften. 49. Jg. Heft 1. 2000. S. 39.

<sup>198</sup> Lühken, Armin und Hans Joachim Bader: Von der Lumineszenz der Schwefelsäure bis zur Oxidation von Iodid. Einfache Versuche im Ultraschallbad. 1999. S. 186.

<sup>199</sup> Vgl. ebd. S. 189.

### 3 Experimenteller Teil

#### 3.1 Versuche zur Photolumineszenz – Fluoreszenz

#### Versuch 1: Extraktion und Fluoreszenz von Chlorophyll

#### Zeitbedarf

Vorbereitung: 2 Minuten

Durchführung: 5 Minuten

Nachbereitung: 2 Minuten

#### Chemikalien

Tabelle 3-1: Eingesetzte Chemikalien für den Versuch Fluoreszenz von Chlorophyll.

Chemikalien	Menge	H-Sätze	P-Sätze	Gefahrensymbole	Schuleinsatz
Grüner Tee					S I + S II
Propanon (Aceton)	5 mL	225, 319, 336, EUH066	210, 241, 243, 403+235, 305+351+338	Gefahr  	S I + S II (Ersatzweise kann auch Ethanol verwendet werden)

#### Geräte und Materialien

Reagenzglas, Schnappdeckelglas, Gummistopfen, UV-Lampe (366 nm)

## Aufbau

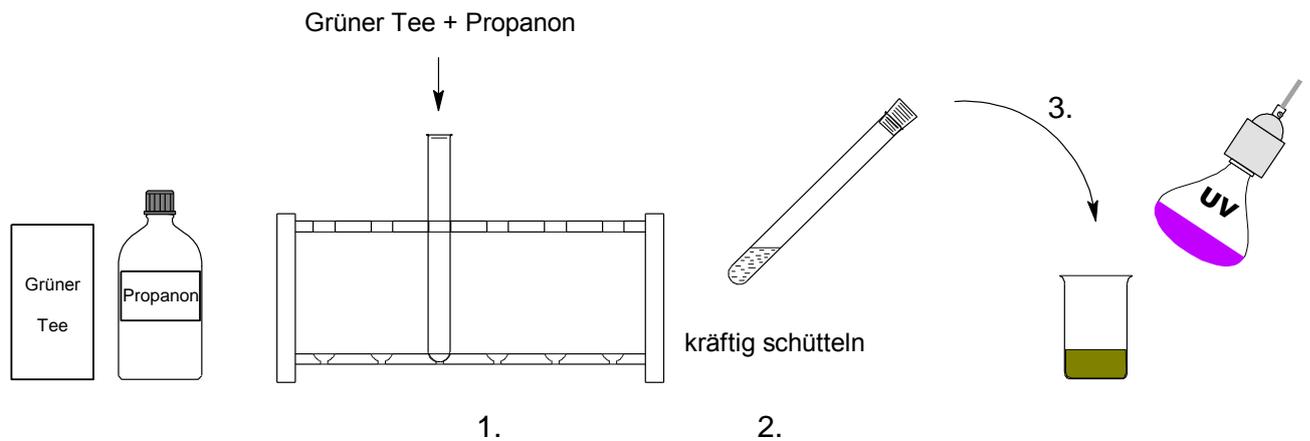


Abbildung 3-1: Schematischer Versuchsaufbau für Fluoreszenz von Chlorophyll.

## Durchführung

Ein Reagenzglas wird 1 cm hoch mit grünem Tee gefüllt. Anschließend werden 5 mL Propanon hinzugefügt. Das Reagenzglas wird dann mit dem Stopfen verschlossen und kräftig geschüttelt. Die chlorophyllhaltige Propanon-Lösung wird im Anschluss in ein Schnapdeckelglas dekantiert und im Dunkeln unter der UV-Lampe betrachtet.

## Beobachtung

Das zunächst farblose Propanon färbt sich in Verbindung mit dem grünen Tee grün und ergibt bei der Betrachtung unter der UV-Lampe eine rote Fluoreszenz.

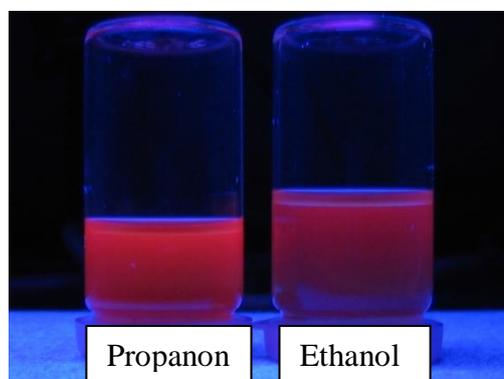


Abbildung 3-2: Chlorophyllextrakte in Propanon und Ethanol unter der UV-Lampe im Vergleich.

## Entsorgung

Die chlorophyllhaltige Propanon-Lösung wird in die organischen Lösungsmittelabfälle gegeben.

## Fachliche Auswertung der Versuchsergebnisse

Aus grünem Tee kann durch Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln Chlorophyll gewonnen werden. In diesem Fall wurden Propanon und Ethanol eingesetzt.

Bei Chlorophyll, auch Blattgrün genannt, handelt es sich um den grünen Pflanzenfarbstoff. Er gehört zu den Chlorinen, die den Porphyrinen im Aufbau sehr ähneln. Innerhalb des Chlorinrings ist zentral ein Magnesium-Ion gebunden. An den Chlorinring ist ein Cyclopentanonring gebunden. In einem weiteren Rest unterscheiden sich Chlorophyll a und b, die beide in natürlichem Chlorophyll vorkommen. Bei Chlorophyll a handelt es sich um die blaugrüne und bei Chlorophyll b um die gelbgrüne Komponente, die gemeinsam mit Carotinen und Xanthophyllen in den Chloroplasten der Pflanzen enthalten sind.<sup>200</sup>

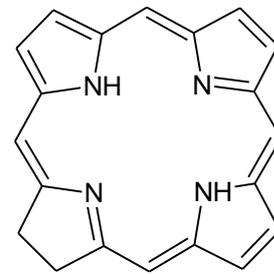


Abbildung 3-3: Strukturformel des Chlorins.

Porphyrine sind immer aus vier Pyrrolringen aufgebaut, welche über Kohlenstoffatome miteinander verbunden sind. Die Stickstoffatome der Pyrrolringe koordinieren bei Chlorophyll an das Magnesium-Ion.<sup>201</sup>

Chlorophyll dient bei der Photosynthese als lichtabsorbierender Farbstoff. Die so aufgenommene Lichtenergie wird größtenteils in Wärme überführt. Ein geringer Teil wird in chemisch gebundene Energie überführt.<sup>202</sup> Die grüne Farbe des Chlorophylls wird dadurch hervorgerufen, dass nichtgrünes Licht mithilfe des ausgeprägten konjugierten  $\pi$ -Elektronensystems absorbiert wird und somit grünes Licht reflektiert werden kann.<sup>203</sup>

Da bei vielen Pflanzen die Chlorophyllsynthese nur unter Lichteinstrahlung funktioniert, wird im Dunkeln kein Chlorophyll mehr nachgebildet und die Blätter bleichen

<sup>200</sup> Vgl. Habermehl, Gerhard; Peter E. Hammann; Hans C. Krebs und W. Ternes: Naturstoffchemie. Eine Einführung. 3., vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage. Berlin [u.a.] 2008. S. 530.

<sup>201</sup> Vgl. Bruice, Paula Y.: Organische Chemie. 5., aktualisierte Auflage. Aus dem Amerikanischen von Thomas Lazar. Deutsche Bearbeitung von Oliver Reiser. München [u.a.] 2007. S. 1103.

<sup>202</sup> Vgl. Walter, Wolfgang und Wittko Francke: Beyer Walter. Lehrbuch der Organischen Chemie. 24., überarbeitete Auflage. Mit 155 Abbildungen und 24 Tabellen. Stuttgart [u.a.] 2004. S. 977.

<sup>203</sup> Vgl. Bruice, Paula Y.: Organische Chemie. 2007. S. 639.

aus. Im Herbst wird das Chlorophyll abgebaut, daher erscheinen die Blätter nicht mehr grün. Die dann häufig vorkommende Rot-, Orange- oder Gelbfärbung der Blätter ist dadurch zu erklären, dass die Carotinoidfarbstoffe stabiler sind als das Chlorophyll. Sie sind auch sonst in den Pflanzen enthalten, werden jedoch von dem intensiven Chlorophyll überdeckt.<sup>204</sup>

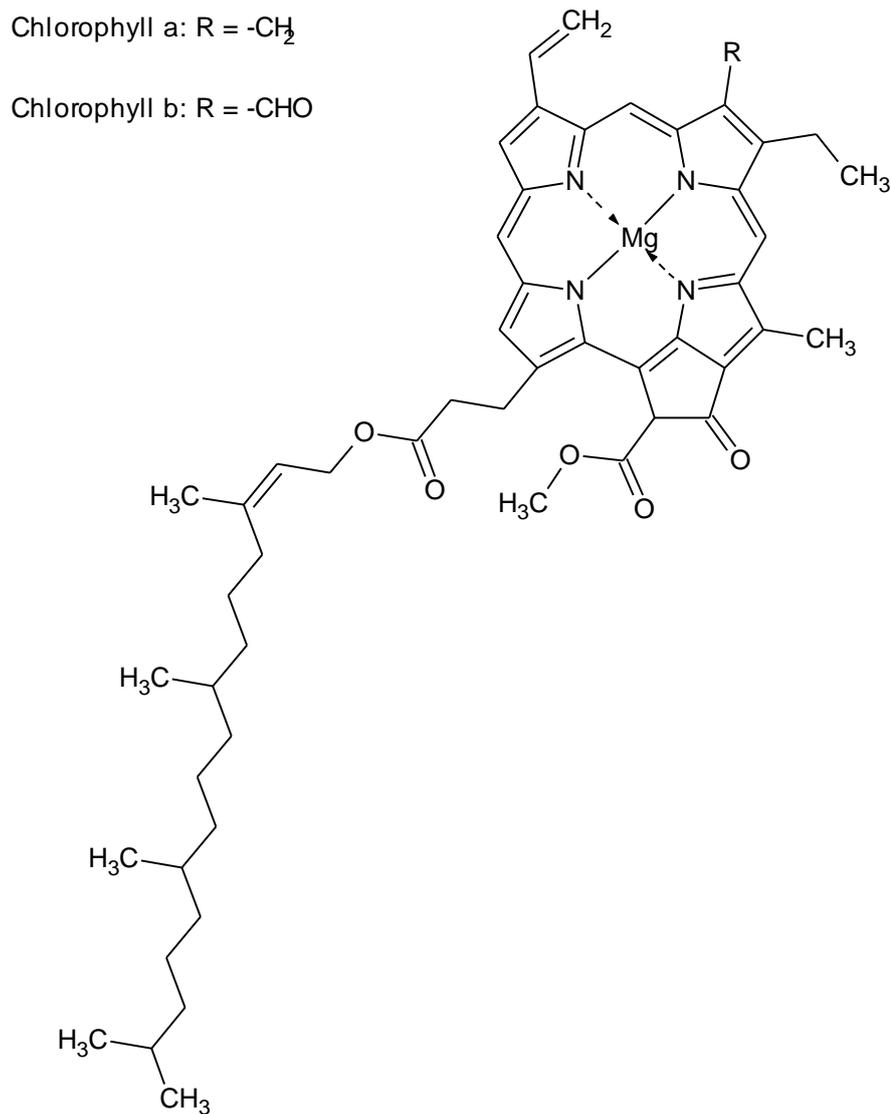


Abbildung 3-4: Struktur von Chlorophyll a und b.<sup>205</sup>

Bei Einstrahlung von UV-Licht verhält Chlorophyll sich wie ein Luminophor. Durch die Anregung mit energiereicher Strahlung kann eine Anregung von Elektronen auf ein

<sup>204</sup> Vgl. Walter, Wolfgang und Wittko Francke: Beyer Walter. Lehrbuch der Organischen Chemie. 2004. S. 731.

<sup>205</sup> Eigene Darstellung nach Bruice, Paula Y.: Organische Chemie. 2007. S. 639.

angeregtes Niveau erfolgen. Durch den Rückfall der Elektronen auf das Grundniveau wird langwelligere Strahlung emittiert, die im sichtbaren Bereich des Spektrums liegt (vgl. S. 10). Dies ist im Fall von Chlorophyll als Aussendung von rotem Licht zu erkennen.

## Versuch 2: Dracula-Tee

### Zeitbedarf

Vorbereitung: 2 Minuten

Durchführung: 5 Minuten

Nachbereitung: 2 Minuten

### Chemikalien

Tabelle 3-2: Eingesetzte Chemikalien für den Versuch Dracula-Tee.

Chemikalien	Menge	H-Sätze	P-Sätze	Gefahrensymbole	Schuleinsatz
<b>Pfefferminztee</b>	1 Teebeutel				S I + S II
<b>Essigsäure-ethylester (Ethylacetat)</b> $C_4H_8O_2$	100 mL	225, 319, 336, EUH066	210, 233, 241, 243, 305+351+338	Gefahr  	
<b>Wasserstoffperoxid-Lösung</b> $w = 0,3$ $H_2O_2$	10 mL	271, 332,302, 314	220, 261, 280, 312, 303+361+353, 305+351+338	Gefahr  	S I + S II

---

					
<b>Bis(2,4-dinitrophenyl)-oxalat (DNPO)</b>	1 Spatelsp.	315, 319, 335	261, 305+351+338	Achtung	S I + S II
$C_{14}H_6N_4O_{12}$					
<b>ODER</b>					
<b>Bis(2,4,6-trichlorophenyl)-oxalat (TCPO)</b>	1 Spatelsp.	315, 319, 335	261, 305+351+338	Achtung	S I + S II
$C_{14}H_4Cl_6O_4$					

---

## Geräte und Materialien

Becherglas (250 mL), Spatel, Messzylinder (100 mL), UV-Lampe (366 nm)

## Aufbau

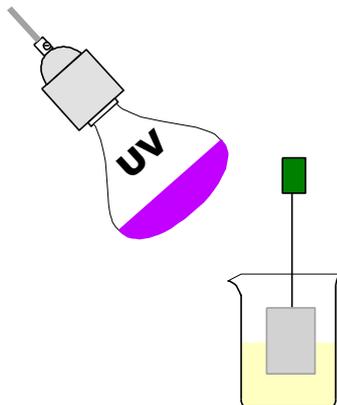


Abbildung 3-5: Schematischer Versuchsaufbau für Dracula-Tee.

## Durchführung

In ein 250 mL-Becherglas werden 100 mL Essigsäureethylester und 10 mL Wasserstoffperoxid-Lösung ( $w = 0,3$ ) sowie eine Spatelspitze DNPO (Bis(2,4-dinitrophenyl)-

oxalat) oder eine Spatelspitze TCPO (Bis(2,4,6-trichlorophenyl)-oxalat) gegeben. Anschließend wird ein Pfefferminzteebeutel in das Becherglas gehalten. Die Lösung wird unter dem UV-Licht betrachtet.

Anmerkung: Bei DNPO ist ein auf und ab Bewegen des Teebeutels notwendig, um eine dauerhafte Lumineszenz herbeizuführen. Bei TCPO ist es ausreichend, den Teebeutel in das Becherglas zu geben.

## Beobachtung

Sowohl mit DNPO als auch mit TCPO lassen sich unter UV-Licht intensiv rot leuchtende Lösungen herstellen. Das Leuchten klingt bei der Verwendung von DNPO sehr schnell ab, ist dafür sehr intensiv. Bei TCPO hält sich das Leuchten über einen längeren Zeitraum konstant, dafür aber etwas schwächer als bei DNPO. In beiden Fällen kann das Leuchten durch erneute Oxalat-Zugabe wiederholt werden.

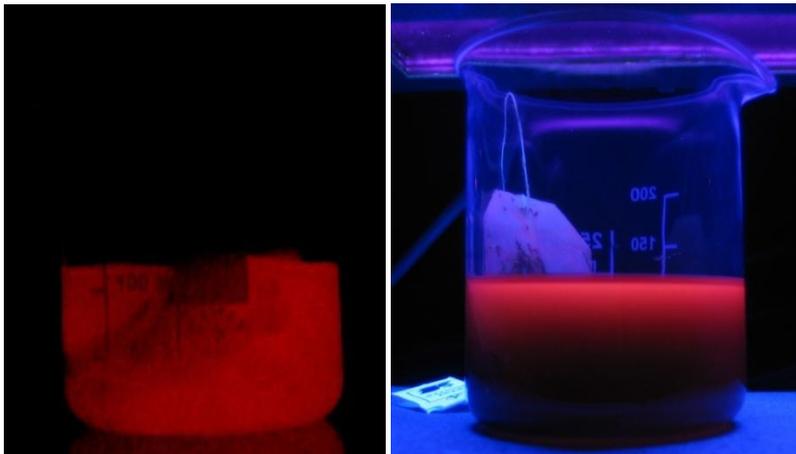


Abbildung 3-6: Dracula-Tee unter der UV-Lampe mit Verwendung von DNPO (links) und TCPO (rechts).

## Entsorgung

Der Teebeutel kann trocken in die Feststoffabfälle entsorgt werden. Der Wasserstoffperoxid-Anteil der Lösung muss verkocht werden; anschließend kann die Lösung in den Behälter für organische Lösungsmittel gegeben werden.

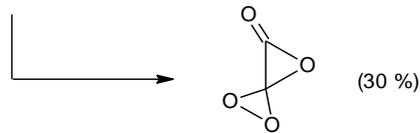
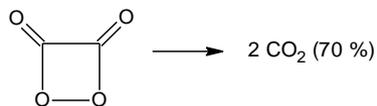
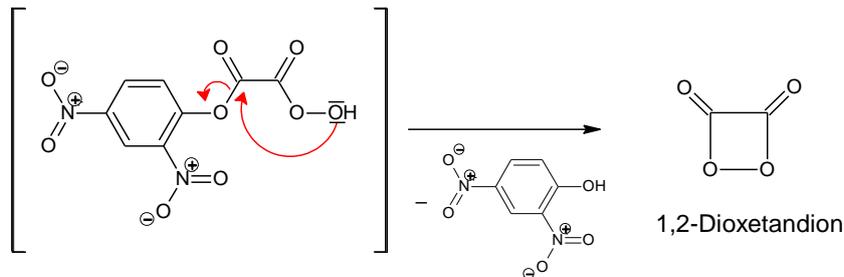
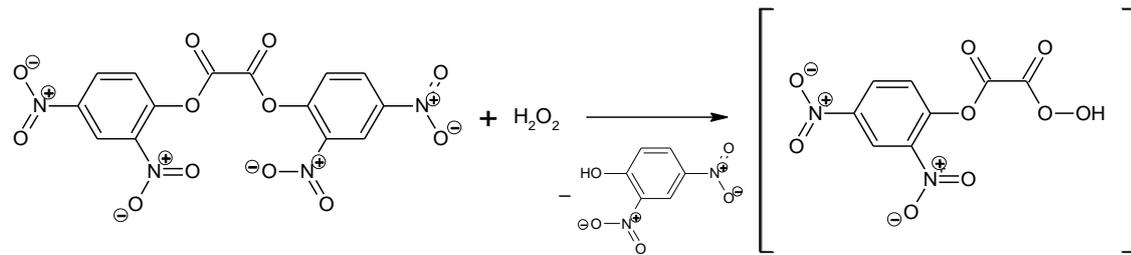
## Fachliche Auswertung der Versuchsergebnisse

Für die Lumineszenzreaktion ist wiederum das Chlorophyll, welches im Pfefferminzteebeutel enthalten ist, entscheidend (vgl. Theorie der Fluoreszenz von Chlorophyll, S. 61). Chlorophyll ist zwar nicht wasserlöslich, was aus seiner unpolaren Molekülstruktur (vgl. Abbildung 3-4: Struktur von Chlorophyll a und b.) hervorgeht, aber kann mit diversen aprotischen Lösungsmitteln aus Blättern extrahiert werden. Neben den in Versuch 1 verwendeten Lösungsmitteln Propanon und Ethanol kann auch Essigsäureethylester zu Lösen des Chlorophylls aus chlorophyllhaltigen Stoffen gebraucht werden.

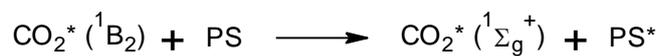
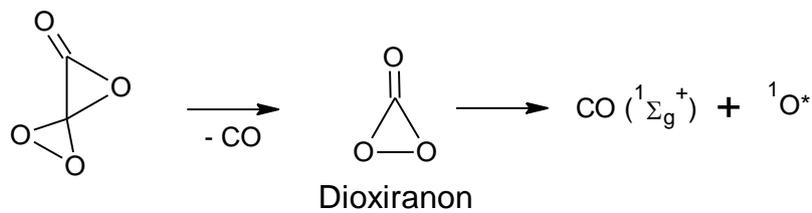
Der Oxalsäureester unterliegt zunächst einer Perhydrolyse, in welcher Wasserstoffperoxid durch 2,4-Dinitrophenol substituiert wird. Infolge eines Ringschlusses zum 1,2-Dioxetandion wird das zweite Molekül 2,4-Dinitrophenol abgespalten. Die weitere Reaktion verläuft zweigeteilt. Zum einen entsteht zu 70 % Kohlenstoffdioxid durch die Zersetzung des Dioxetandions. Zum anderen wird ein instabiles Oxalsäureperoxyanhydrid gebildet, welches die restlichen 30 % der Gesamtreaktion ausmacht. Dieses zerfällt im Folgenden zu Kohlenstoffmonoxid und Dioxiranon. Das Dioxiranon zerfällt wiederum zu Kohlenstoffmonoxid und atomarem Sauerstoff im Singulettzustand. Der atomare Sauerstoff vermag dann mit dem Kohlenstoffmonoxid zu angeregtem Kohlenstoffdioxid im Singulettzustand zu reagieren. Das angeregte Kohlenstoffdioxid fungiert letztlich als Überträger und gibt die Anregungsenergie an das Chlorophyll ab, welches in diesem Versuch als Photosensibilisator (PS) dient. Der Photosensibilisator kehrt dann unter Lichtemission in seinen elektronischen Grundzustand zurück.<sup>206</sup>

---

<sup>206</sup> Vgl. Brandl, Herbert: Chemolumineszenz. In: Wöhrle, Dieter; Michael Tausch und Wolf-Dieter Stohrer (Hrsg.): Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente. Weinheim 2005. S. 247.



Oxalsäureperoxyanhydrid (Dioxiranform)

Abbildung 3-7: Mechanismus der Reaktion von DNPO mit Wasserstoffperoxid.<sup>207</sup>

<sup>207</sup> Eigene Darstellung nach Brandl, Herbert: Chemolumineszenz. In: Wöhrle, Dieter; Michael Tausch und Wolf-Dieter Stohrer (Hrsg.): Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente. Weinheim 2005. S. 247.

## Versuch 3: Fluoreszenz von Riboflavin im Puddingpulver

### Zeitbedarf

Vorbereitung: 5 Minuten

Durchführung: 10 Minuten

Nachbereitung: 5 Minuten

### Chemikalien

Tabelle 3-3: Eingesetzte Chemikalien für den Versuch Fluoreszenz von Riboflavin im Puddingpulver.

Chemikalien	Menge	H-Sätze	P-Sätze	Gefahren- symbole	Schuleinsatz
<b>Vanille-Puddingpulver</b> <sup>208</sup>	4 g				S I + S II
<b>Entionisiertes Wasser</b>	100 mL				S I + S II
H <sub>2</sub> O					
<b>Natriumdithionit-Lösung</b> (w = 0,01) Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4(aq)</sub>	Wenige Tropfen	251, 302, EUH031	402+404, 305+351+338	Gefahr 	S I + S II

### Geräte und Materialien

2 Erlenmeyerkolben (100 mL), Becherglas (50 mL), Glastrichter, Faltenfilter, UV-Lampe (366 nm)

<sup>208</sup> Das verwendete Puddingpulver sollte vor der Verwendung in der Schule getestet werden. Nicht alle Puddingsorten enthalten Riboflavin.

## Aufbau

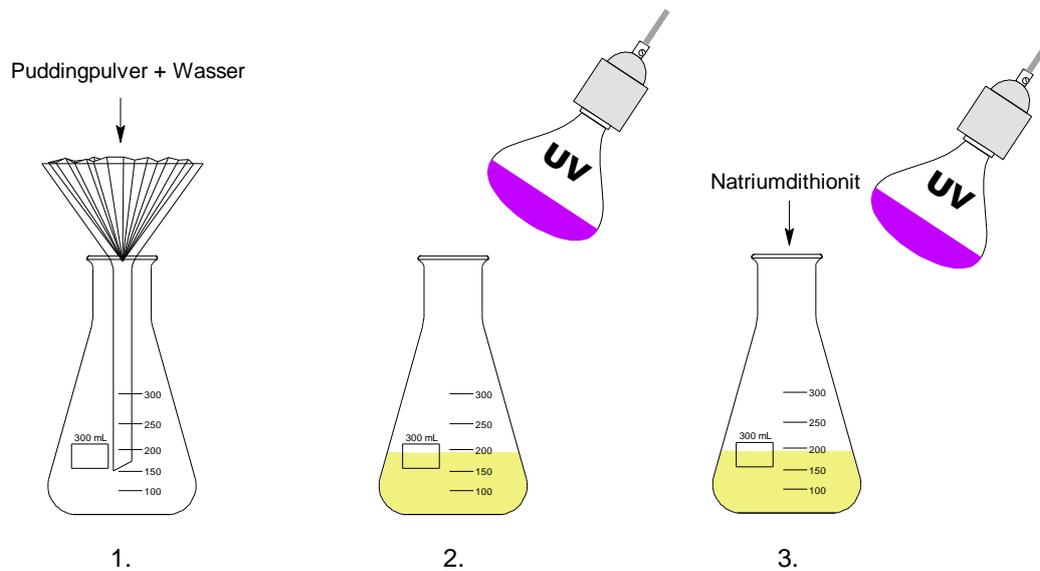


Abbildung 3-8: Schematischer Versuchsaufbau für Fluoreszenz von Riboflavin im Puddingpulver.

## Durchführung

In einem 100 mL-Erlenmeyerkolben werden 4 g Vanille-Puddingpulver mit 100 mL Wasser aufgeschlämmt. Nach einigen Minuten wird die Suspension mithilfe eines Glas-trichters und eines Faltenfilters in einen weiteren 100 mL-Erlenmeyerkolben filtriert. Die Lösung wird dann im Dunkeln mit UV-Licht bestrahlt.

Im Anschluss wird tropfenweise eine Natriumdithionit-Lösung zugegeben, sodass die Fluoreszenz erlischt. Durch Schwenken ist ein Wiedereintreten der Fluoreszenz zu erlangen.

## Beobachtung

Beim Aufschlämmen des Puddingpulvers mit Wasser entsteht eine trübe hellgelbe Suspension, die nach dem Filtrieren klar wird. Unter dem UV-Licht ist eine gelb-grüne Fluoreszenz der klaren Puddinglösung zu erkennen. Bei der Zugabe einer Natriumdithionit-Lösung verschwindet die Fluoreszenz, kehrt aber zurück, wenn der Erlenmeyerkolben umgeschwenkt wird.

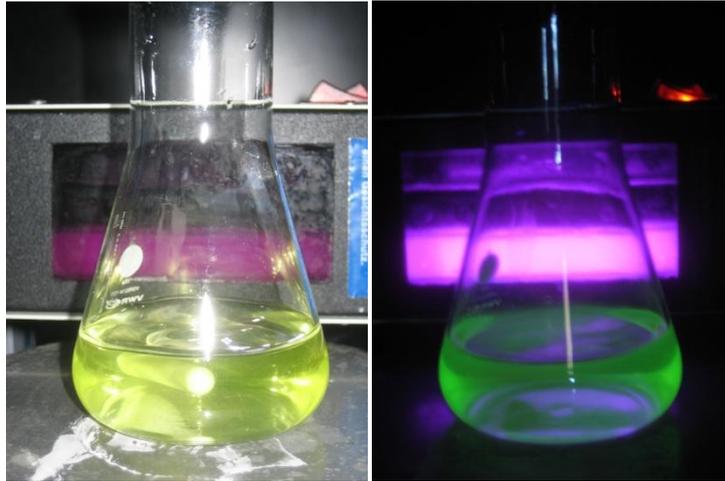


Abbildung 3-9: Wässriger Puddingpulverextrakt im Tageslicht (links) und unter der UV-Lampe (rechts).



Abbildung 3-10: Fluoreszenzrückkehr nach dem Verschwinden der Fluoreszenz durch Natriumdithionit-Lösung.

## Entsorgung

Die Lösungen können über das Abwasser entsorgt werden.

## Fachliche Auswertung der Versuchsergebnisse

Riboflavin, auch als Vitamin B<sub>2</sub> bekannt, kommt in vielen Lebensmitteln wie Leber, Niere, Hering, Mandeln, Kuhmilch, Naturreis und Hühnerei natürlich vor.<sup>209</sup> Anderen Lebensmitteln wird oft Riboflavin als gelber Lebensmittelfarbstoff E 101 zugesetzt.<sup>210</sup> Sowohl im Pflanzen- als auch im Tierreich ist Riboflavin in gebundener Form vorhan-

<sup>209</sup> Vgl. Habermehl, Gerhard; Peter E. Hammann; Hans C. Krebs und W. Ternes: Naturstoffchemie. Eine Einführung. 2008. S. 662.

<sup>210</sup> Böckler, Ina et al.: Chemikum Marburg. Kurze Broschüre mit Erläuterungen zu den Experimenten. Philipps-Universität Marburg 2007. S. 81.

den. So liegt es in der Atmungskette als Bestandteil von Oxidoreduktasen als Flavin-adenin-dinucleotid (FAD) und Flavin-mono-nucleotid (FMN) vor.<sup>211</sup>

Unter UV-Licht zeigt eine Lösung von Riboflavin eine gelbgrüne Fluoreszenz, welche auf das ausgeprägte  $\pi$ -Elektronensystem des Riboflavins zurückzuführen ist. Dieses delokalisierte  $\pi$ -Elektronensystem liegt jedoch nur in der oxidierten Form vor, sodass auch bei der Reduktion des Riboflavins dessen Fluoreszenz verschwindet. Als Reduktionsmittel wird in diesem Versuch Natriumdithionit eingesetzt. Dieses wird im Laufe der Reaktion zu Natriumsulfit oxidiert.

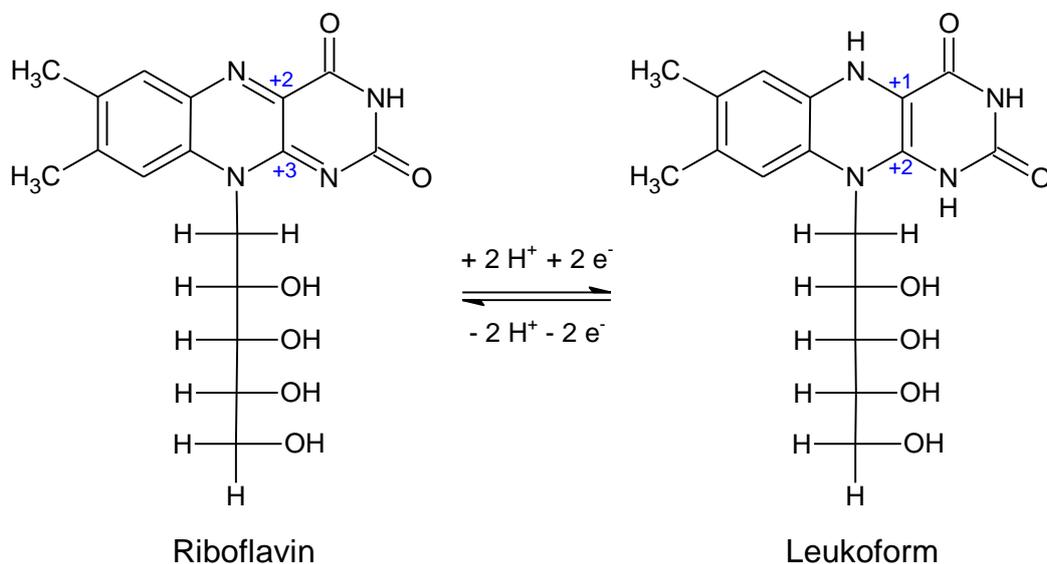
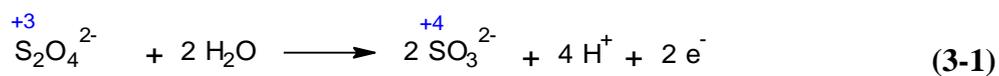


Abbildung 3-11: Reduktion von Riboflavin durch Natriumdithionit.

Die entstehende Leukoform ist jedoch nicht beständig gegen den in der Luft enthaltenen Sauerstoff, sodass durch diesen wieder eine Oxidation zum Riboflavin begünstigt wird.



<sup>211</sup> Vgl. Habermehl, Gerhard; Peter E. Hammann; Hans C. Krebs und W. Ternes: Naturstoffchemie. Eine Einführung. [u.a.] 2008. S. 662.

## Versuch 4: Leuchtendes Hühnerei

### Zeitbedarf

Vorbereitung: 5 Minuten

Durchführung: 10 Minuten

Nachbereitung: 5 Minuten

### Chemikalien

Tabelle 3-4: Eingesetzte Chemikalien für den Versuch Leuchtendes Hühnerei.

Chemikalien	Menge	H-Sätze	P-Sätze	Gefahren- symbole	Schuleinsatz
<b>Hühnerei</b>	2 Stück (4 halbe Schalen)				S I + S II
<b>Salzsäure</b> (konz.)	Ca. 5 mL	314, 335, 290	280, 312, 303+361+353, 305+351+338	    Gefahr	S I + S II
<b>Schwefelsäure</b> (konz.)	Ca. 5 mL	314, 290	260, 280, 303+361+353, 305+351+338	  Gefahr	S I + S II

### Geräte und Materialien

2 große Petrischalen, 2 Pipetten, 2 kleine Bechergläser für die Säuren, UV-Lampe (366 nm)

## Aufbau

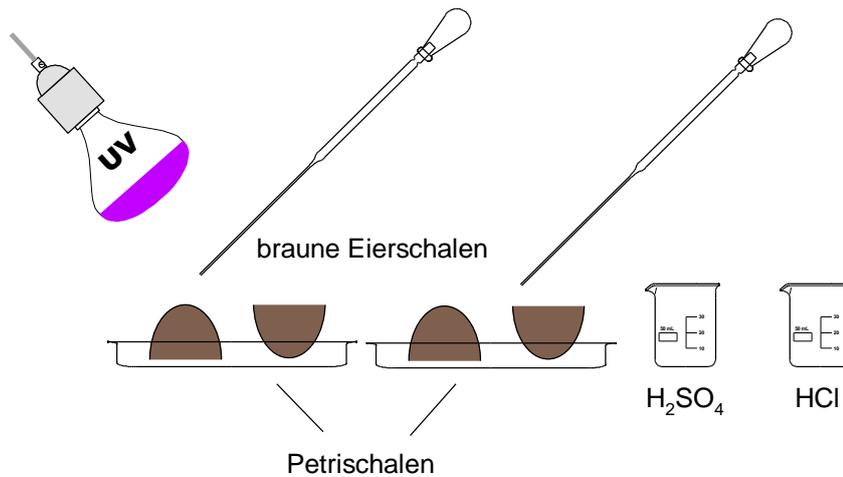


Abbildung 3-12: Schematischer Versuchsaufbau für Leuchtendes Hühnerei.

## Durchführung

Zwei Hälften einer braunen Eierschale werden, nachdem sie von Eiweißresten befreit wurden, so in eine große Petrischale gelegt, dass bei der einen Hälfte die äußere Schale und bei der anderen Hälfte die innere Seite nach oben zeigt. Das Gleiche wird bei dem anderen Schalenpaar gemacht.

Anschließend werden die Petrischalen mit einer UV-Lampe bestrahlt und es wird mithilfe von Pipetten auf die Schalen in der einen Petrischale Schwefelsäure und auf die Schalen in der anderen Petrischale Salzsäure getropft.

## Beobachtung

Unter der UV-Lampe zeigen die Eierschalen im äußeren Bereich eine leichte rote Fluoreszenz. Beim Beträufeln mit Schwefelsäure leuchten die Stellen, die mit Säure in Kontakt gekommen sind, sehr viel intensiver. Die Innenseite zeigt lediglich eine sehr schwache gelbe Fluoreszenz an vereinzelt Stellen. Im Tageslicht ist nur eine schwache Entfärbung der äußeren Seite zu erkennen.

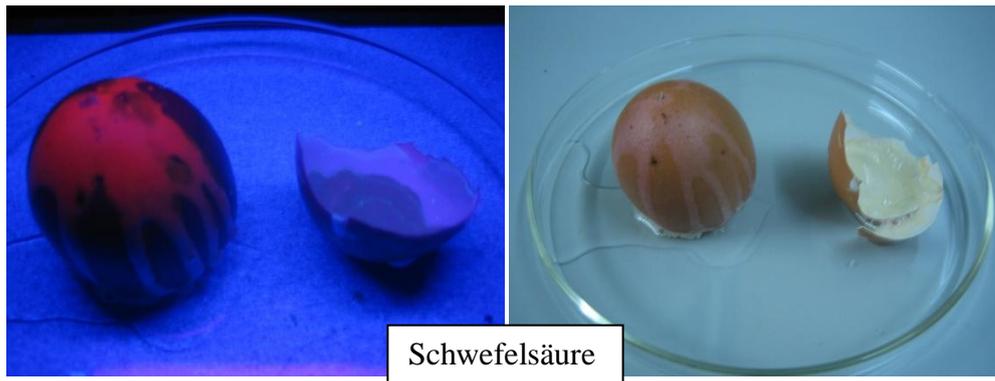


Abbildung 3-13: Mit Schwefelsäure behandelte Eierschale unter dem UV-Licht.

Beim Beträufeln mit Salzsäure bildet sich ein rot leuchtender Schaum auf dem Äußeren der Eierschale. Die Innenseite leuchtet großflächig gelb. Im Tageslicht ist zu erkennen, dass die Außenseite der Eierschale von der Salzsäure stark angegriffen wurde, denn die Oberfläche ist durch den Schaum sehr viel poröser geworden. Zudem kam es zu einer Farbänderung – die braune Schale hat eine dreckig-weiße Farbe angenommen.

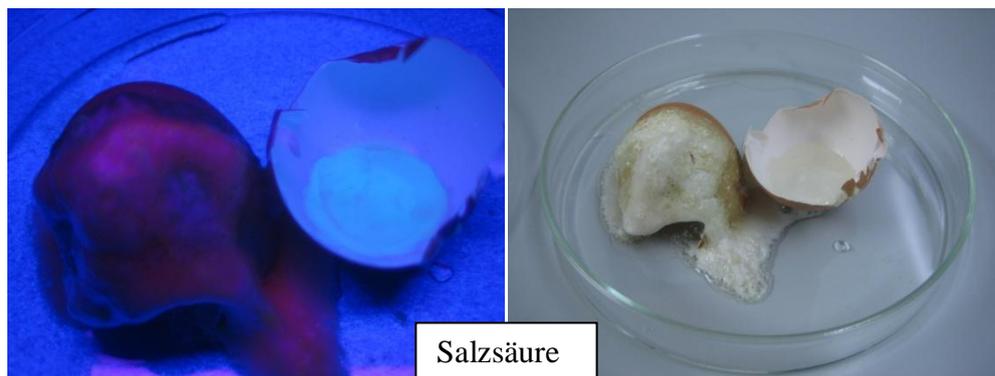


Abbildung 3-14: Mit Salzsäure behandelte Eierschale unter dem UV-Licht

## Entsorgung

Die Eierschalen können trocken in die Feststofftonne entsorgt werden. Säurereste können entweder wiederverwendet werden oder neutral in den Ausguss gegeben werden.

## Fachliche Auswertung der Versuchsergebnisse

Braune Hühnerschalen verfügen im Gegensatz zu weißen Schalen über den Farbstoff Ooporphyrin. Dieser wurde erstmalig von H. Fischer und F. Kögl aus Kiebitz- und Möweneiern gewonnen. Es wurde jedoch später herausgefunden, dass es sich bei dem

als Ooporphyrin bezeichneten Farbstoff um Protoporphyrin IX handelt.<sup>212</sup> Protoporphyrin IX gilt als Vorstufe des Häms bei der Hämbiosynthese. Bei Häm handelt es sich um den farbgebenden Stoff des Hämoglobins, den roten Blutfarbstoff. Er unterscheidet sich vom Protoporphyrin nur durch das gebundene Eisen(II)-Ion, welches beim Protoporphyrin nicht auftritt.

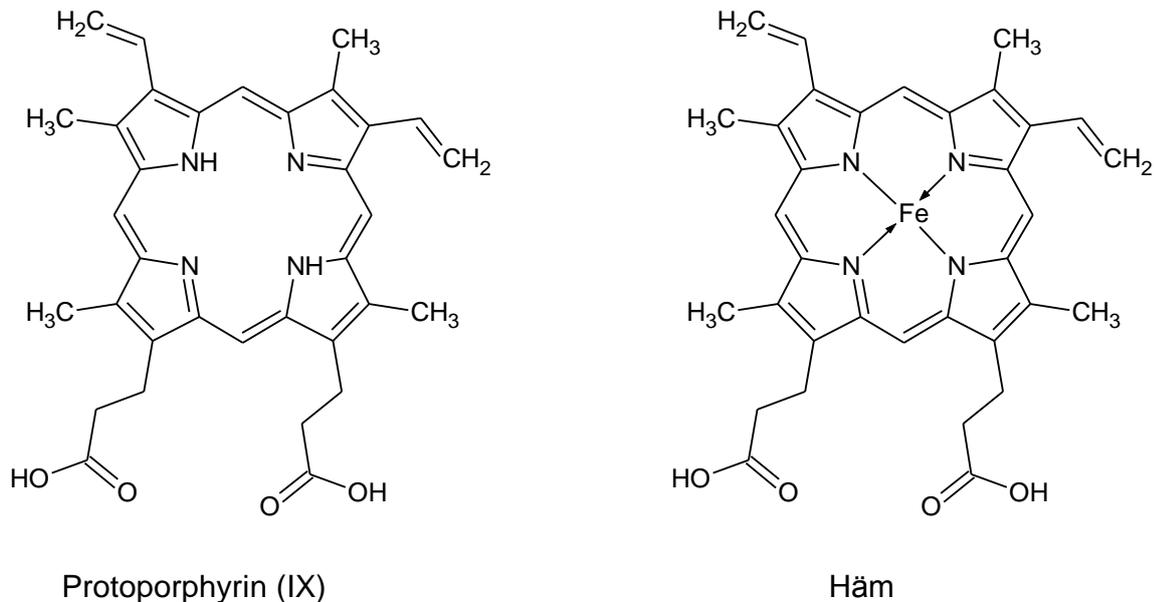


Abbildung 3-15: Strukturformeln von Protoporphyrin und Häm.<sup>213</sup>

Der Strukturunterschied zwischen Protoporphyrin und Häm wirkt sich auch auf die Fluoreszenzfähigkeit des Farbstoffes aus. Protoporphyrin IX konnte im Versuch als fluoreszenzfähig nachgewiesen werden. Häm ist dagegen nicht fähig zu fluoreszieren.<sup>214</sup>

Im Versuch wurde das Protoporphyrin durch die jeweils angewandte Säure aus der kalkhaltigen Schale gelöst. Dadurch konnte an den mit Säure behandelten Stellen eine rote Fluoreszenz beobachtet werden.<sup>215</sup>

<sup>212</sup> Vgl. Schwarz, L.; W. Deckert und H. Ketels: Über Ooporphyrin in den Schalen von Hühner- und anderen Eiern und seine quantitative Bestimmung. In: Butenandt, A. und K. Thomas (Hrsg.): Hoppe-Seyler's Zeitschrift für Physiologische Chemie. 312. Bd. Mit 87 Abbildungen im Text. Berlin 1958. S. 37.

<sup>213</sup> Eigene Darstellung nach Brandl, Herbert: Trickkiste Chemie. 2. Gründlich überarbeitete Auflage. Köln 2006. S. 127.

<sup>214</sup> Vgl. ebd. S. 126.

<sup>215</sup> Vgl. ebd. S. 126.

## Versuch 5: Darstellung von Fluorescein

### Zeitbedarf

Vorbereitung: 5 Minuten

Durchführung: 10 Minuten

Nachbereitung: 5 Minuten

### Chemikalien

Tabelle 3-5: Eingesetzte Chemikalien für den Versuch Darstellung von Fluorescein.

Chemikalien	Menge	H-Sätze	P-Sätze	Gefahrensymbole	Schuleinsatz
<b>Phthalsäureanhydrid</b> $C_6H_4C_2O_3$	1 g	302, 315, 317, 318, 334, 335	260, 262, 280, 302+352, 304+340, 305+351+338, 313	Gefahr   	S I + S II
<b>Resorcin</b> $C_6H_4(OH)_2$	2 g	302, 315, 319, 400	273, 302+352, 305+351+338	Achtung  	S I + S II
<b>Wasserfreies Zinkchlorid</b> $ZnCl_2$	4 g	302, 314, 335, 410	273, 280, 301+330+331, 305+351+338, 309+311	Gefahr 	S I + S II

					
					
<b>Natronlauge</b>	314	280,	Gefahr		S I + S II
w = 0,1		305+351+338			
NaOH <sub>(aq)</sub>					
<b>Entionisiertes Wasser</b>	20-50 mL				S I + S II
H <sub>2</sub> O					
<b>Fluorescein</b>	319	264, 280,	Achtung		S I + S II
C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>		305+351+338, 337+313			

## Geräte und Materialien

Reagenzglas, Reagenzglasklammer, Gummistopfen, Bunsenbrenner, Waage, Saugflasche, Büchnertrichter, Filterpapier, Membranpumpe, Spatel, Petrischale, Erlenmeyerkolben (300 mL), Tropfpipette, UV-Lampe (366 nm)

## Aufbau

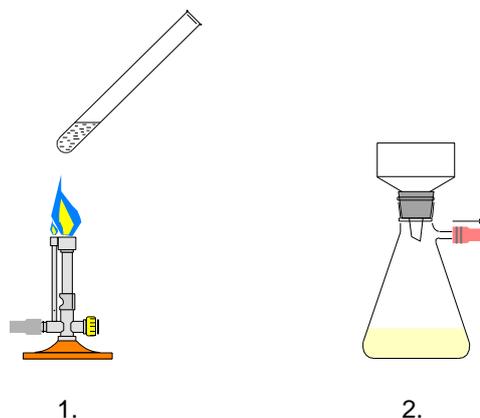


Abbildung 3-16: Schematischer Versuchsaufbau von Darstellung von Fluorescein.

## Durchführung

Es werden 1 g Phthalsäureanhydrid, 2 g Resorcin und 4 g wasserfreies Zinkchlorid abgewogen und anschließend in ein Reagenzglas gefüllt. Das Gemisch wird über dem Bunsenbrenner bei leuchtender Flamme erhitzt. Nachdem sich eine Schmelze gebildet hat, wird weitere fünf Minuten erhitzt. Die Schmelze des hergestellten Fluoresceins wird anschließend zum Abkühlen gestellt und danach mit ca. 20 mL entionisiertem Wasser und einem Spatel aus dem Reagenzglas gewaschen. Da sich Fluorescein schlecht in Wasser löst, ist evtl. etwas mehr Wasser nötig. Das mit Wasser gelöste Fluorescein kann im Anschluss mit einem Büchnertrichter abfiltriert werden. Zum Trocknen wird das Fluorescein in eine Petrischale überführt.

Eine Spatelspitze wird in 200 mL entionisiertem Wasser gelöst. Um die Löslichkeit zu erhöhen, werden dann einige Tropfen Natronlauge ( $w = 0,1$ ) hinzugefügt. Die Lösung wird dann im Dunkeln unter die UV-Lampe gehalten.

## Beobachtung

Beim Erhitzen der fast farblosen Feststoffmischung tritt allmählich eine Braunfärbung ein. Es bildet sich im Folgenden eine rotbraune Schmelze, die sich, nachdem sie erstarrt ist, schlecht in Wasser löst. Beim Abfiltrieren im Büchnertrichter bleibt ein orangefarbener Feststoff zurück, der, wenn eine kleine Menge in Wasser gelöst wird, eine intensive gelbe Farbe der Lösung hervorruft. Durch die Zugabe von Natronlauge ist eine bessere Löslichkeit zu erzielen. Unter der UV-Lampe fluoresziert die Lösung gelbgrün.

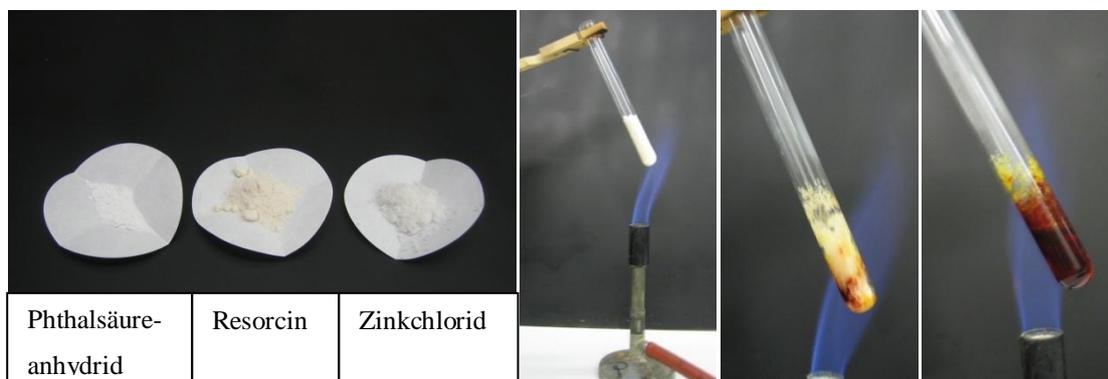


Abbildung 3-17: Die eingesetzten nahezu weißen Ausgangsverbindungen reagieren beim Erhitzen zu einer rotbraunen Masse.

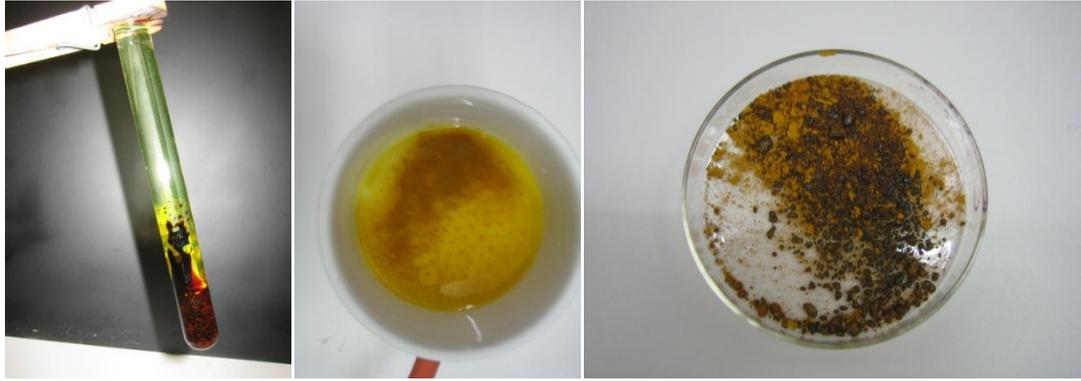


Abbildung 3-18: Das entstandene Fluorescein ist in Wasser schlecht löslich (links) und ein gelb-brauner Feststoff bleibt zurück (Mitte und rechts).



Abbildung 3-19: Beim Zugabe von Natronlauge erhöht sich Löslichkeit in Wasser und unter UV-Licht ist eine gelbgrüne Fluoreszenz feststellbar.

## Entsorgung

Das Waschwasser der Filtration sowie die weiteren Fluorescein-Lösungen werden in den Behälter für organische Lösungsmittel entsorgt. Das feste Fluorescein kann aufgehoben und für weitere Fluoreszenzversuche genutzt werden.

## Fachliche Auswertung der Versuchsergebnisse

Fluorescein gehört wie Eosin, Bengalrosa, Erythrosin und die Rhodamine zu den Xanthenfarbstoffen (Triphenylmethanfarbstoffen), da es Xanthen als Grundgerüst aufweist.

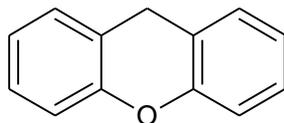


Abbildung 3-20: Strukturformel des Xanthen.

Diese Stoffe finden größtenteils als Mikroskopier-, Textil-, Laser- und Tintenfarbstoffe Verwendung. Fluorescein ist ein rotbraunes Pulver und löst sich sehr schlecht in Wasser, da es eine relativ unpolare Struktur hat. In Alkoholen oder organischen Lösungsmitteln löst es sich dagegen gut.

Mit einem Absorptionsmaximum von 496 nm absorbiert es am besten im blauen Bereich des Spektrums und emittiert Licht mit einer Wellenlänge von 570 nm. Es wurde zum ersten Mal 1877 von Adolf von Beyer durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Resorcin erhalten. Es diente damals zur Verfolgung der Donauversickerung im Juragebiet. Über dieses Verfahren wurde der Zusammenhang der großen deutschen Flüsse Donau und Rhein ermittelt, indem 10 L einer konzentrierten Fluorescein-Lösung bei Immendingen in den Oberlauf der Donau gegeben wurden. 60 Stunden später wurde diese starke grüne Fluoreszenz auch in einem kleinen Fluss namens Aach entdeckt. Die Aach fließt unmittelbar in den Rhein. Im Meerwasser deckt eine 500 g Fluoresceintablette eine Wasseroberfläche von ca. 4000 m<sup>2</sup> ab. Durch dieses Phänomen können Schiffbrüchige und notgewasserte Piloten leichter gefunden werden. Eine weitere interessante Anwendung liegt in der Medizin bei der Ermittlung eines Scheintodes. Bei noch funktionierendem Kreislaufsystem gelangt das Comors-Reagenz, das aus einem Teil Fluorescein, einem Teil Natriumcarbonat und acht Teilen Wasser besteht, bei Injektion in den menschlichen Körper. Das Augenintegument weist dann eine grüne Fluoreszenz auf.<sup>216</sup>

Fluorescein wird in diesem Versuch aus Phthalsäureanhydrid und Resorcin gewonnen. Durch einen elektrophilen aromatischen Angriff wird Resorcin an Phthalsäureanhydrid angelagert. Die positive Ladung, die im Benzolring entsteht, wird dadurch ausgeglichen, dass das Proton abgespalten und an den negativ geladenen Sauerstoff angelagert

---

<sup>216</sup> Vgl. Brandl, Herbert: Fluoreszierende aromatische Verbindungen. In: Praxis der Naturwissenschaften. 51. Jg. Heft 3. 2002. S. 21f.

wird. Dieser Vorgang wird auch Tautomerie des Wasserstoffatoms genannt. Anschließend wird ein weiteres Proton an die Hydroxylgruppe angelagert, sodass daraufhin Wasser abgespalten werden kann. Das nun übriggebliebene Carbenium-Ion bietet eine gute Angriffsfläche für ein weiteres Resorcinmolekül, das mit einer Doppelbindung an das Carbenium-Ion angreift. Durch die Anlagerung des Protons der Hydroxylgruppe des einen Benzolrings an die des anderen Benzolrings wird wiederum Wasser abgespalten und gleichzeitig über den Sauerstoff eine Etherbindung gebildet. Die daraus resultierende Lactonform ist jedoch farblos und fluoresziert noch nicht. Dies liegt daran, dass die Bedingungen für die Farbigkeit und die Fluoreszenzfähigkeit noch nicht erfüllt sind. Die Lactonform ist noch nicht planar und erfüllt nicht die erforderlichen Eigenschaften eines Aromaten. Erst durch eine weitere Tautomerie des Wasserstoffs wird die farbige Form erhalten.

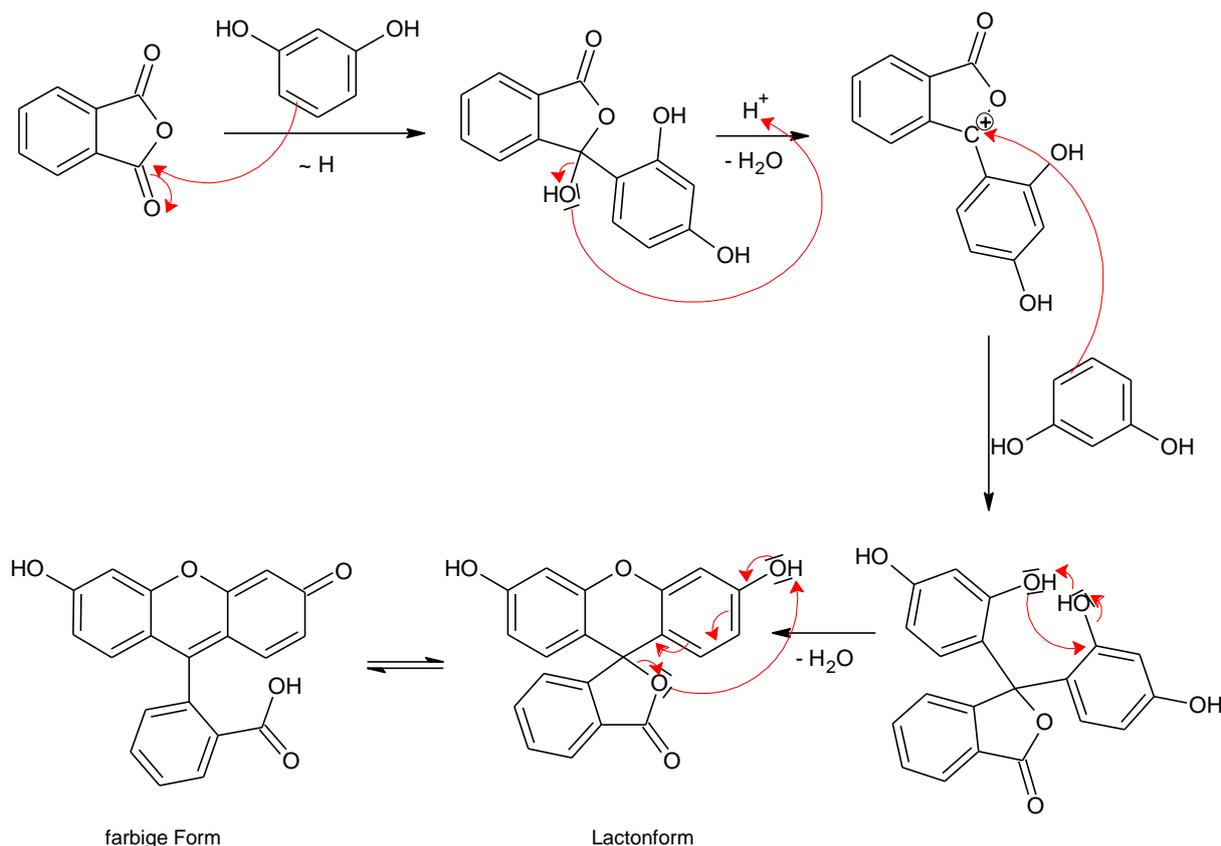


Abbildung 3-21: Mechanismus der Fluorescein-Darstellung.

Die so zwar erhaltene farbige Form besitzt noch nicht die Fähigkeit, bei der Anregung mit langwelligem UV-Licht zu fluoreszieren. Erst das Anion, das durch Umsatz mit Natronlauge erhalten wird, gibt dem Molekül die fluoreszierende Eigenschaft.

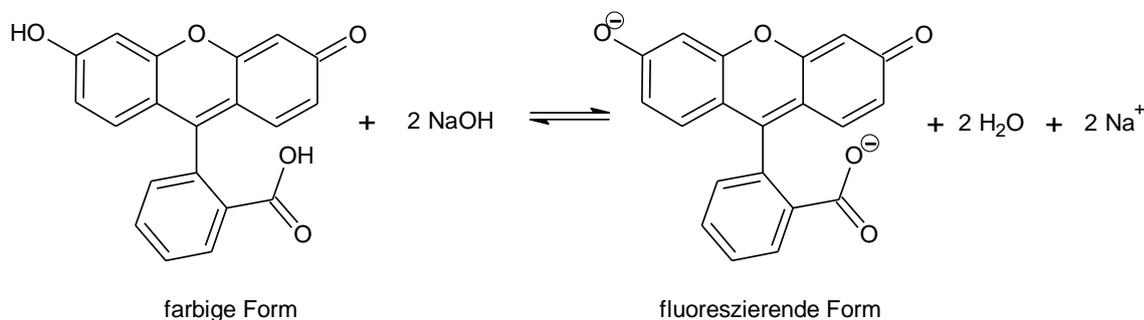


Abbildung 3-22: Deprotonierung von Fluorescein durch Natronlauge und Überführung in die fluoreszierende Form.

## Versuch 6: Bromierung von Fluorescein

### Zeitbedarf

Vorbereitung: 5 Minuten

Durchführung: 10 Minuten

Nachbereitung: 5 Minuten

### Chemikalien

Tabelle 3-6: Eingesetzte Chemikalien für den Versuch Bromierung von Fluorescein.

Chemikalien	Menge	H-Sätze	P-Sätze	Gefahrensymbole	Schuleinsatz
<b>Fluorescein</b> $C_{20}H_{12}O_5$	1 Spatelsp.	319	264, 280, 305+351+338, 337+313	Achtung 	S I + S II
<b>Natronlauge</b> w = 0,1 $NaOH_{(aq)}$	Wenige mL	314	280, 305+351+338	Gefahr 	S I + S II

<b>Entionisiertes Wasser</b>	750 mL				S I + S II
<b>H<sub>2</sub>O</b>					
<b>N-Bromsuccinimid</b>	1 Spatelsp.	302, 314	280, 305+351+338, 310	Gefahr	
<b>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BrNO<sub>2</sub></b>					
<b>Eosin</b>	1 Spatelsp.				S I + S II
<b>C<sub>20</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>9</sub></b>					

## Geräte und Materialien

3 Erlenmeyerkolben (300 mL), Spatel, Tropfpipette, Magnetrührer mit Rührfisch, 2 Hebebühnen, UV-Lampe (366 nm)

## Aufbau

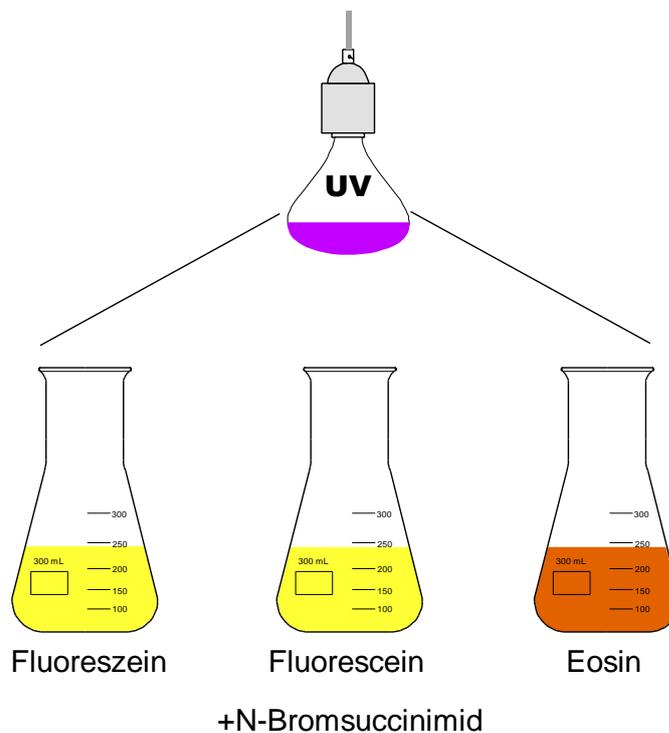


Abbildung 3-23: Schematischer Versuchsaufbau für Bromierung von Fluorescein.

## Durchführung

Es werden zwei Fluorescein-Lösungen hergestellt, indem 2 300 mL-Erlenmeyerkolben mit jeweils 250 mL Wasser und einer Spatelspitze festen Fluoresceins gefüllt werden. Damit eine bessere Löslichkeit erhalten wird, werden jeweils ein paar Tropfen Natronlauge hinzugegeben. In einem dritten 300 mL-Erlenmeyerkolben wird eine Eosin-Lösung hergestellt, die als Vergleichslösung dienen soll. Dazu werden ebenfalls 250 mL Wasser und zwei Spatelspitzen Eosin in den 300 mL-Erlenmeyerkolben gegeben.

Die fertigen Lösungen werden der Reihe nach unter der UV-Lampe aufgestellt. Dabei dienen die Eosin-Lösung und eine der beiden Fluorescein-Lösungen als Vergleichslösung. Die zweite Fluorescein-Lösung wird durch Zugabe einer Spatelspitze N-Bromsuccinimid bromiert.

## Beobachtung

Beim Bromieren der Fluorescein-Lösung findet eine Farbveränderung statt. Die Farbe entfernt sich immer weiter von der typischen Fluoresceinfarbe und nähert sich gleichzeitig der Vergleichslösung von Eosin an. Die bromierte Fluorescein-Lösung weist zunächst eine Mischfarbe von Fluorescein und Eosin auf und gleicht am Versuchsende mehr der Eosin-Lösung.

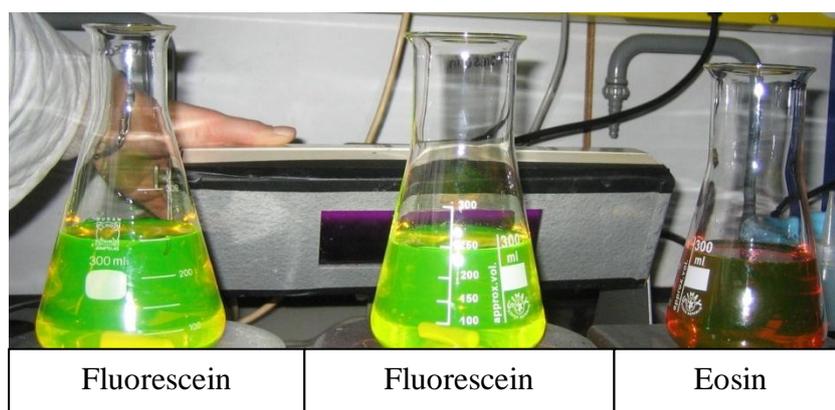


Abbildung 3-24: Beginn der Reaktion.

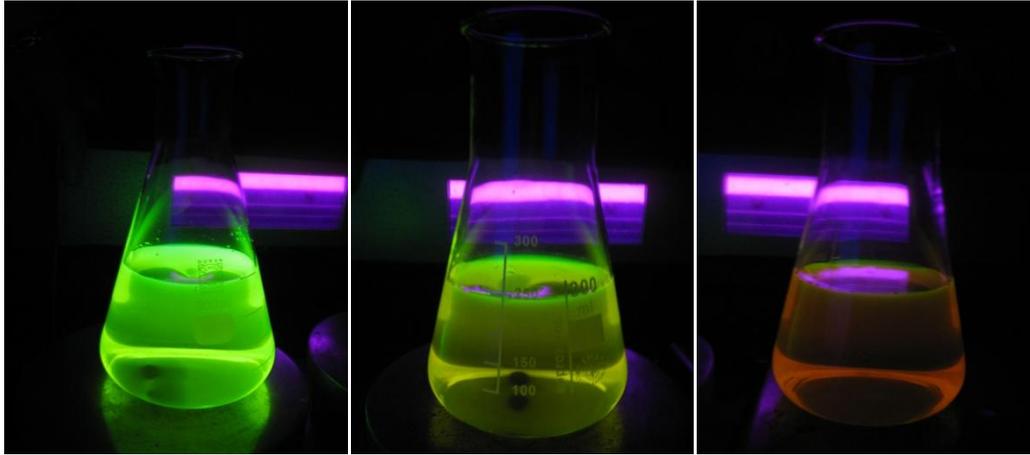


Abbildung 3-25: Im Laufe der Reaktion weicht die Farbe der Lösung im mittleren Erlenmeyerkolben immer mehr von der im ersten ab. Es kommt zu einer Annäherung mit der Farbe von Eosin im rechten Erlenmeyerkolben.



Abbildung 3-26: Reaktionsergebnis im Tageslicht.

## Entsorgung

Die Fluorescein- und Eosin-Lösungen werden in den Behälter für organische Lösungsmittel entsorgt.

## Fachliche Auswertung der Versuchsergebnisse

Bei Eosin handelt es sich um das Produkt, das bei einer vierfachen Bromierung von Fluorescein entsteht. In diesem Versuch wurde als Bromierungsreagenz N-Bromsuccinimid (NBS) verwendet, welches eine einfachere Handhabung zeigt als flüssiges elementares Brom, da es sich um einen Feststoff handelt, der nicht so leicht flüchtig ist wie Brom. NBS wird in der Regel als mildes Bromierungsreagenz bei der

selektiven Bromierung in Allylstellung eingesetzt, da immer nur kleine Mengen Brom freigesetzt werden und die Doppelbindung nicht angegriffen wird. Der Mechanismus, nach dem die Reaktion größtenteils abläuft, ist eine radikalische Substitution, da bei solch kleinen Mengen Brom die Addition sehr viel langsamer abläuft und somit keine große Konkurrenz für die Substitution darstellt.<sup>217</sup>

Die Freisetzung von Brom erfolgt dabei über Spuren von Bromwasserstoff:

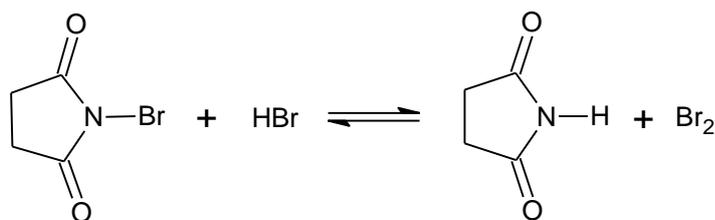


Abbildung 3-27: Freisetzung von Brom aus NBS.<sup>218</sup>

Aus Fluorescein entsteht durch Bromierung Eosin (Tetrabromfluorescein), was der nachfolgenden Bruttoreaktionsgleichung zu entnehmen ist.

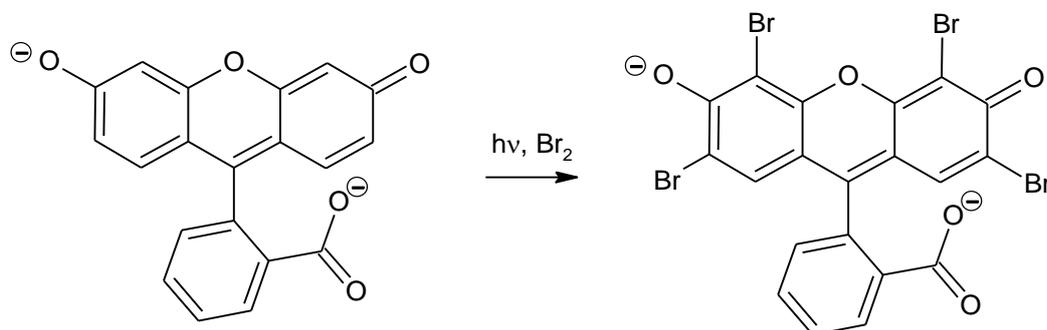


Abbildung 3-28: Brutto-Reaktionsgleichung der Bromierung von Fluorescein.

Da die Reaktion unter UV-Licht abläuft ist als Startreaktion die homolytische Spaltung des elementaren Broms in zwei Bromradikale anzunehmen. Im folgenden Schritt kann das Bromradikal ein Wasserstoffatom unter der Bildung eines Allylradikals und Bromwasserstoff abstrahieren. Das Allylradikal greift wiederum ein Brommolekül radikalisch an, sodass neben dem monosubstituierten Produkt wieder ein Bromradikal entsteht. Die Kettenreaktion setzt sich solange fort, bis alle Edukte verbraucht sind. Mögliche Ab-

<sup>217</sup> Vgl. Vollhardt, K. Peter C. und Neil E. Schore: Organische Chemie. Übersetzung herausgegeben von Holger Butenschön. Vierte Auflage. Weinheim 2007. S. 686.

<sup>218</sup> Eigene Darstellung nach Vollhardt, K. Peter C. und Neil E. Schore: Organische Chemie. 2007. S. 686.

bruchreaktionen können auch die Rekombination von Radikalen sein, wobei dies eine Seltenheit ist.

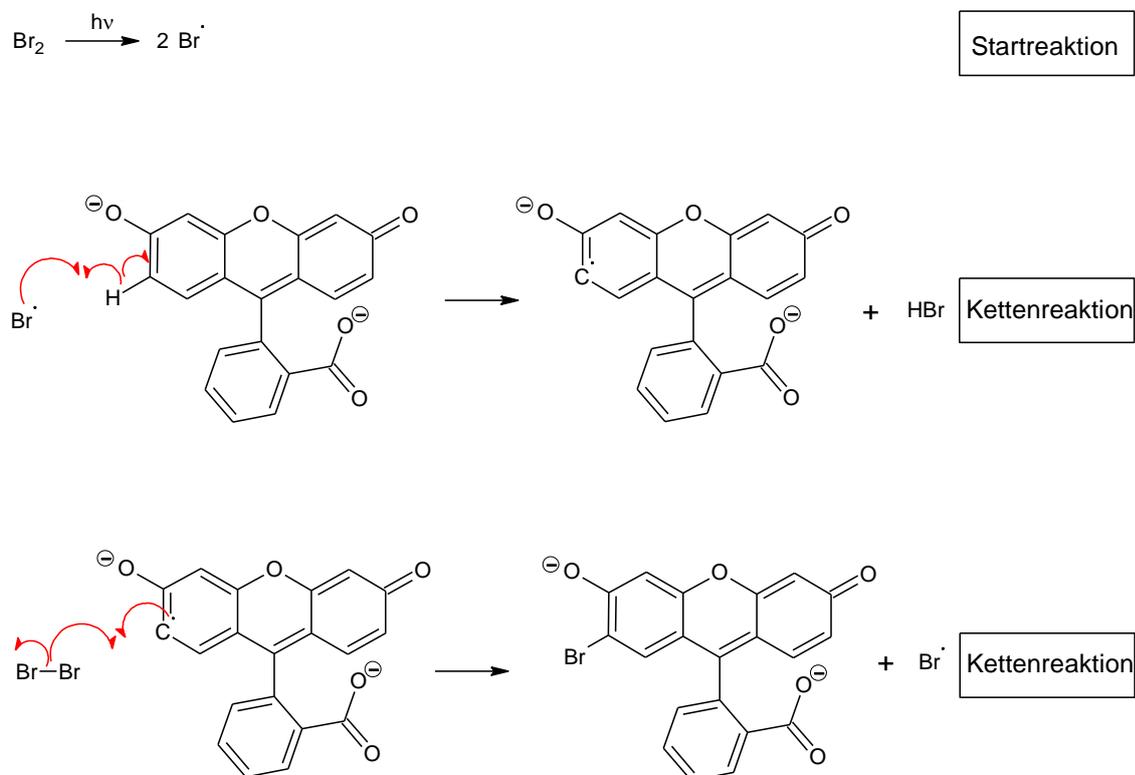


Abbildung 3-29: Radikalische Substitution mit NBS.

Die Bromierung erfolgt jeweils nur in ortho-Stellung zu den beiden Alkoholatgruppen. Dies hängt mit dem elektronenschiebenden Effekt zusammen, der durch die Alkoholatgruppe auf das Ringsystem wirkt. Die Alkoholatgruppe wirkt durch den Elektronenschub aktivierend und dirigiert demnach nach ortho und para. Da die para-Position bereits belegt ist, kann nur in ortho-Position bromiert werden. Beide ortho-Positionen der beiden Alkoholatgruppen sind damit Angriffspunkte und es kommt zu einer vierfachen Bromierung.<sup>219</sup>

Durch die Bromierung ändert sich auch die Farbe der Verbindung. Im Gegensatz zum gelben Fluorescein ist Eosin rot. Diese Verschiebung der Farbigeit hängt mit der Ausprägung des  $\pi$ -Elektronensystems zusammen. Das Absorptionsmaximum von Eosin liegt bei 510-520 nm<sup>220</sup>, während Fluorescein ein Absorptionsmaximum bei 496 nm hat

<sup>219</sup> Vgl. Vollhardt, K. Peter C. und Neil E. Schore: Organische Chemie. 2007. S. 815.

<sup>220</sup> Vgl. Carl Roth GmbH & CO. KG. URL:

<http://www.carlroth.com//catalogue/catalogue.do?favOid=00000001000007bf00020023&act=showBookmark&market=DE&lang=de-de> (letzter Zugriff am 08.04.2011).

(vgl. S. 80). Die Absorption ist somit in den grünen Bereich des sichtbaren Lichts verschoben, sodass rotes Licht emittiert wird. Eosin kann folglich mit weniger energiereichem Licht angeregt werden, da die Bromatome mithilfe ihrer zwei freien Elektronenpaare mit dem restlichen  $\pi$ -Elektronensystem in Resonanz treten können. Trotz des negativen induktiven Effekts ist ein positiver Mesomerieeffekt vorhanden, der den induktiven Effekt überwiegt.<sup>221</sup>

## Versuch 7: Optische Aufheller

---

### Zeitbedarf

Vorbereitung: 1 Minuten

Durchführung: 5 Minuten

Nachbereitung: 1 Minuten

### Chemikalien

Tabelle 3-7: Eingesetzte Chemikalien für den Versuch Optische Aufheller.

Chemikalien	Menge	H-Sätze	P-Sätze	Gefahrensymbole	Schuleinsatz
Vollwaschmittel	2 gehäufte Spatel				S I + S II
Wasser	100 mL				S I + S II
H <sub>2</sub> O					

---

### Geräte und Materialien

UV-Lampe (366 nm), Petrischale, Becherglas (250 mL)

---

<sup>221</sup> Vgl. Vollhardt, K. Peter C. und Neil E. Schore: Organische Chemie. 2007. S. 823.

## Durchführung

Ein gehäufter Spatel mit Waschpulver wird in eine Petrischale gegeben und auf einen dunklen Untergrund gestellt. Bei abgedunkeltem Raum wird das Waschmittel mit einer UV-Lampe bestrahlt.

Von dem Waschmittel wird eine Lösung in 100 mL Wasser angesetzt. Diese wird auch dem UV-Licht ausgesetzt.

## Beobachtung

Sowohl das Waschpulver als auch die mit dem Waschpulver hergestellte Lösung fluoreszieren blau unter der UV-Lampe.

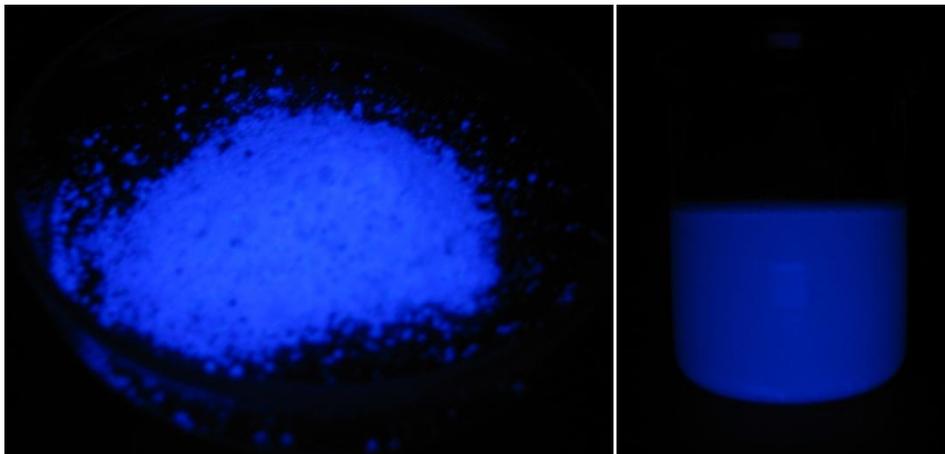


Abbildung 3-30: Fluoreszierendes Waschpulver (links) und Waschwasser (rechts).

## Entsorgung

Das Waschpulver bzw. die Waschpulverlösung kann über das Abwasser entsorgt werden.

## Fachliche Auswertung der Versuchsergebnisse

Waschmittel enthalten optische Aufheller (vgl. Seite 20). Diese sollen die Wäsche strahlend weiß wirken lassen und besonders den Gelbstich durch die Komplementärfarben-

wirkung aufheben. Dieser Effekt wurde früher mithilfe blauer Farbstoffe ausgenutzt.<sup>222</sup> Dazu wurde das sogenannte Waschblau (Ultramarin) im letzten Waschgang der Wäsche zugefügt.<sup>223</sup>

## Versuch 8: Fluoreszenz von Aesculin, Fraxin und Chinin

### Zeitbedarf

Vorbereitung: unbestimmt (Zweige einer Rosskastanie bzw. einer Esche und Tonic Water müssen organisiert werden)

Durchführung: 5 Minuten

Nachbereitung: 1 Minuten

### Chemikalien

Tabelle 3-8: Eingesetzte Chemikalien zum Versuch Fluoreszenz von Aesculin, Fraxin und Chinin.

Chemikalien	Menge	H-Sätze	P-Sätze	Gefahrensymbole	Schuleinsatz
Zweig einer Rosskastanie	1 Zweig				S I + S II
Zweig einer Esche	1 Zweig				S I + S II
Wasser	Ca. 200 mL				S I + S II
H <sub>2</sub> O					
Tonic Water	1 Flasche				S I + S II

### Geräte und Materialien

UV-Lampe (366 nm), 2 Bechergläser (250 mL), Messer

<sup>222</sup> Vgl. Bukatsch, Franz und Wolfgang Glöckner: Experimentelle Schulchemie. Bd. 4/II. Physikalische Chemie II. Köln 1973. S. 203.

<sup>223</sup> Vgl. Knogler, Helmut: Online Wäschepflegemuseum Rainbach i. M. Geschichte des Wäschewaschens. URL: <http://www.waeschepflegemuseum.at/bleichen1.htm> (letzter Zugriff am 08.04.2011).

## Durchführung

In zwei Bechergläser werden je ca. 100 mL Wasser gefüllt. Dann werden je ein Rosskastanienzweig und ein Eschenzweig mit einem Messer an der Rinde eingeritzt und in eines der beiden Bechergläser gestellt. Der Raum wird verdunkelt und die Bechergläser werden mit einer UV-Lampe bestrahlt.

In ein weiteres Becherglas werden ca. 100 mL Tonic Water gefüllt. Auch dieses wird in einem abgedunkelten Raum unter der UV-Lampe beobachtet.

## Beobachtung

Beim Eintauchen der Zweige in das Wasser ist bei Tageslicht keine Veränderung wahrzunehmen. Im UV-Licht sind jedoch deutliche Schlieren zu erkennen, die aus den Zweigen austreten. Aus dem Zweig der Rosskastanie treten blaue Schlieren, aus dem der Esche grüne Schlieren.

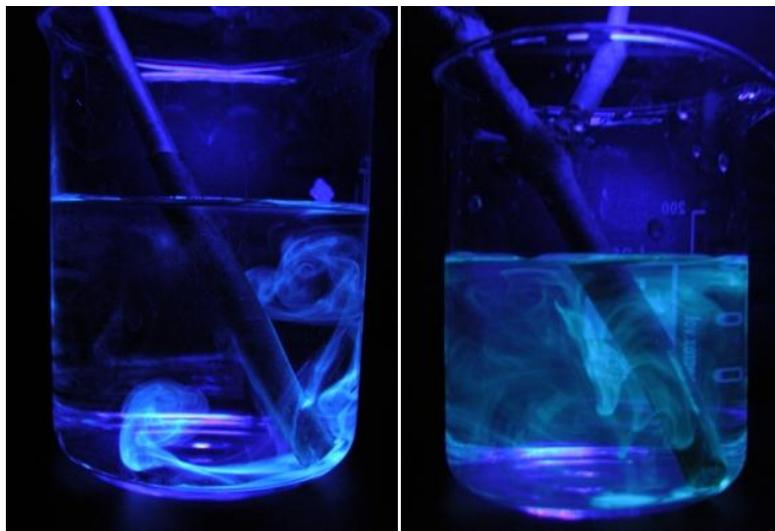


Abbildung 3-31: Rosskastanienzweig (links) und Eschenzweig (rechts) in Wasser unter dem UV-Licht.

Tonic Water ist bei Tageslicht ebenfalls farblos. Im UV-Licht ist wie bei der Rosskastanie eine Blaufärbung zu erkennen. Die Fluoreszenz ist sogar bei Tageslicht sichtbar.



Abbildung 3-32: Tonic Water im Dunkeln mit UV-Licht (links), im Tageslicht mit bei Bestrahlung mit UV-Licht (Mitte) und im Tageslicht (rechts).

## Entsorgung

Die Lösungen können alle über das Abwasser entsorgt werden. Die Zweige werden in den Biomüll gegeben.

## Fachliche Auswertung der Versuchsergebnisse

Bei allen drei verwendeten Naturstoffen handelt es sich um Fluoreszenzfarbstoffe. Das in der Rosskastanie vorkommende Aesculin ist genauso wie das in der Esche vorkommende Fraxin zu der Gruppe der Glucoside zu zählen. Glucoside gehören zu den Glycosiden, bei denen es sich um Moleküle handelt, deren einer Teil aus einem Zuckerrest besteht. Handelt es sich bei dem Zuckerrest um ein Glucosemolekül, so werden die Stoffe als Glucoside bezeichnet.

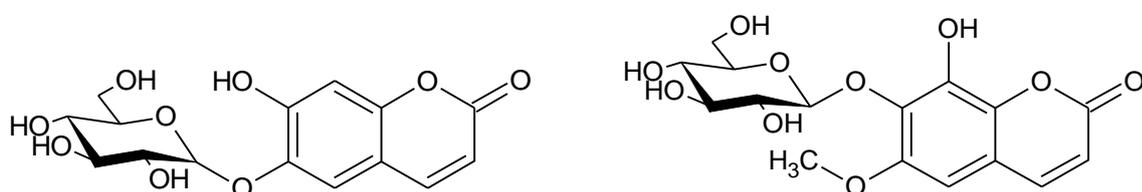


Abbildung 3-33: Strukturformeln von Aesculin (links) und Fraxin (rechts).<sup>224</sup>

Die Cumarinderivate können, wie im Abschnitt zu Optische Aufheller (vgl. Seite 20) bereits beschrieben als Zusatz im Waschmittel das „weißere“ Aussehen der Wäsche

<sup>224</sup> Eigene Darstellung nach Brandl, Herbert: Trickkiste Chemie. 2006. S. 153ff.

durch ihre Fluoreszenz herbeiführen. Bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht erscheinen die Naturstoffe farblos, im UV-Licht fluoreszieren sie hingegen blau.

Chinin ist der im Tonic Water enthaltene Fluoreszenzfarbstoff. Es handelt sich bei Chinin um ein Alkaloid, welches 1820 von Pelletier und Caventou aus der Chinarinde isoliert werden konnte. Als Zellgift ist es dazu in der Lage, viele verschiedene enzymatische Vorgänge zu hemmen. Dennoch kann es als Mittel gegen Malaria und als Medikament bei Herzrhythmusstörungen verwendet werden.<sup>225</sup> Die Wirkung gegen Malaria beruht auf der Hemmung des Entwicklungszyklus des Malariaerregers. Zudem lässt sich das Fieber durch Chinin senken. Im Tonic Water wird es als Geschmacksbildner für den bitteren Geschmack zugesetzt. Aufgrund seiner Toxizität in hohen Mengen, dürfen alkoholfreien Erfrischungsgetränken nur 60-80mg Chinin zugesetzt werden. 8-10 g können schon letal wirken.<sup>226</sup>

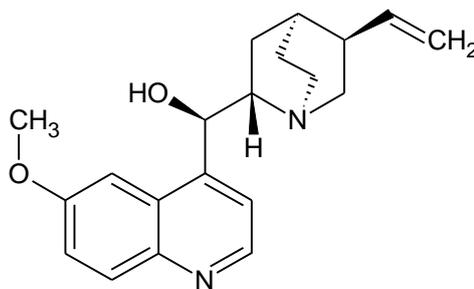


Abbildung 3-34: Strukturformel von Chinin.<sup>227</sup>

Der Zusatz von Chinin hat in Getränken neben dem bitteren Geschmack noch eine weitere Wirkung. In Discos, in denen die Räume häufig mit Schwarzlicht beleuchtet werden, fluoreszieren beispielsweise Getränke mit Chinin als Inhaltsstoff. Dies wird häufig als besonderer Nebeneffekt genossen.

<sup>225</sup> Vgl. Nuhn, Peter: Naturstoffchemie. Mikrobielle, pflanzliche und tierische Naturstoffe. 4., neu bearbeitete Auflage unter Mitarbeit von Ludger Wessjohann. Stuttgart 2006. S. 621f.

<sup>226</sup> Vgl. Habermehl, Gerhard; Peter E. Hammann; Hans C. Krebs und W. Ternes: Naturstoffchemie. Eine Einführung. 2008. S. 187f.

<sup>227</sup> Eigene Darstellung nach Habermehl, Gerhard; Peter E. Hammann; Hans C. Krebs und W. Ternes: Naturstoffchemie. Eine Einführung. 2008. S. 188.

## Versuch 9: Fluoreszenz von Magnesiumbromid

### Zeitbedarf

Vorbereitung: 5 Minuten

Durchführung: 3 Minuten

Nachbereitung: 2 Minuten

### Chemikalien

Tabelle 3-9: Eingesetzte Chemikalien für den Versuch Fluoreszenz von Magnesiumbromid.

Chemikalien	Menge	H-Sätze	P-Sätze	Gefahrensymbole	Schuleinsatz
<b>Magnesiumbromid Hexahydrat</b> $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 gehäufte Löffelspatel	315, 319, 335	261, 305+351+338	Achtung 	S I + S II
<b>Zinn(II)-chlorid Dihydrat</b> $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1 gehäufte Spatelspitze	315, 310, 317, 335, 302	280, 262, 305+351+338	Achtung 	S I + S II

### Geräte und Materialien

Mörser mit Pistill, UV-Lampe (366 nm), Löffelspatel, Spatel

### Durchführung

In einen Mörser wird ein gehäufte Löffelspatel Magnesiumbromid gegeben. Dann wird unter der UV-Lampe auf Fluoreszenz geprüft. Anschließend wird zu dem Magnesiumbromid eine gehäufte Spatelspitze Zinn(II)-chlorid Dihydrat hinzugegeben und gut mit dem Pistill verrührt. Es wird wieder auf Fluoreszenz unter der UV-Lampe geprüft.

## Beobachtung

Magnesiumbromid alleine ist nicht fluoreszenzfähig. Wird jedoch eine kleine Menge Zinn(II)-chlorid Dihydrat zugefügt, so leuchtet das Gemisch intensiv gelb-grüne unter der UV-Lampe.

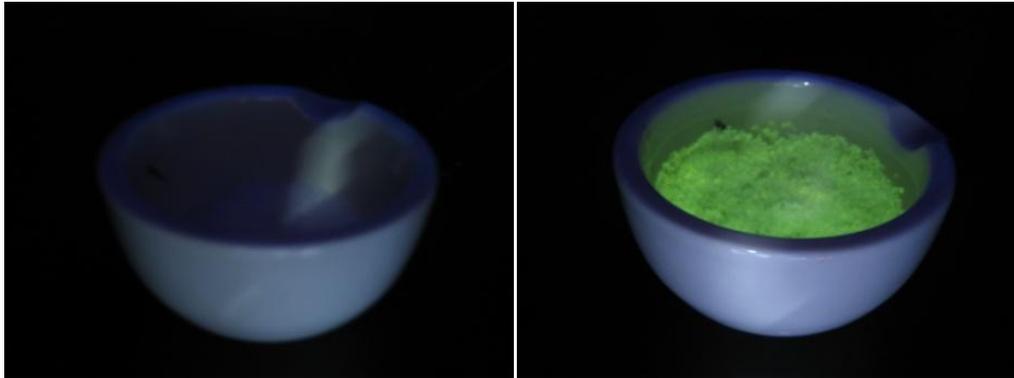


Abbildung 3-35: Reines Magnesiumbromid zeigt keine Fluoreszenz (links), beim Versetzen mit Zinn(II)-chlorid tritt eine gelbgrüne Fluoreszenz ein (rechts).

## Entsorgung

Das Gemisch aus Magnesiumbromid und Zinn(II)-chlorid Dihydrat kann mit Wasser dem Abwasser zugeführt werden.

## Fachliche Auswertung der Versuchsergebnisse

Im reinen Zustand ist das Kristallgitter von Magnesiumbromid so aufgebaut, dass jedes Magnesium-Ion oktaedrisch von sechs Brom-Ionen umgeben ist. Bei dem Versetzen des Salzes mit Zinn(II)-chlorid werden Störstellen im Kristallgitter gebildet. Einige Zinn-Ionen können in das aus Magnesium- und Brom-Ionen aufgebaute Kristallgitter aufgenommen werden, sodass zusätzliche Elektronen in das Gitter eingebracht werden. Dieser Elektronenüberschuss ist die Ursache der besseren Anregbarkeit dieser Elektronen. Sie können durch UV-Licht auf ein höheres energetisches Niveau promoviert werden und unter Lichtemission auf das Grundniveau zurückfallen (vgl. S. 10).<sup>228</sup>

---

<sup>228</sup> Vgl. Böckler, Ina et al.: Chemikum Marburg. Kurze Broschüre mit Erläuterungen zu den Experimenten. 2007. S. 109.

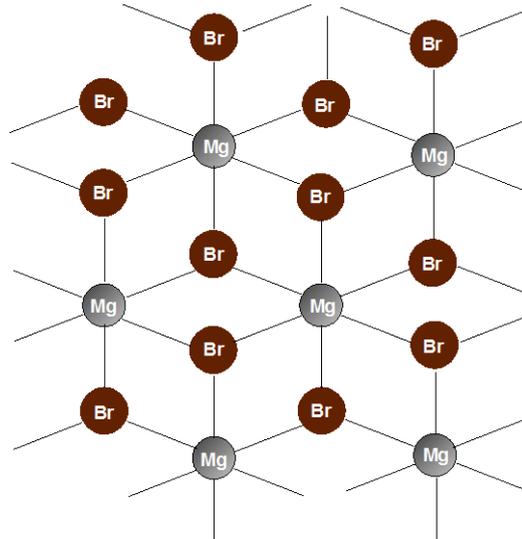


Abbildung 3-36: Kristallstruktur von reinem Magnesiumbromid.<sup>229</sup>

Der so hergestellte Luminophor ähnelt dem 1602 entdeckten „Bologneser Leuchtstein“, der von Vincenci Casciarola bei dem Versetzen von Bariumsulfid mit Spuren von Bismut oder Mangan gewonnen werden konnte. 1866 wurde von Théodore Sidot die Lumineszenz von Zinksulfid erkannt, die mit den Verunreinigungen von Kupfer, oder Mangan zusammenhing. Diese Verunreinigungen wirken genau wie die Zinn(II)-Ionen in diesem Versuch als Aktivatoren zur Fluoreszenz. Die Bedeutung der Aktivatoren erkannte jedoch erst Auguste Verneuil im Jahr 1887.<sup>230</sup>

<sup>229</sup> Eigene Darstellung nach Wiberg, Nils: Holleman Wiberg. Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 102., stark umgearbeitete und verbesserte Auflage. Berlin 2007. S. 1229.

<sup>230</sup> Vgl. Hillmer, Hartmut und Josef Salbeck: Materialien der Optoelektronik – Grundlagen und Anwendungen. 2005. S. 710f.

---

## Demonstration 1: Fluoreszierende Mineralien

---

### **Zeitbedarf**

Vorbereitung: -

Durchführung: 5 Minuten

Nachbereitung: -

### **Geräte und Materialien**

UV-Kurzwellenlampe (254 nm), 2 fluoreszierende Mineralien (Manganocalcit Svabit und Esperit Willemit Zinkit)

### **Durchführung**

Die Steine werden bei normalem Tageslicht, unter der UV-Longwelle (366 nm) und der UV-Kurzwellenlampe (254 nm) betrachtet.

### **Beobachtung**

Die bei Tageslicht recht unspektakulär wirkenden Steine zeigen bei der Bestrahlung mit einer UV-Kurzwellenlampe eine deutlich rote (im Fall des Manganocalcit Svabit) und grüne (im Fall Esperit Willemit Zinkit) Fluoreszenz. Unter der UV-Longwelle ist nur eine sehr schwache Fluoreszenz zu erkennen.

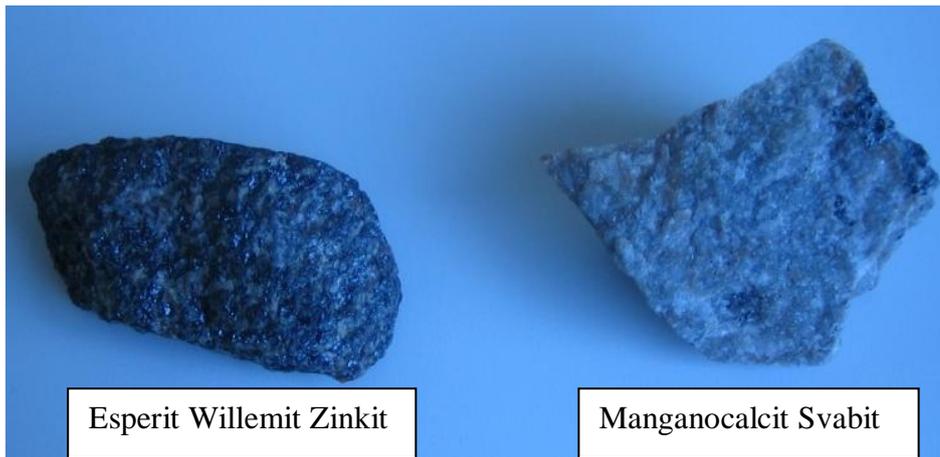


Abbildung 3-37: Fluoreszierende Mineralien bei Tageslicht.

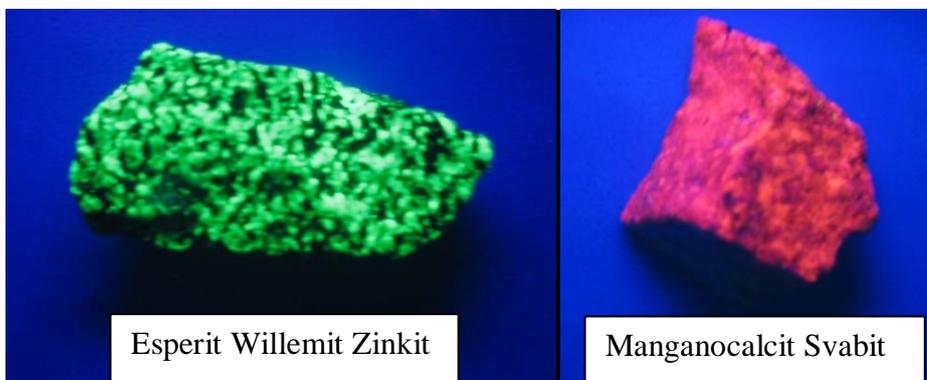


Abbildung 3-38: Fluoreszierende Mineralien unter der UV-Kurzwellenlampe.

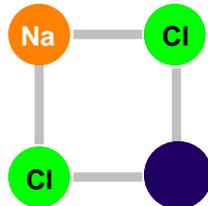
### Fachliche Auswertung der Versuchsergebnisse

Wie an der vorangegangenen Demonstration gut zu erkennen ist, sehen fluoreszierende Mineralien den nicht-fluoreszierenden bei Tageslicht sehr ähnlich – vielmehr lassen sie sich nicht einmal unterscheiden. Ein äußerlich ganz gewöhnliches Mineral zeigt unter UV-Licht die Eigenschaft zu fluoreszieren. Diese Eigenschaft besitzen jedoch nur ganz wenige Mineralien. Bisher wird die Zahl der fluoreszierenden Mineralien auf 0,5 % geschätzt.<sup>231</sup>

Die Fluoreszenz der Minerale entsteht dabei durch einen unregelmäßigen Aufbau eines Kristalls. Werden beispielsweise Fremdatome in ein sonst regelmäßiges Kristallgitter eingebaut, so ist die Regelmäßigkeit gestört und auch das Verhältnis der Ionen zueinan-

<sup>231</sup> Vgl. Oriwol, Daniel: Mineralogie erleben. Fluoreszenz. URL: <http://www.mineralogie-erleben.de/fluo.htm> (letzter Zugriff am 19.04.2011).

der entspricht nicht mehr dem Idealfall. Daniel Oriwol vergleicht diese Tatsache mit dem Kristallgitter des Natriumchlorids. Im Natriumchlorid-Kristall liegt idealerweise ein Verhältnis von 1:1 betreffend der Natrium- und der Chlorid-Ionen vor. Durch den Austausch eines Natriumatoms durch ein anderes Atom findet eine Änderung des Verhältnisses statt.<sup>232</sup>



**Abbildung 3-39: Störstellen in Kristallgittern verändern das Verhältnis der Ionen zueinander.**<sup>233</sup>

Je nach Atom, das eingetauscht wird, ändert sich die Farbe der Fluoreszenz. Die Anzahl der ausgetauschten Atome beeinflusst schließlich die Leuchtkraft sowie die Farbintensität der jeweiligen Mineralien. Durch die Störstellen wird beim Bestrahlen mit energiereichem Licht – wie kurzwelliges UV-Licht – eine Schwingung im Kristallgitter hervorgerufen. Ein Teil der eingestrahlten Energie wird in Form von Licht emittiert.

---

<sup>232</sup> Vgl. Oriwol, Daniel: Mineralogie erleben. Fluoreszenz.

<sup>233</sup> Vgl. ebd.

### 3.2 Versuche zur Photolumineszenz – Phosphoreszenz

#### Versuch 10: Phosphoreszenz einer Leuchtfolie

---

##### Zeitbedarf

Vorbereitung: 1 Minuten

Durchführung: 5 Minuten

Nachbereitung: 1 Minuten

##### Geräte und Materialien

Leuchtfolie, Folie für den Overhead-Projektor (OHP) mit Bild, Taschenlampe

##### Durchführung

Auf eine Leuchtfolie wird eine OHP-Folie gelegt, auf der ein Bild abgebildet ist. Mit der Taschenlampe wird kurze Zeit die gesamte Leuchtfolie mit darauf liegender OHP-Folie beleuchtet. Im abgedunkelten Raum wird nun die OHP-Folie entfernt.

##### Beobachtung

Nach dem Entfernen der OHP-Folie war eine Kopie dessen noch immer auf der Leuchtfolie zu erkennen. Mit der Zeit ist die Kopie immer schwächer geworden.



Abbildung 3-40: Die transparente OHP-Folie wird auf die Leuchtfolie gelegt und mit dem Licht einer Taschenlampe bestrahlt.



Abbildung 3-41: Mit der Zeit nimmt die Leuchtkraft der Leuchtfolie ab.

### Fachliche Auswertung der Versuchsergebnisse

Der Effekt dieses Versuches beruht auf der im Kapitel 2.2.1.2 Phosphoreszenz beschriebenen Festkörperphosphoreszenz. Es handelt sich bei der Phosphoreszenzfolie von Permalight<sup>®</sup> um einen Luminophor der aus Zinksulfid besteht und mit Kupfer dotiert wurde. Die Fähigkeit nachzuleuchten, beruht dabei auf der Einlagerung von Aktivatoren, wie beispielsweise Kupfer, in das Kristallgitter. Für die Erzeugung dieser Störstellen ist nur eine geringe Konzentration an Kupfer notwendig.

## Versuch 11: Fluorescein in Borsäurematrix

---

### Zeitbedarf

Vorbereitung: 5 Minuten

Durchführung: 10 Minuten

Nachbereitung: 2 Minuten

## Chemikalien

Tabelle 3-10: Eingesetzte Chemikalien für den Versuch Fluorescein in Borsäurematrix.

Chemikalien	Menge	H-Sätze	P-Sätze	Gefahrensymbole	Schuleinsatz
<b>Borsäure</b> $\text{H}_3\text{BO}_3$	15 g	360FD	201, 308+313	Gefahr 	LV (Ersatzweise Weinsäure)
<b>Weinsäure</b> $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	15 g	319	262	Achtung 	S I + S II
<b>Fluorescein</b> $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5$	1 Spatelsp.	319	264, 280, 305+351+338, 337+313	Achtung 	S I + S II

## Geräte und Materialien

Bunsenbrenner, 3 Reagenzgläser, 2 Spatel, UV-Lampe (366 nm), Taschenlampe, Eisbad

## Aufbau

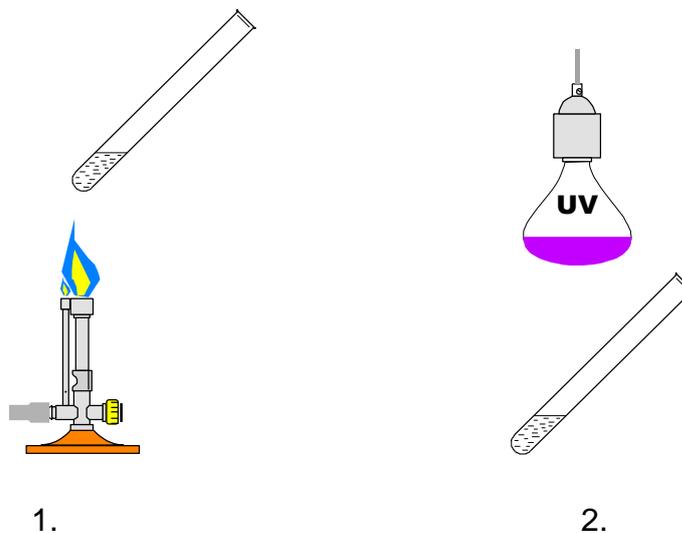


Abbildung 3-42: Schematischer Versuchsaufbau für Fluorescein in Borsäurematrix.

## Durchführung

In jedes der drei Reagenzgläser werden 5 g Borsäure (oder ersatzweise Weinsäure) sowie eine kleine Menge Fluorescein (pro Reagenzglas nur 2-3 Körnchen) gegeben. Jedes Reagenzglas wird nun in der Brennerflamme erhitzt, sodass sich eine Schmelze bildet. Das Reagenzglas wird dann so gedreht, dass die Schmelze sich an der Reagenzglaswand gut verteilt. Dann lässt man es abkühlen.

Nachdem die drei Reagenzgläser präpariert wurden, wird eines in einem Eisbad abgekühlt, ein anderes wird auf Zimmertemperatur gebracht und das letzte wird noch einmal in die Brennerflamme gehalten. Die so unterschiedlich temperierten Reagenzgläser werden im abgedunkelten Raum mit dem Licht einer UV-Lampe beleuchtet. Die UV-Lampe wird ausgeschaltet. Anschließend wird mit einer gewöhnlichen Taschenlampe beleuchtet und auch diese wieder ausgeschaltet.

## Beobachtung

Beim Erhitzen des Borsäure-Fluorescein-Gemisches (bzw. des Weinsäure-Fluorescein-Gemisches) entsteht eine gelbe Schmelze. Beim Abkühlen bleibt die Masse an der Reagenzglaswand haften.

Das Beleuchten mit einer UV-Lampe demonstriert die Fluoreszenzfähigkeit des Fluoresceins, obwohl es sich in einer festen Matrix befindet. Beim Ausschalten der UV-Lampe ist ein Nachleuchten zu beobachten, dass je nach Temperatur des Reagenzglases kürzer oder länger anhält. Das längste Nachleuchten ist bei dem Reagenzglas zu beobachten, welches in einem Eisbad abgekühlt wurde. Kaum ein Nachleuchten zeigt das mit der Brennerflamme erhitzte Reagenzglas.

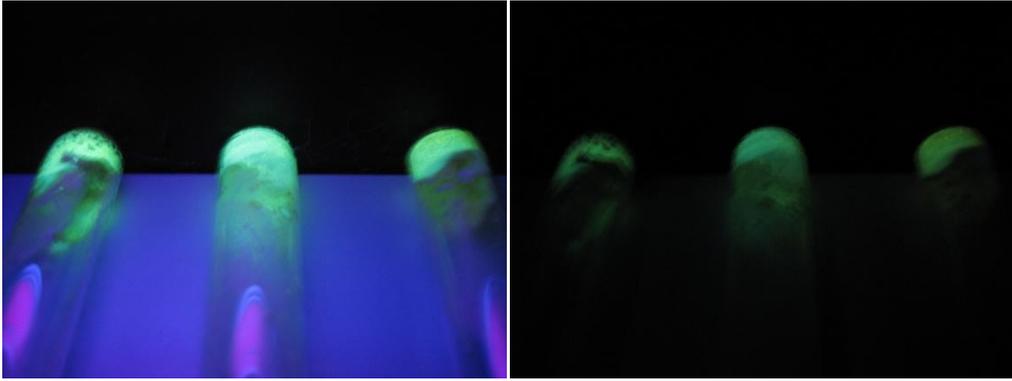


Abbildung 3-43: Fluorescein in Borsäurematrix unter der UV-Lampe (links) und das Nachleuchten im Dunkeln (rechts).

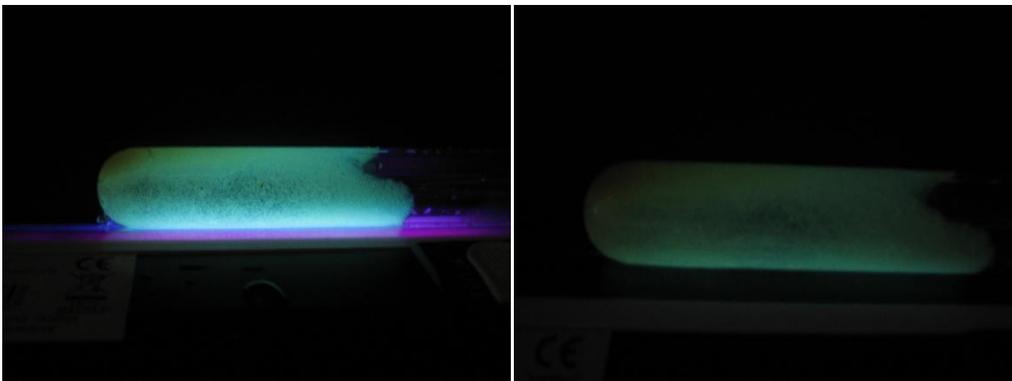


Abbildung 3-44: Fluorescein in Weinsäurematrix. Fluoreszenz (links) und Nachleuchten (rechts).

Auch mit der Taschenlampe ist der Effekt der Phosphoreszenz hervorzurufen. Die beleuchtete Stelle ist nach Ausschalten der Lampe noch deutlich sichtbar.

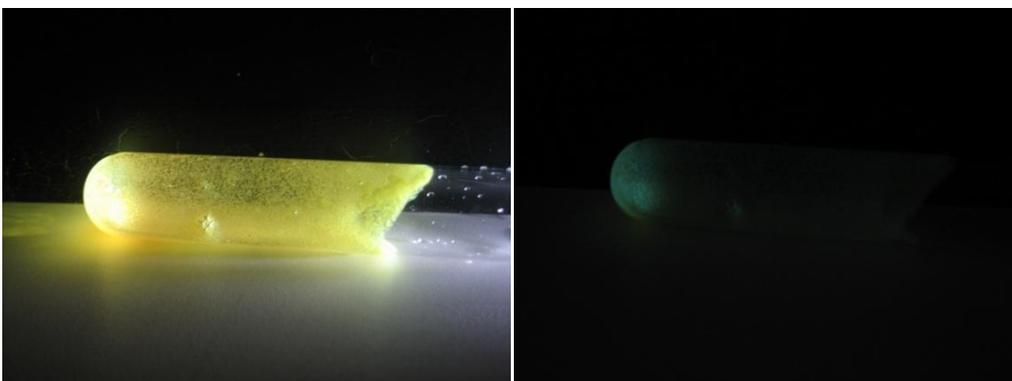


Abbildung 3-45: Beleuchtung von Fluorescein in Weinsäure mit der Taschenlampe (links) und Nachleuchten im Dunkeln (rechts).

## Entsorgung

Die Reagenzgläser werden in die Feststoffabfälle gegeben.

## Fachliche Auswertung der Versuchsergebnisse

In Fluorescein-Lösungen findet eine Desaktivierung durch Fluoreszenz und Schwingungsrelaxation statt. Die Schwingungsrelaxation führt zur Abgabe thermischer Energie, welche über Stöße an andere Moleküle weitergegeben werden können. Im Fall der Immobilisierung der Fluorescein-Moleküle an einer rigiden Borsäurematrix ist eine Schwingungsrelaxation nur schwermöglich, da sich die Moleküle nicht frei bewegen können. Aus diesem Grund ist es möglich, dass viele der angeregten Moleküle in die sogenannte „Triplett-Falle  $T_1$ “<sup>234</sup> geraten und von dort an den Vorgängen der Phosphoreszenz unterliegen. Es findet wiederum ein spinverbotener Übergang vom  $T_1$ -Zustand in den  $S_0$ -Zustand statt.<sup>235</sup>

Der Unterschied in der Nachleuchtdauer bezogen auf die Temperaturunterschiede ist mit dem in Abbildung 2-4 dargestellten Jablonski-Diagramm zu verstehen. Durch die Zuführung thermischer Energie ist ein Übergang von  $T_1$  nach  $S_1$  begünstigt. Dieser findet häufiger statt als ein Übergang von  $T_1$  nach  $S_0$ , sodass dieser Übergang strahlungslos erfolgt. Von  $S_1$  erfolgt dann wieder ein Übergang zu  $S_0$ , der zur Fluoreszenz zu zählen ist. Dies ist auch daran zu erkennen, dass die erwärmten Reagenzgläser zwar bei Bestrahlung mit UV-Licht fluoreszieren, danach aber nicht fähig sind, nachzuleuchten.<sup>236</sup>

---

<sup>234</sup> Tausch, Michael und Dieter Paterkiewicz: Phosphoreszenz und Fluoreszenz. In: Praxis der Naturwissenschaften. 37. Jg. Heft 1. 1988. S. 19.

<sup>235</sup> Vgl. ebd.

<sup>236</sup> Vgl. ebd.

### 3.3 Versuche zur Chemolumineszenz

## Versuch 12: Leuchtende Gasblasen im Gärröhrchen

### Darstellung von Singulettisauerstoff

#### Zeitbedarf

Vorbereitung: 5 Minuten

Durchführung: 5-15 Minuten

Nachbereitung: 10 Minuten

#### Chemikalien

Tabelle 3-11: Eingesetzte Chemikalien für den Versuch Darstellung von Singulettisauerstoff.

Chemikalien	Menge	H-Sätze	P-Sätze	Gefahrensymbole	Schuleinsatz
<b>Natronlauge</b> NaOH <sub>(aq)</sub> (c = 3 mol/L)	50 mL	314	280, 305+351+338	Gefahr 	S I + S II
<b>Wasserstoffperoxid-Lösung</b> H <sub>2</sub> O <sub>2(aq)</sub> (w = 0,3)	10 mL	271, 332,302, 314	220, 261, 280, 312, 303+361+353, 305+351+338	Gefahr   	S I + S II
<b>Salzsäure</b> HCl <sub>(aq)</sub> (w > 0,25)	4-5 mL	314, 335, 290	280, 312, 303+361+353, 305+351+338	Gefahr 	S I + S II

<b>Kaliummanganat(VII)</b> KMnO <sub>4</sub>	2 g	272, 302, 410	273, 501	Gefahr	S I + S II Ersatzstoffprüfung erforderlich
					
					
					
					
<b>3-Aminophthalsäurehydrazid (Luminol)</b> C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	Spur	315, 319, 335	261, 305+351+338	Achtung	S I + S II
					
<b>Natriumthiosulfat-Lösung</b> (Gesättigte Lösung) Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					S I + S II

### Geräte und Materialien

Erlenmeyerkolben mit Schliff (250 mL), großer durchbohrter Gummistopfen, großes Gärröhrchen, Kanüle, Plastikspritze, Becherglas für Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung, Becherglas für HCl, Becherglas für Gemisch aus NaOH und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Spatel

## Aufbau

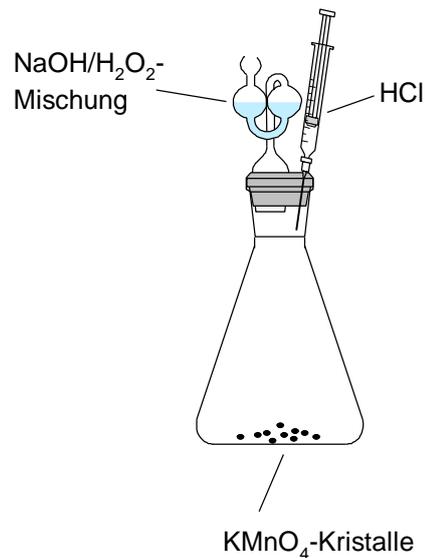


Abbildung 3-46: Schematischer Versuchsaufbau zur Darstellung von Singulett-Sauerstoff im Gärröhrchen.

## Durchführung

In einen 250 mL-Erlenmeyerkolben werden 2 g Kaliummanganat(VII) eingewogen. 50 mL Natronlauge ( $c = 3 \text{ mol/L}$ ) werden mit 10 mL Wasserstoffperoxid-Lösung ( $w = 0,3$ ) versetzt und gut im Eisbad gekühlt. Das Gärröhrchen wird mit wenigen Millilitern dieser Lösung gefüllt und dann samt Stopfen auf den Erlenmeyerkolben gesetzt, sodass dieser verschlossen ist. Mit der Plastikspritze werden 5 mL Salzsäure abgemessen, dann wird diese auf die Kanüle am Gummistopfen gesetzt.

Vorsichtig werden zunächst nur 1-2 mL der Salzsäure auf die Kaliummanganat(VII)-Kristalle getropft. Der Raum wird abgedunkelt.

Wenn die Gasentwicklung schwächer geworden ist, können wiederum wenige Milliliter nachgetropft werden.

Zusätzlich kann noch eine Spur Luminol in das Gärröhrchen gegeben werden. Dabei reicht es völlig aus, wenn der Spatel mit dem Luminol in Kontakt gekommen ist und dann mit dem Spatel im Gärröhrchen umgerührt wird. Bei einer zu großen Menge Luminol überdeckt das Luminol-Leuchten die rote Singulett-Lumineszenz.

## Beobachtung

Durch das Versetzen von Kaliummanganat(VII) mit Salzsäure entsteht gelbes Chlorgas, welches allmählich die noch vorhandene Luft im Erlenmeyerkolben verdrängt. Die Gasentwicklung ist auch im Gärröhrchen zu beobachten, in welchem immer wieder Bläschen aufsteigen.

Nach einiger Zeit (ca. 2 Minuten) beginnen die Blasen rot zu leuchten.

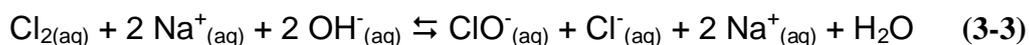
Bei einem Zusatz von Luminol erscheint zusätzlich zum roten Leuchten eine blaue Luminol-Lumineszenz, sodass die rote Singulett-Lumineszenz innerhalb der Luminol-Lumineszenz liegt.



Abbildung 3-47: Reines rotes Singulett-Sauerstoffleuchten (links), verstärktes blaues Luminolleuchten bei zu großer Menge an Luminol (Mitte) und rotes Singulett-Sauerstoffleuchten innerhalb des blauen Luminolleuchtens (rechts).

## Entsorgung

Überschüssiges Chlorgas sowie überschüssiges Kaliumpermanganat werden mit einer gesättigten Natriumthiosulfat-Lösung reduziert und anschließend neutralisiert. Die neutralen Abfälle können dann in die Schwermetallabfälle entsorgt werden. Zur Entfernung von Braunsteinflecken an Glasgefäßen kann ein Gemisch aus festem Natriumsulfit ( $\text{NaSO}_3$ ) und etwas verdünnter Salzsäure dienen.



## Fachliche Auswertung der Versuchsergebnisse

Sauerstoff ist, wie bereits in Kapitel 2.2.1.1 Fluoreszenz (S. 16) beschrieben, eine der wenigen Verbindungen, die im Grundzustand als ein Tripletts vorliegen. Dem MO-Schema (Abbildung 3-48) des Sauerstoffs ist zu entnehmen, dass dieser trotz einer geraden Anzahl von Valenzelektronen zwei ungepaarte Elektronen besitzt und damit paramagnetisch ist.

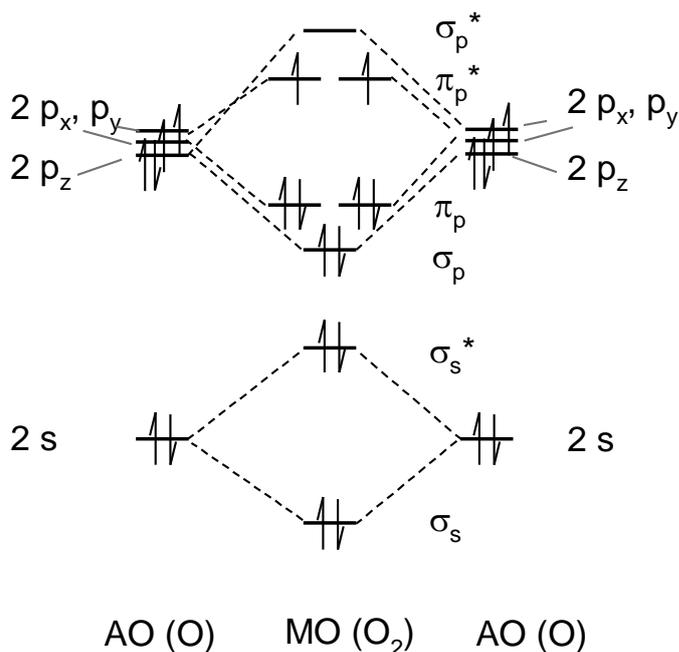


Abbildung 3-48: Molekülorbital-Schema von Disauerstoff.<sup>237</sup>

Durch elektronische Anregung kann der Triplettsauerstoff in einen Singulett-Sauerstoff überführt werden. Dabei lassen sich jedoch zwei energetisch verschiedene Singulettzustände voneinander unterscheiden. Bei dem ersten angeregten Singulettzustand kommt es zu einer Paarung der beiden Valenzelektronen des  $\pi_p^*$ -Orbitals. Diese befinden sich dabei in demselben Orbital. Um diese quantenmechanisch verbotene Spinumkehr dennoch umzusetzen, muss eine Energie von 22 kcal/mol aufgebracht werden. Bei dem energetisch höher liegenden 2. angeregten Zustand befinden sich die Elektronen wie im Grundzustand in zwei verschiedenen  $\pi_p^*$ -Orbitalen, besitzen aber nicht wie im Grundzustand denselben Spin. Um diesen Zustand zu erreichen, muss eine Energie von

<sup>237</sup> Eigene Darstellung nach Lechtken, Peter: Singulett-Sauerstoff. In: Chemie in unserer Zeit. 8. Jg. Heft 1. 1974. S. 11.

37 kcal/mol überwunden werden.<sup>238</sup> Da der Gesamtspin in beiden angeregten Zuständen null beträgt, lässt sich mit Formel (2-2) auf S. 24 leicht bestimmen, dass es sich jeweils um Singulettzustände handelt.

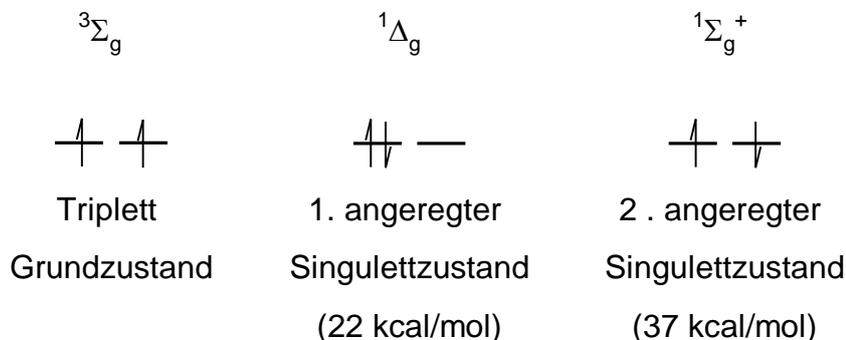


Abbildung 3-49: Triplet-Grundzustand und angeregte Singulettzustände des Disauerstoffs.<sup>239</sup>

Beide Singulettzustände sind diamagnetisch, da sie über gepaarte Elektronen verfügen. Sie unterscheiden sich jedoch in der Lebensdauer. Während der Triplett-Sauerstoff bei Raumtemperatur stabil ist, hat der erste angeregte Singulettzustand nur eine Lebensdauer von  $10^{-4}$  s bis zu 45 min und der zweite angeregte Singulettzustand sogar nur eine Lebensdauer von  $10^{-9}$  s.<sup>240</sup>

Um Triplett-Sauerstoff in Singulett-Sauerstoff zu überführen, eignen sich diverse Methoden. Eine Möglichkeit stellt die photochemische Aktivierung dar, bei welcher das Sonnenlicht ausgenutzt wird. Die Darstellung auf diesem Weg erfolgt jedoch nur in geringem Ausmaß, da der Triplett-Sauerstoff eine geringe Lichtabsorption im sichtbaren und im ultravioletten Bereich hat. Durch den Einsatz eines Helium-Neon-Lasers konnte eine direkte Anregung des Sauerstoffs jedoch erzielt werden. Auch die Photolyse des Ozons führt zu angeregtem Singulett-Sauerstoff. Weitaus verbreiteter ist jedoch die Methode, durch die der Singulett-Sauerstoff entdeckt werden konnte. Dieses Verfahren der sensibilisierten Photooxidation beruht auf dem Einsatz von Sensibilisatoren, die das Licht absorbieren und somit zunächst selbst angeregt werden. Die Energie wird dann an den Sauerstoff weitergegeben.<sup>241</sup>

<sup>238</sup> Vgl. Lechtken, Peter: Singulett-Sauerstoff. 1974. S. 13.

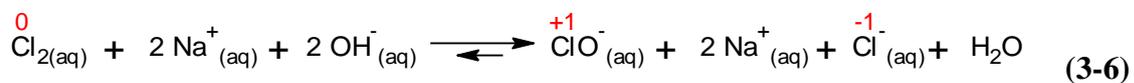
<sup>239</sup> Eigene Darstellung nach Lechtken, Peter: Singulett-Sauerstoff. 1974. S. 13.

<sup>240</sup> Vgl. Brandl, Herbert: Trickkiste Chemie. 2006. S. 11.

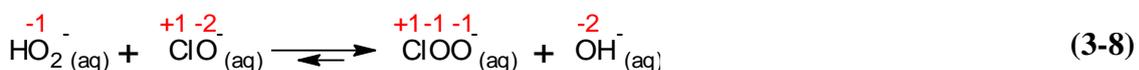
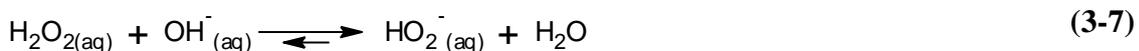
<sup>241</sup> Vgl. Lechtken, Peter: Singulett-Sauerstoff. 1974. S. 12.

Eine weitere Methode ist die thermochemische Darstellung über die Reaktion von Hypochlorit-Ionen und Wasserstoffperoxid. Diese Form der Singulett-sauerstoff-Erzeugung, die 1927 von L. Mallet – einem französischen Chemiker – das erste Mal beschrieben wurde und seitdem nach ihm benannt wurde, liegt auch diesem Versuch zugrunde.<sup>242</sup>

Hypochlorit wird über das Einleiten von Chlorgas in Natronlauge über eine Disproportionierung erhalten, wobei das Chlorgas aus der Reaktion von Kaliumpermanganat mit Salzsäure gewonnen wird.



Aus Wasserstoffperoxid und Natronlauge wird unter Zusatz von Hypochlorit das Chlorperoxid-Ion gebildet.

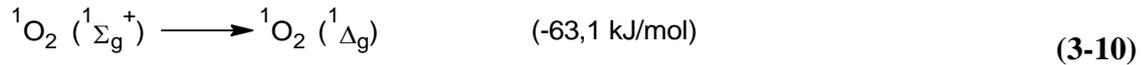


Das Chlorperoxid-Ion ist sehr instabil und zerfällt unter der Bildung von Singulett-sauerstoff und Chlorid-Ionen.

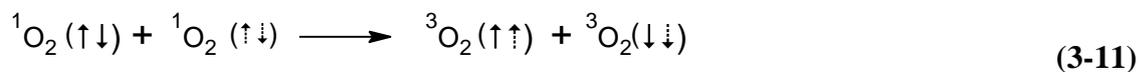


Bei dem gebildeten Singulett-sauerstoff handelt es sich zunächst um den sehr kurzlebigen zweiten angeregten Zustand, der sich sehr schnell in den ersten angeregten Singulettzustand umwandelt. Bei diesem Vorgang werden 63,1 kJ/mol freigesetzt. Diese Desaktivierung erfolgt im ultraroten Bereich des Spektrums bei einer Wellenlänge von ~1900 nm und ist daher nicht sichtbar.

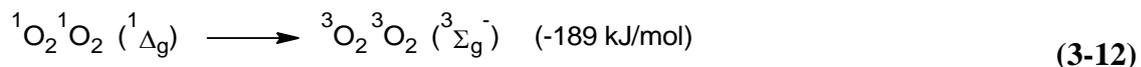
<sup>242</sup> Vgl. Brandl, Herbert: Trickkiste Chemie. 2006. S. 12.



Der für den Versuch entscheidende Vorgang – und damit der für die Lichtemission verantwortliche Schritt – ist die Desaktivierung des ersten angeregten Singulettzustandes. Bei diesem Vorgang bildet sich ein Sauerstoffexcimer<sup>243</sup>, welches unter Rekombination in den Grundzustand zurückkehrt. Entscheidend ist hier, dass die Desaktivierung ohne Spinumkehr erfolgt. Es findet lediglich ein Elektronenaustausch statt, sodass wiederum zwei Sauerstoffmoleküle mit parallelem Spin im Triplettzustand entstehen.



Die Energie, die bei diesem Verlauf frei wird, beträgt 189 kJ/mol. Bei dieser Desaktivierung kommt es zu der sichtbaren hellroten Chemolumineszenz mit einer Wellenlänge von 633 nm.<sup>244</sup>



Singulett-Sauerstoff erweist sich als ein sehr effektvolles Oxidationsmittel. Unter einer [2 + 2]- oder [2 + 4]-Cycloaddition addiert es sich an viele organische Doppelbindungssysteme. Photochemisch gewonnener Singulett-Sauerstoff dient der chemischen Industrie zur selektiven Oxidation. Aber auch in der Natur ist er ein bedeutendes Oxidationsmittel. Das in den Pflanzen enthaltene Chlorophyll produziert im Sonnenlicht durch Assimilation nicht nur Triplett-Sauerstoff, „sondern es sensibilisiert auch den lichtinduzierten Übergang des erzeugten Sauerstoffs vom Triplett- in den Singulettzustand“<sup>245</sup>. Aufgrund der starken Oxidationswirkung des Singulett-Sauerstoffs wird das Chlorophyll wie auch andere Bestandteile der Zelle durch diesen oxidativ zerstört. Die Pflanze deaktiviert den für die Zellbestandteile giftigen Singulett-Sauerstoff mit dem Schutzstoff

<sup>243</sup> Bei einem Excimer handelt es sich um ein Dimer, bei welchem mindestens eines der beiden assoziierten Teilchen sich in einem angeregten Zustand befindet. Vgl. Hillmer, Hartmut und Josef Salbeck: *Materialien der Optoelektronik – Grundlagen und Anwendungen*. 2005. S. 721.

<sup>244</sup> Vgl. Gerstner, E.: *Skriptum zum Anorganisch-Chemischen Praktikum für Lehramtskandidaten (Teil I und II)*. 3., teilweise neu bearbeitete und erweiterte Auflage 1993, 1. unveränderter Nachdruck 2003 von E. Gerstner. Marburg. 1993/2003. S. 63.

<sup>245</sup> Wiberg, Nils: *Holleman Wiberg. Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 102., stark umgearbeitete und verbesserte Auflage. Berlin 2007. S. 511.

$\beta$ -Carotin. Da im Herbst die  $\beta$ -Carotinsynthese der Laubbäume jedoch stark nachlässt, gelingt dem Singulett-Sauerstoff die oxidative Zerstörung des Chlorophylls und die Blätter der Laubbäume färben sich zu dieser Jahreszeit mit den charakteristischen Herbstfarben rot und braun.<sup>246</sup>

## Versuch 13: Die Luminolreaktion – Nachweis von Blut

### Zeitbedarf

Vorbereitung: 10 Minuten

Durchführung: 5 Minuten

Nachbereitung: 15 Minuten

### Chemikalien

Tabelle 3-12: Eingesetzte Chemikalien für den Versuch Luminolreaktion.

Chemikalien	Menge	H-Sätze	P-Sätze	Gefahrensymbole	Schuleinsatz
<b>3-Aminophthalsäurehydrazid (Luminol)</b> $C_8H_7N_3O_2$	0,5 g	315, 319, 335	261, 305+351+338	Achtung 	S I + S II
<b>Natriumcarbonat</b> $Na_2CO_3$	30 g	314	280, 305+351+338	Gefahr 	S I + S II
<b>Wasserstoffperoxid-Lösung</b> $H_2O_{2(aq)}$ (w = 0,1)	100 mL	271, 332, 302, 314	220, 261, 280, 312, 303+361+353, 305+351+338	Gefahr 	S I + S II

<sup>246</sup> Vgl. Wiberg, Nils: Holleman Wiberg. Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 102., stark umgearbeitete und verbesserte Auflage. Berlin 2007. S. 511.

						
						
<b>Hämin</b>	3 Spatelspitzen					S I + S II
$C_{34}H_{32}ClFeN_4O_4$						
<b>Entionisiertes Wasser</b>	2 L					S I + S II
$H_2O$						
<b>Fluorescein</b>	1 Spatelspitze	319	264, 280, 305+351+338, 337+313	Achtung		S I + S II
$C_{20}H_{10}O_5Na_2$						
<b>Rhodamin B</b>	1 Spatelspitze	302, 318	280, 305+351+338	Gefahr		S I + S II
$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$						
						

## Geräte und Materialien

3 Standkolben (1 L), Messzylinder (250 mL), 4 Spatel, Becherglas (3 L)

## Aufbau

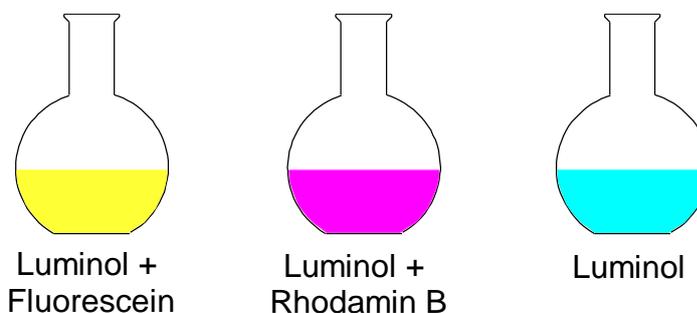


Abbildung 3-50: Schematischer Versuchsaufbau für Luminolreaktion.

## Durchführung

In einem 3 L Becherglas werden 30 g Natriumcarbonat in 2 L Wasser gelöst. Zu dieser Lösung werden 0,5 g Luminol und 100 mL Wasserstoffperoxid hinzugegeben. Die Lösung wird dann gleichmäßig auf drei Standkolben verteilt. In den ersten Standkolben wird eine Spatelspitze Rhodamin zugegeben, in den zweiten eine Spatelspitze Fluorescein und der dritte wird so belassen.

Der Raum wird abgedunkelt und es wird jedem Standkolben eine Spatelspitze Hämin zugeführt und geschwenkt.

## Beobachtung

Beim Lösen von Luminol in der alkalischen Wasserstoffperoxidlösung tritt noch keine Chemolumineszenz ein. Wird jedoch eine Spatelspitze Hämin in die Lösung dazugegeben, ist an der Eintreffstelle des Hämins ein hellblaues Leuchten zu erkennen.

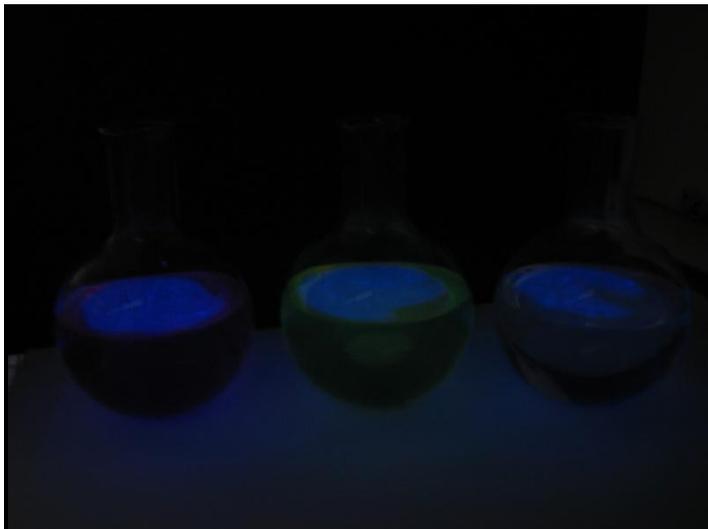


Abbildung 3-51: Reaktionsstart durch Zugabe von Hämin als Katalysator.

Beim Schwenken ist je nach zugegebenem Farbstoff (Fluorescein, Rhodamin) eine unterschiedliche Färbung des emittierten Lichtes zu beobachten. Bei Fluorescein leuchtet die Reaktionslösung gelb, bei Rhodamin rosa und bei reinem Luminol blau.

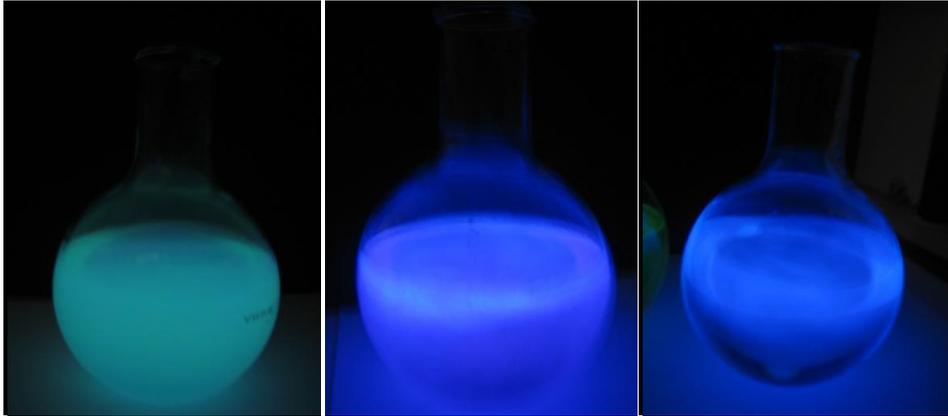


Abbildung 3-52: Luminolreaktion mit Zusatz von Fluorescein (links), Rhodamin B (Mitte) und ohne Zusatz (rechts).

Bei Tageslicht ist kein Leuchten wahrzunehmen. Die Lösung, die Fluorescein enthält, erscheint gelb, die Lösung mit Rhodamin erscheint rosa und die, in die keine Farbkomponente gegeben wurde, farblos.



Abbildung 3-53: Vergleich der Lösungen an Tageslicht (links) und im Dunkeln (rechts).

## Entsorgung

Die Lösungen werden zum Verkochen des restlichen Wasserstoffperoxids zum Sieden erhitzt. Anschließend werden sie neutral in die organischen Lösungsmittelabfälle entsorgt.

## Fachliche Auswertung der Versuchsergebnisse

Die Chemolumineszenz des Luminol ist auf eine Oxidationsreaktion zurückzuführen, an der in diesem Fall alkalisches Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel wirkt. Es handelt

sich um eine Oxidation, die von einer intensiv blauen Lichtemission begleitet wird. H. O. Albrecht war der erste, der 1928 diese Chemolumineszenz beschrieb.<sup>247</sup>

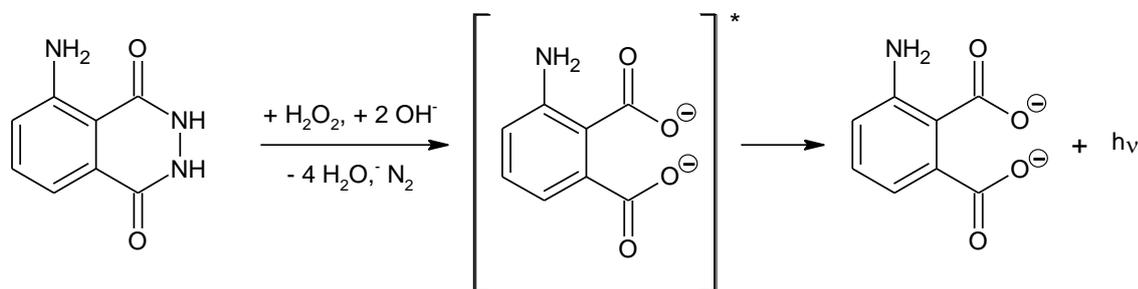


Abbildung 3-54: Bruttoreaktion der Luminolreaktion.<sup>248</sup>

Für diese Reaktion kommen verschiedene Katalysatoren in Betracht. Metallverbindungen wie Eisenkomplexe, Kupferkomplexe oder Ruthenium(III)-chlorid können diese Reaktion beschleunigen. Ein häufig verwendeter Katalysator ist das eisenhaltige Häm, das im Hämoglobin enthalten ist.<sup>249</sup>

Wegen dieser katalytischen Eigenschaft des Häms wird Luminol auch in der forensischen Chemie zum Nachweis von okkulten Blutspuren verwendet. Da diese Reaktion sehr spezifisch ist und keine anderen Körperflüssigkeiten mit Luminol zu einer positiven Reaktion führen, kann diese Reaktion als Nachweis für Blut verwendet werden. Bei der Alterung von Blut kommt es zu einer Trennung des Hämoglobins, sodass das Globin abgespalten wird und das Häm wirksam wird.<sup>250</sup>

Für die Luminolreaktion werden verschiedene Mechanismen postuliert, bei denen unklar ist, ob radikalische Zwischenstufen auftreten oder nicht. Hier soll nun ein Mechanismus angegeben werden, der von zwei nacheinander ablaufenden Ein-Elektronen-Oxidationen ausgeht.<sup>251</sup>

Die Hydroxid-Ionen deprotonieren in einem ersten Schritt am Hydrazid, sodass ein Dianion gebildet wird, welches über Mesomerie stabilisiert wird. Durch die Ein-Elektronen-Übergänge kommt es zur Bildung des Diazachinons. Dieses kann im Folgenden durch das Hydroperoxid-Anion angegriffen werden, sodass sich eine

<sup>247</sup> Vgl. Gundermann, Karl-Dietrich: Chemilumineszenz organischer Verbindungen. 1968. S. 63.

<sup>248</sup> Eigene Darstellung nach Brandl, Herbert: Kaltes chemisches Licht im Dienste der Kriminalistik. In: Praxis der Naturwissenschaften. 53. Jg. Heft 5. 2004. S. 30.

<sup>249</sup> Vgl. Gundermann, Karl-Dietrich: Chemilumineszenz organischer Verbindungen. 1968. S. 77.

<sup>250</sup> Vgl. Brandl, Herbert: Trickkiste Chemie. 2006. S. 228.

<sup>251</sup> Vgl. Gundermann, Karl-Dietrich: Chemilumineszenz organischer Verbindungen. 1968. S. 83f.

Luminolperoxid-Verbindung bildet. Die anschließende Dreiringbildung führt unter Abspaltung von Distickstoff zu einem angeregten Dioxiran-Carbeniat-System, das unter Ringöffnung zum angeregten Dicarboxylat führt. Dieses kehrt schließlich unter Lichtemission in den elektronischen Grundzustand zurück.

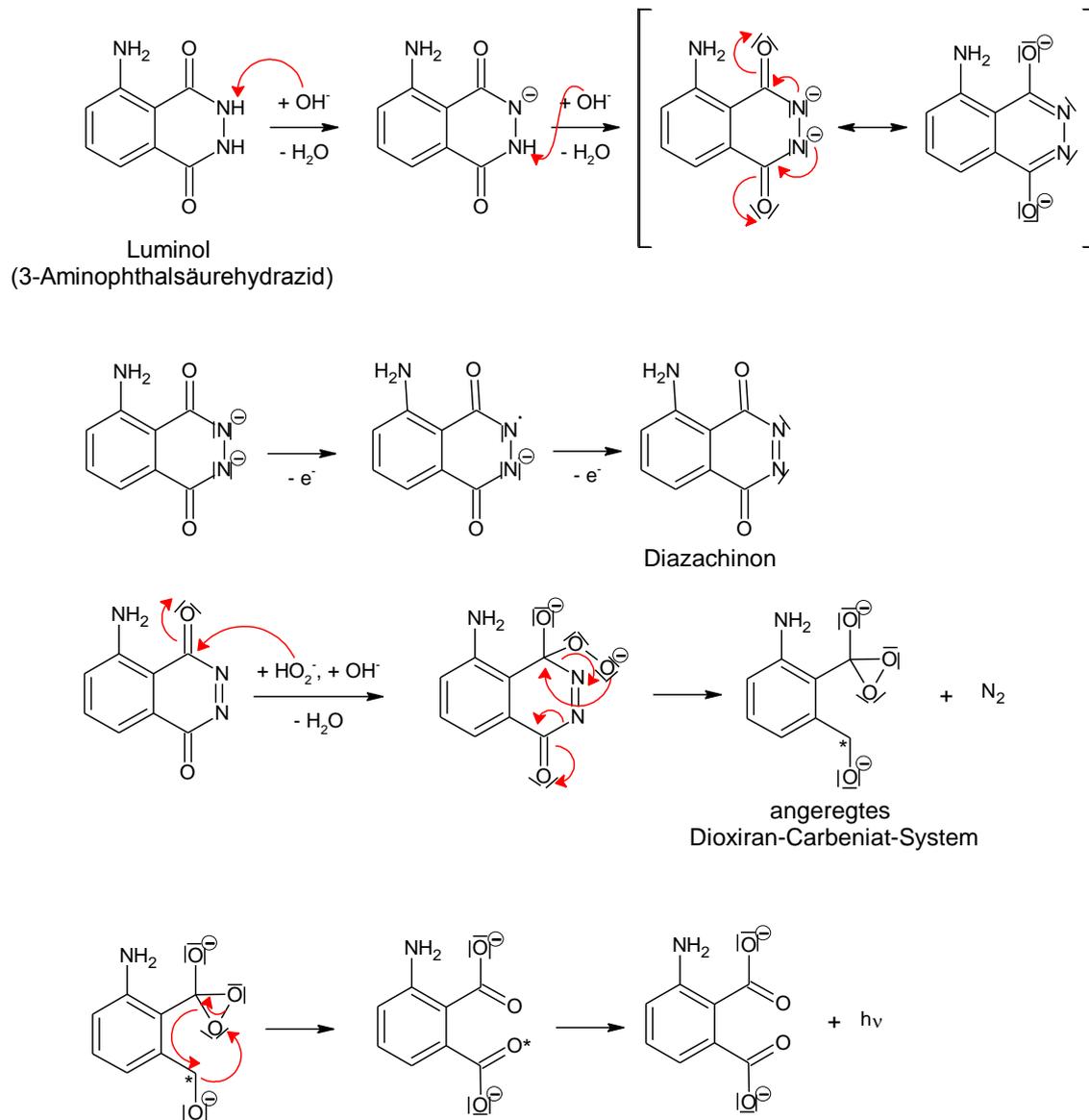


Abbildung 3-55: Mechanismus der Luminolreaktion.<sup>252</sup>

Durch die Zugabe von Fluorescein und Rhodamin wird die Chemolumineszenz sensibilisiert, sodass eine Verschiebung der emittierten Wellenlänge stattfindet.

<sup>252</sup> Eigene Darstellung nach Brandl, Herbert: Chemolumineszenz. In: Wöhrle, Dieter; Michael Tausch und Wolf-Dieter Stohrer (Hrsg.): Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente. Weinheim 2005. S. 241.

## Versuch 14: Wöhlersches Siloxen

### Zeitbedarf

Vorbereitung: Herstellung des Siloxens ca. 60 Minuten

Durchführung: 5 Minuten

Nachbereitung: 10 Minuten

### Chemikalien

Tabelle 3-13: Eingesetzte Chemikalien für den Versuch Wöhlersches Siloxen.

Chemikalien	Menge	H-Sätze	P-Sätze	Gefahrensymbole	Schuleinsatz
<b>Calciumsilicid</b> CaSi <sub>2</sub>	5 g	261	231+232	Gefahr 	
<b>Salzsäure</b> (konz.) HCl	75 mL	314, 335, 290	280, 312, 303+361+353, 305+351+338	Gefahr  	S I + S II
<b>Entionisiertes Wasser</b> H <sub>2</sub> O	Ca. 200 mL				S I + S II
<b>Ethanol</b> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Ca. 10 mL	225	210, 241, 243	Gefahr 	S I + S II
<b>Siloxen</b>					
<b>Kaliummanganat(VII)</b> KMnO <sub>4</sub>		272, 302, 410	273, 501	Gefahr	



## Geräte und Materialien

Waage, Becherglas (600 mL), Magnetrührer mit Rührfisch, Büchnertrichter, Saugflasche, Membranpumpe, Rundfilter, Petrischale, Wägegläschen, UV-Lampe (366 nm), Mörser mit Pistill

## Aufbau

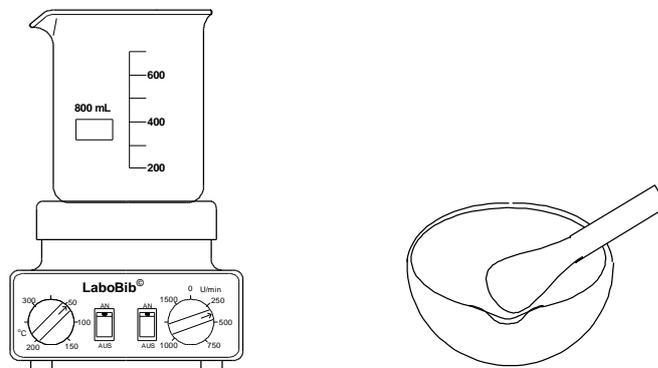


Abbildung 3-56: Schematischer Versuchsaufbau für Wöhlersches Siloxen.

## Durchführung

### Herstellung von Wöhlerschem Siloxen aus Calciumsilicid

In einem 600 mL-Becherglas werden 5 g Calciumsilicid mit 50 mL konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach dem Abklingen der sehr heftigen Reaktion werden weitere 25 mL konzentrierte Salzsäure zugesetzt und es wird unter Rühren zum Sieden erhitzt. Die Reaktion ist nach etwa 30 min beendet. Dennoch wird noch 10 min weiter erhitzt.

Anschließend wird mit 150 mL Wasser verdünnt und ein weiteres Mal für 5 min zum Sieden erhitzt.

Die entstandene gelb-grüne Suspension wird im Folgenden mithilfe eines Büchnertrichters und Saugflasche abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Waschen mit Wasser wird kurz mit Ethanol gewaschen und anschließend getrocknet.

### **Fluoreszenz von Siloxen**

Das hergestellte Siloxen-Pulver wird unter der UV-Lampe betrachtet. Auch eine salzsaurer Lösung kann auf Fluoreszenz untersucht werden.

### **Chemolumineszenz von Siloxen**

In einen Mörser wird 1 g Siloxen gegeben. Dieses wird daraufhin mit 1 mL entionisiertem Wasser und 1 mL konzentrierter Salzsäure versetzt und mithilfe des Pistills zu einem Brei verrührt. Anschließend werden wenige Körnchen Kaliummanganat(VII) auf den Siloxen-Brei gestreut. Nachdem die eintretende Chemolumineszenz abgeklungen ist, kann ein erneutes Aufleuchten durch Reiben mit dem Pistill im Mörser hervorgerufen werden.

### **Beobachtung**

Das metallisch glänzende dunkelgraue Calciumsilicid-Pulver reagiert unter einer heftigen schäumenden Reaktion mit konzentrierter Salzsäure. Die Reaktion wird nach ca. 30 min schwächer. Es entsteht eine olivgrüne Suspension, die beim Abfiltrieren gelb-grün erscheint.

Unter der UV-Lampe ist eine gelbe Fluoreszenz des Siloxen-Pulvers zu erkennen.

Beim Versetzen mit Wasser und Salzsäure entsteht wieder eine olivgrüne Suspension, die im Dunkeln bei Zugabe weniger Körnchen Kaliummanganat(VII) eine gelbe Chemolumineszenz zeigen. Durch das Reiben mit dem Pistill verteilt sich das Leuchten im gesamten Mörser und kann kurze Zeit aufrechterhalten werden.

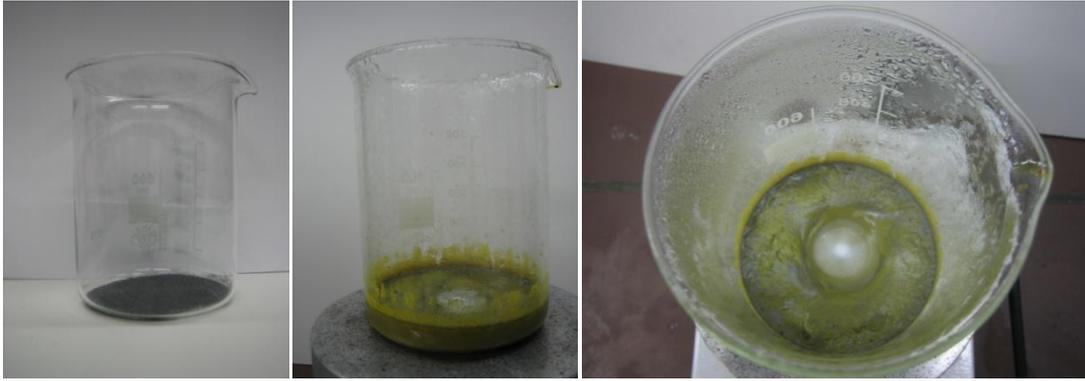


Abbildung 3-57: Schwarzes, metallisch glänzendes Calciumsilicid (links) reagiert mit konzentrierter Salzsäure zu gelbgrünem Wöhlerschem Siloxen (Mitte und rechts).



Abbildung 3-58: Nach dem Abfiltrieren bleibt ein gelbes Pulver zurück.

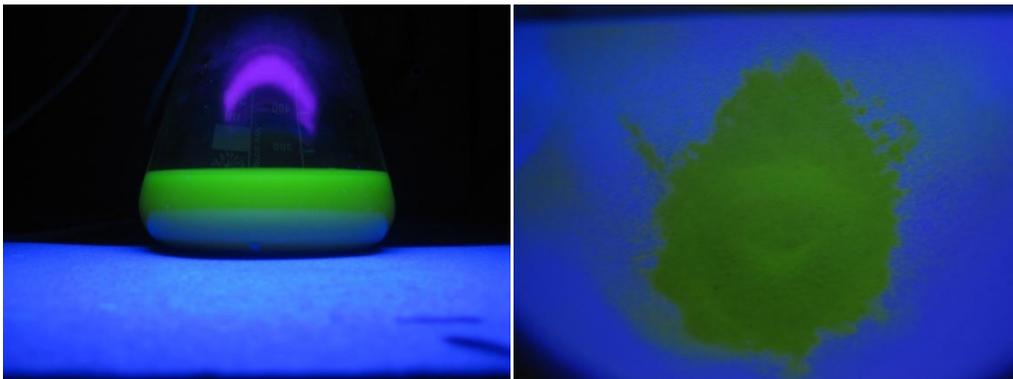


Abbildung 3-59: Siloxen in salzsaurer Lösung fluoresziert genau wie das reine Pulver unter der UV-Lampe.

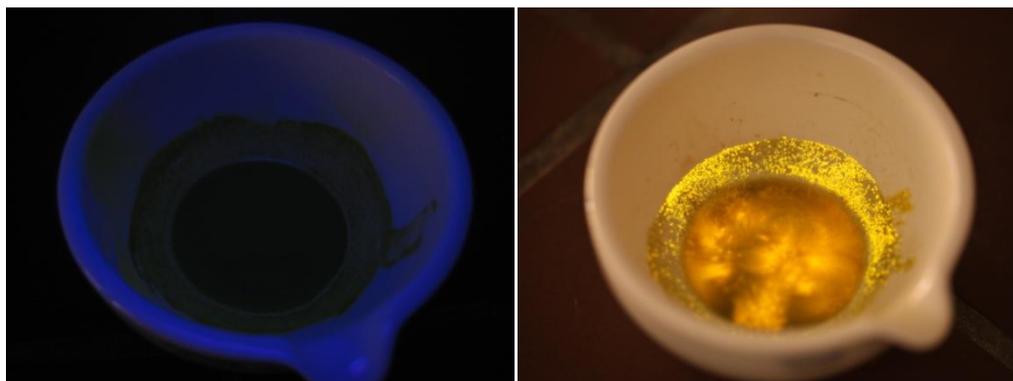


Abbildung 3-60: Eine Chemolumineszenz tritt erst bei Zugabe von Kaliummanganat(VII) ein.

## Entsorgung

Die entstehenden Abfälle werden neutral in den Abfall für Schwermetalle entsorgt.

## Fachliche Auswertung der Versuchsergebnisse

Friedrich Wöhler gelang 1863 die Herstellung eines gelbgrünen Stoffes, der als Produkt aus der Reaktion von Calciumsilicid und konzentrierter Salzsäure hervorging. Die damals produzierte Verbindung bezeichnete Wöhler als Silicon, was heute als problematisch anzusehen ist, da diese Verbindung nicht mit dem siliciumorganischen Kunststoff verwechselt werden darf. Aus diesem Grund wurde Wöhlers Entdeckung als Wöhlersches Siloxen bezeichnet. Bei diesem handelt es sich nicht um ein Reinprodukt, wie es von Kautsky hergestellt werden konnte, sondern um eine

Mischung aus Siloxen, Polyhydroxysiloxenen, Polychlorsiloxenen und verschiedenen Oxidationsstufen des Siloxens, in welche sich Sauerstoffatome zwischen Siliciumatome von Siliciumsechsringen, die ursprünglich durch Si-Si-Bindungen verbunden waren, eingereiht haben unter Bildung von Si-O-Si-Bindungen<sup>253</sup>.

Das Siloxen bildet demnach eine Netzstruktur aus, die vergleichbar mit der des Graphits ist, da auch das Siloxen in Schichten vorkommt und diese übereinander liegen.

---

<sup>253</sup> Brandl, Herbert: Chemolumineszenz. In: Wöhrle, Dieter; Michael Tausch und Wolf-Dieter Stohrer (Hrsg.): Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente. Weinheim 2005. S. 255.

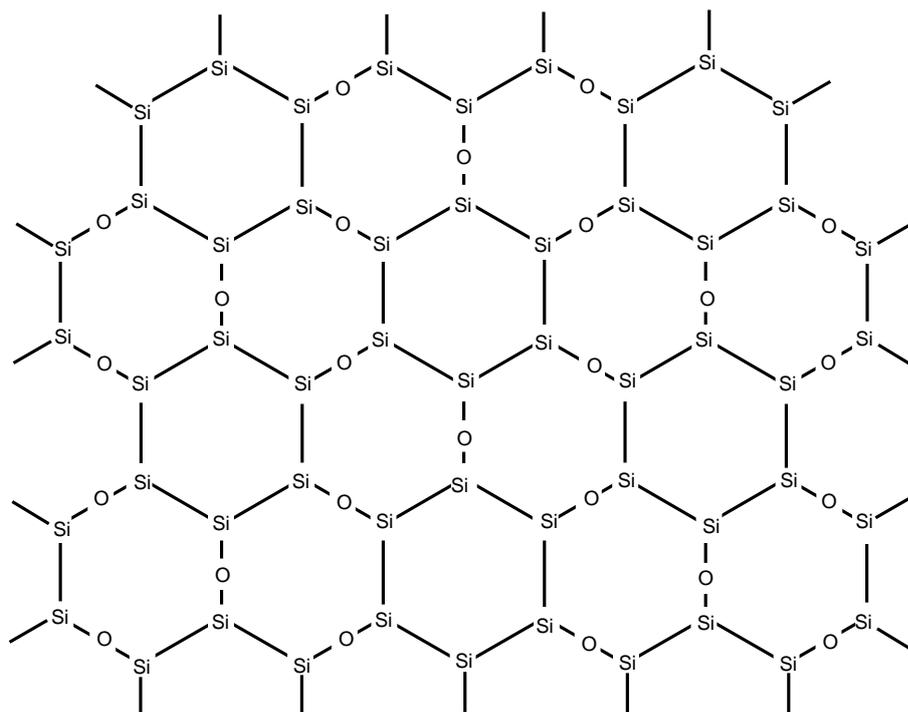


Abbildung 3-61: Schichtstruktur des Siloxens. An jedem Silicium-Atom befindet sich noch ein Wasserstoff-Atom, welches aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet ist. Die Wasserstoff-Atome stehen abwechseln nach vorne und nach hinten.<sup>254</sup>

Die Eigenschaft des Siloxens, als Chromophor und als Luminophor zu wirken, liegt der Struktur zugrunde. Die eingelagerten Sauerstoffatome verfügen zwar über jeweils zwei freie Elektronenpaare, doch sind diese nicht wirklich als frei anzusehen. Sie sind vielmehr Teil einer weiteren Bindung (Si-O-Si) und verstärken zusätzlich die Bindungen unter den Siliciumatomen innerhalb der  $\text{Si}_6$ -Ringe. Diese Elektronen wirken somit über einen größeren Bereich hinweg und können im Gegensatz zu den lokalen  $\sigma$ -Bindungen als delokalisiert betrachtet werden.<sup>255</sup>

Infolge einer Oxidation durch starke Oxidationsmittel ist es möglich, das Siloxen zur Lumineszenz anzuregen. Dabei sind diverse Arten der Lumineszenz, wie Chemolumineszenz und Photolumineszenz, im Siloxen möglich.<sup>256</sup>

<sup>254</sup> Eigene Darstellung nach Brandl, Herbert: Chemolumineszenz. In: Wöhrle, Dieter; Michael Tausch und Wolf-Dieter Stohrer (Hrsg.): Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente. Weinheim 2005. S. 255.

<sup>255</sup> Vgl. ebd. S. 256f.

<sup>256</sup> Vgl. ebd. S. 256.

### 3.4 Versuche zur Biolumineszenz

## Versuch 15: Biolumineszenz von Trockenkrebsschen

---

### Zeitbedarf

Vorbereitung: 2 Minuten

Durchführung: 5 Minuten

Nachbereitung: 2 Minuten

### Chemikalien

Tabelle 3-14: Eingesetzte Chemikalien für den Versuch Biolumineszenz von Trockenkrebsschen.

Chemikalien	Menge	H-Sätze	P-Sätze	Gefahrensymbole	Schuleinsatz
Trockenkrebsschen <i>Cypridina</i> <i>hilgendorfü</i>	10-15 Stück				S I + S II
Entionisiertes Wasser	2-3 mL				S I + S II
H <sub>2</sub> O					

### Geräte und Materialien

Mörser mit Pistill, Spritzflasche mit Wasser

### Aufbau

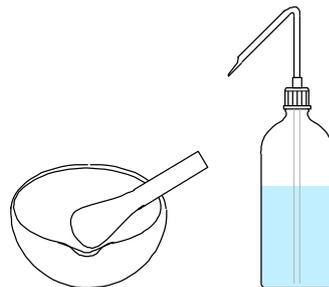


Abbildung 3-62: Schematischer Versuchsaufbau für Biolumineszenz von Trockenkrebsschen.

## Durchführung

In einen trockenen Mörser werden 10-15 Muschelkrebsechen (*Cypridina hilgendorffii*) gegeben. Diese Krebsechen werden dann mit einem trockenen Pistill zu einem feinen Pulver zerrieben. Anschließend wird im abgedunkelten Raum mit der Spritzflasche vorsichtig etwas Wasser zugesetzt.

Anmerkung: Da sehr wenig Pulver entsteht, empfiehlt es sich nicht, das Pulver vor dem Versetzen mit Wasser in ein anderes Gefäß zu überführen.

## Beobachtung

Das gelb-braune Pulver der Muschelkrebsechen erzeugt mit Wasser eine intensiv blaue Lumineszenz, die allmählich abklingt. Durch Umrühren kommt die Lumineszenz in etwas abgeschwächter Form zurück, verschwindet dann aber auch sehr schnell wieder. Nach zweimaligem Umrühren scheint das Leuchtkontingent aufgebraucht.

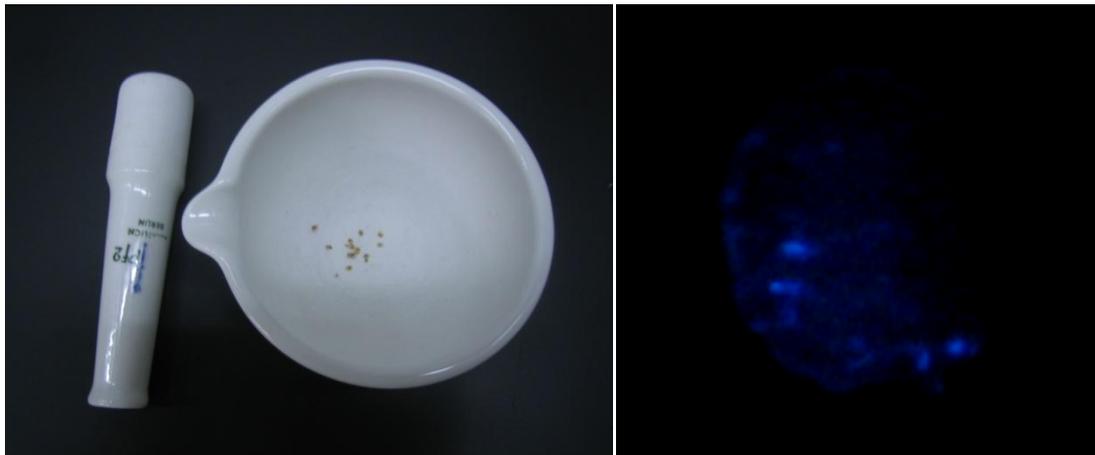


Abbildung 3-63: Trockenkrebsechen (links) und deren Biolumineszenz im Wasser (rechts).

## Entsorgung

Die Reaktionslösung kann dem Abwasser zugeführt werden.

## Fachliche Auswertung der Versuchsergebnisse

Der als *Cypridina hilgendorffii* bekannte Muschelkrebs, der in der japanischen See beheimatet ist, eignet sich sehr gut für eine *in vitro*-Demonstration der Biolumineszenz, da

er getrocknet sehr lange haltbar ist.<sup>257</sup> Bei der Vermischung mit Wasser können diese getrockneten Leuchtkrebsschen erneut zum Leuchten gebracht werden. Es heißt, dass diese Eigenschaft in Japan während des zweiten Weltkrieges für die Nutzung einer „mobilen Lichtquelle“ verwendet wurde.<sup>258</sup>

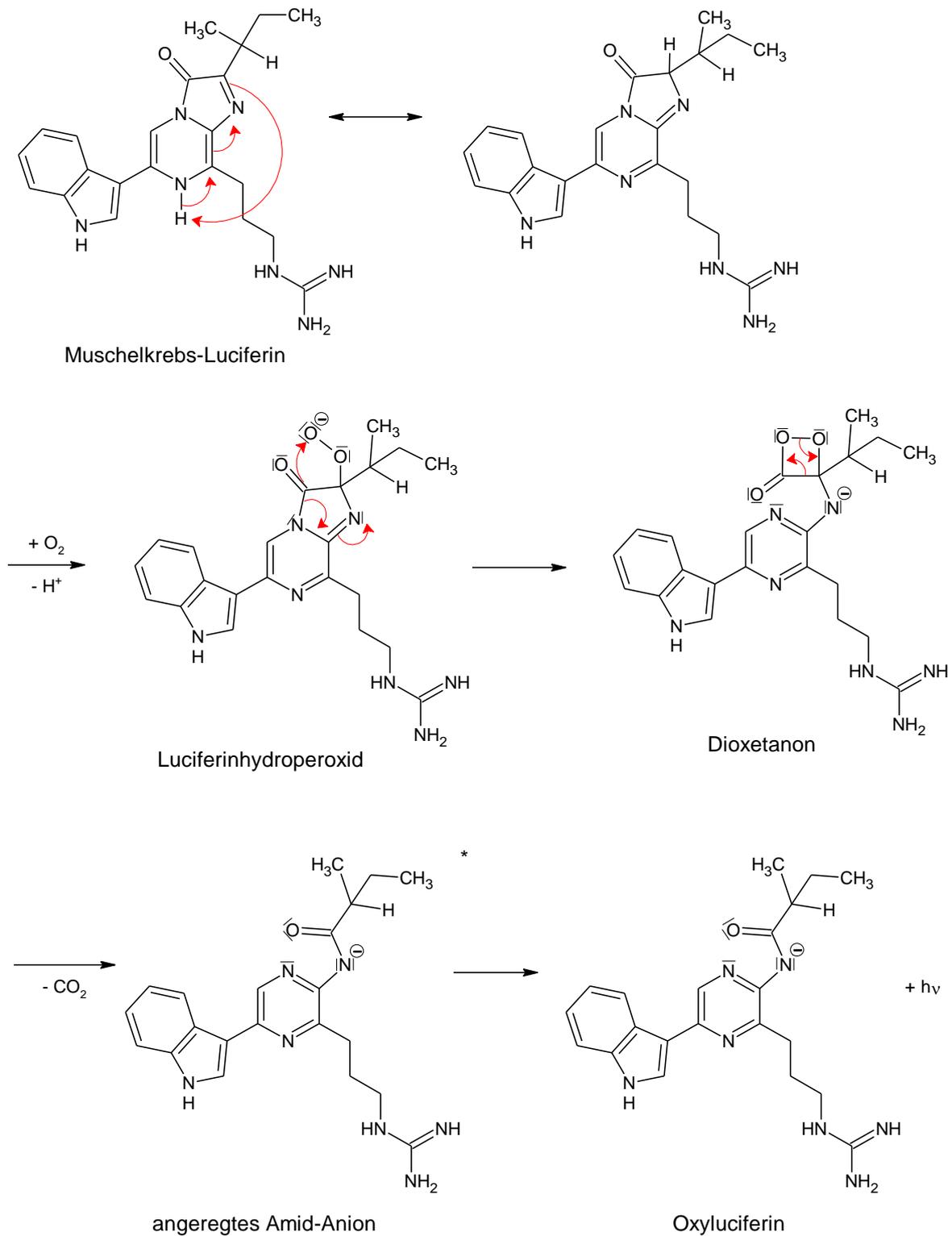
Die Fähigkeit zu leuchten, beruht auch bei diesen Krebsen auf dem schon erwähnten Luciferin/ Luciferase-System, wobei im Krebs selbst die beiden Stoffe voneinander getrennt vorliegen.

Die Reaktion verläuft über eine Oxidation durch Sauerstoff. Das Muschelkrebss-Luciferin reagiert zu einem Luciferinhydroperoxid, welches dann unter der Bildung eines Vierrings zum Dioxetanon reagiert. In der folgenden Decarboxylierung wird Kohlenstoffdioxid abgespalten und das Amid liegt als Anion vor. Dieses Amid-Anion befindet sich in einem angeregten Zustand. Unter Abgabe von Licht entsteht die oxidierte Form des Luciferins, das Oxyluciferin.

---

<sup>257</sup> Vgl. Matern, Ulrich: Geschichte und Mechanismus der Biolumineszenz. In: Biologie in unserer Zeit. 14. Jg. Heft 5. 1984. S. 144.

<sup>258</sup> Vgl. ebd.

Abbildung 3-64: Mechanismus der Biolumineszenz von *Cypridina hilgendorffii*.<sup>259</sup><sup>259</sup> Eigene Darstellung nach Brandl, Herbert: Biologische und chemische Aspekte der Biolumineszenz (I). S. 8.

### 3.5 Versuche zur Tribolumineszenz

## Versuch 16: Tribolumineszenz von Zuckerkristallen

---

### Zeitbedarf

Vorbereitung: 2 Minuten

Durchführung: 5 Minuten

Nachbereitung: 5 Minuten

### Chemikalien

Tabelle 3-15: Eingesetzte Chemikalien für den Versuch Tribolumineszenz von Zuckerkristallen.

Chemikalien	Menge	H-Sätze	P-Sätze	Gefahrensymbole	Schuleinsatz
Zuckerwürfel					S I und S II
Kluntje					S I und S II

### Geräte und Materialien

Elektrische Kaffeemühle, Zange

### Durchführung

#### Versuchsteil a: Tribolumineszenz bei Würfelzucker

In eine elektrische Kaffeemühle werden drei bis vier Stücke Würfelzucker gegeben. Nachdem das Licht ausgeschaltet wurde und die Augen sich an die Dunkelheit gewöhnt haben, wird der Zucker gemahlen.

Anmerkung: Es können auch zwei Stück Würfelzucker im Dunkeln aneinander gerieben werden. Der Effekt ist fast der gleiche, da auch mithilfe der Kaffeemühle keine gut demonstrierfähige Lumineszenz erreicht werden kann.

### **Versuchsteil b: Tribolumineszenz bei Kluntje**

Ein Stück Kluntje wird im Dunkeln, wenn sich die Augen an die Dunkelheit gewöhnt haben, mit einer Zange zerdrückt.

## **Beobachtung**

### **Versuchsteil a: Tribolumineszenz bei Würfelzucker**

Beim Zermahlen der Würfelzuckerstücke in der elektrischen Kaffeemühle ist eine äußerst schwache Lumineszenz zu beobachten.

### **Versuchsteil b: Tribolumineszenz bei Kluntje**

Beim Zerdrücken eines Kluntje-Zuckerstücks mit einer Zange, kann beim Bruch des Zuckers eine Lichterscheinung, die einem kurzen Blitz gleicht, beobachtet werden.

## **Entsorgung**

Der Zucker kann in den Hausmüll entsorgt werden.

## **Fachliche Auswertung der Versuchsergebnisse**

Die Tribolumineszenz der Zuckerkristalle beruht zunächst auf einer Ladungstrennung, die durch den Bruch der Kristalle entsteht, wenn diese aneinander gerieben oder in einer Kaffeemühle zermahlen werden. Zu dieser Ladungstrennung kommt es direkt an den sich bildenden Bruchflächen. Mit der Ladungstrennung kommt es im Folgenden auch zu der Ausbildung eines elektrischen Feldes, das sich in der Regel nur bei kristallinen Stoffen und Isolatoren ausbildet.<sup>260</sup>

In der zwischen den Bruchflächen liegenden Bruchspalte liegt zunächst ein Vakuum vor. Durch das Brechen der Kristalle kann Luft in den Spalt einströmen. Luft besteht zu einem erheblichen Anteil aus Stickstoff, auf welchen es bei diesem Anregungsmechanismus ankommt. Die Stickstoffmoleküle werden dann an die positiv geladene Seite gebunden. Um einen Ladungsausgleich herbeizuführen überwinden die Elektronen die

---

<sup>260</sup> Vgl. Brandl, Herbert: Trickkiste der Chemie. 2006. S. 16.

Bruchspalte. Dabei kommt es im Falle eines „totale[n] Vakuum[s]“<sup>261</sup> zu einer Beschleunigung der Elektronen, sodass diese „als ‚Kathodenstrahlen‘ auf die positiv geladenen Bruchstellen“<sup>262</sup> auftreffen. Infolge der Bestrahlung mit Elektronen gelangen die Stickstoffmoleküle in einen elektronisch angeregten Zustand. Bei der Rückkehr dieser Elektronen aus dem LUMO in das HOMO wird das Tribolumineszenzlicht ausgesandt.<sup>263</sup>

Ausschlaggebend für die Lichtemission ist folglich die Größe der Bruchspalte, da diese für die Intensität der Lumineszenz verantwortlich ist. Durch den Ladungsausgleich und der damit einhergehenden Anregung von Stickstoffmolekülen können nur einzelne Lichtblitze von kurzer Dauer ( $10^{-4}$  s) erzeugt werden. Da in der Regel jedoch an mehreren Stellen Bruchflächen auftreten, findet eine Aneinanderreihung vieler kurzer Blitze statt, die das charakteristische Leuchten der Zuckerkristalle ausmacht.<sup>264</sup>

Dass die Lumineszenz nur bei einem völlig abgedunkelten Raum zu beobachten ist, hängt damit zusammen, dass nur ein Teil des Lichtes, welches emittiert wird, im sichtbaren Bereich des Spektrums liegt. Ein weitaus größerer Teil liegt im langwelligen UV-Bereich und ist somit für das menschliche Auge nicht wahrnehmbar.<sup>265</sup>

Der vorliegende Anregungsmechanismus kann als gesichert angesehen werden, da ein Vergleich mit dem Gasentladungsspektrum von Stickstoff Übereinstimmungen gezeigt hat. Bei der Durchführung des Versuches in stickstofffreier Umgebung (es wurde unter Argon-Atmosphäre gearbeitet) konnte keine Lichtemission beobachtet werden.<sup>266</sup>

---

<sup>261</sup> Brandl, Herbert: Trickkiste der Chemie. 2006. S. 17.

<sup>262</sup> Ebd. S. 17.

<sup>263</sup> Vgl. ebd. S. 16f.

<sup>264</sup> Vgl. ebd. S. 17.

<sup>265</sup> Vgl. ebd. S. 17.

<sup>266</sup> Vgl. Walton, Alan J.: Triboluminescence. S. 905.

## 4 Anwendung in der Schule

Chemie ist das Fach, das vom Experiment im Unterricht lebt. Ohne das Experimentieren gestaltet sich der theoretische Chemieunterricht höchst trocken und daher sehr langweilig und anstrengend für Schüler. Erst durch das Experiment, welches teilweise ein bekanntes Phänomen darstellt, das näher betrachtet werden soll oder aber ein völlig unbekanntes, aber dennoch hinreißendes Spektakel zeigt, wird vielen Schülern ein Zugang zu dieser Naturwissenschaft gegeben. Es ist also offensichtlich, dass Schüler ausgehend von einer Faszination wissbegieriger sind als bei der reinen theoretischen Betrachtung der chemischen Inhalte.

Um Schülern und sogar schon Kindergartenkindern früh die Faszinationen der Chemie zu zeigen, schlägt Michael A. Anton neben dem Besuchen von Mitmachlabors<sup>267</sup>, Vorträgen, die von Universitäten speziell für Kinder gehalten werden und Experimentierübungen, die bereits im Kindergarten durchgeführt werden können, auch den Einsatz von Chemieexperimentierkästen vor.<sup>268</sup> In Bayern gebe es sogar Fortbildungen für Erzieherinnen, die Experimentiersets zur Verfügung gestellt bekommen, um schon früh spielerisch die Kinder mit den Naturwissenschaften zu konfrontieren.<sup>269</sup>

Anton schreibt von drei untersuchten Kriterien, die das Interesse am Chemieunterricht steigern:

Der Prozess der Stoffveränderung, am besten in Begleitung deutlich feststellbarer Energetik (Hitze, Licht, Schall, Elektrizität) muss als solcher in überschaubarer Zeit beobachtbar sein, nach der Stoffumwandlung müssen die Endprodukte mit einer Probe der zurückbehaltenen Ausgangsstoffe vergleichbar sein und das Produkt muss einen unmittelbaren Nutzen zeigen, der sich von „Aufheben“ bis „Anwenden“ erstrecken kann.<sup>270</sup>

Die Anwendung des Experimentierkastens zum Thema Lumineszenz wird allen diesen drei Kriterien gerecht. Die feststellbare Stoffveränderung zeigt sich bei den ausgewählten Versuchen primär in der Emission von Licht. Durch das Einstrahlen von UV-Licht oder durch andere energetische Anregungsmechanismen wird ein Aussenden von Licht hervorgerufen. Gleichfalls ist bei einer Stoffumwandlung ein Vergleich mit dem Ausgangsstoff möglich – dabei ist es belanglos, ob eine Bromierung von Fluorescein durch-

<sup>267</sup> Zu nennen wären hier beispielsweise das Chemikum Marburg oder das Teutolab Bielefeld.

<sup>268</sup> Vgl. Anton, Michael A.: Kompendium Chemiedidaktik. Bad Heilbrunn 2008. S. 55.

<sup>269</sup> Vgl. ebd. S. 57f.

<sup>270</sup> Ebd. S. 59.

geführt wird oder ob der Vergleich zwischen nicht angeregtem und angeregtem Stoff stattfindet. Das dritte Kriterium kann auch als erfüllt angesehen werden, wenn es um die praktische Anwendung bestimmter Produkte oder Prozesse geht. Ein sehr alltägliches Beispiel stellt hier die Phosphoreszenz der Leuchtfolie dar, die als Notlicht im Alltag, zum Beispiel zur Markierung von Notausgängen, Verwendung findet.

#### 4.1 Stellung im Lehrplan

Im Lehrplan Chemie Gymnasialer Bildungsgang Jahrgangsstufen 7G bis 9G und gymnasiale Oberstufe (2010) wird immer wieder deutlich, wie wichtig das praktische Arbeiten im Chemieunterricht ist. Das Experiment wird zur Wissensvermittlung eingesetzt und ist damit Mittelpunkt des gesamten Unterrichts.<sup>271</sup> Gleichzeitig wird betont, dass vorzugsweise Schülerexperimente in den Unterricht integriert werden sollen, soweit dies möglich ist.<sup>272</sup>

Dies legt die Grundlage für einen experimentell orientierten Unterricht, der für Faszination unter den Schülern sorgen soll.

Das Thema Lumineszenz bietet mit den dazu möglichen Versuchen zum einen Phänomene, die faszinierend auf Schüler und auch Lehrer wirken, zum anderen bietet sich auch die Möglichkeit, Schülergruppen experimentieren zu lassen. Es ist jedoch als solches nicht im Lehrplan aufgenommen und muss daher, wenn es bearbeitet wird, in andere Inhalte integriert werden. Eine solche Integration könnte im Themengebiet Redoxreaktionen erfolgen, das in der Einführungsphase 1 als solches<sup>273</sup> und wahlweise in der Qualifikationsphase 4 zum Wahlthema Elektrochemie<sup>274</sup> behandelt wird. In diesem Zusammenhang ist die Betrachtung natürlicher Redoxsysteme möglich. Dazu gezählt werden können im Bereich Biolumineszenz die Leuchtvorgänge in Tieren und Mikroben. Je nach Leistungsniveau kann eine allgemeine phänomenologische oder detaillierte Erarbeitung dieser Leuchtsysteme erfolgen. Neben den natürlichen Vorgängen in Bezug auf die Biolumineszenz kann auch auf die verwandten Vorgänge der Chemolumineszenz eingegangen werden.

---

<sup>271</sup> Vgl. Hirt, Alexander: Lehrplan Chemie. Gymnasialer Bildungsgang Jahrgangsstufen 7G bis 9G und gymnasiale Oberstufe Hessen. Hessisches Kultusministerium 2010. URL: [http://www.hessen.de/irj/HKM\\_Internet?cid=ac9f301df54d1fbfab83dd3a6449af60](http://www.hessen.de/irj/HKM_Internet?cid=ac9f301df54d1fbfab83dd3a6449af60) (letzter Zugriff am 17.04.2011). S. 3.

<sup>272</sup> Vgl. ebd. S. 5.

<sup>273</sup> Vgl. ebd. S. 31f.

<sup>274</sup> Vgl. ebd. S. 51f.

Eine weitere Möglichkeit zur Behandlung der Lumineszenz im Unterricht stellt das Wahlthema Angewandte Chemie<sup>275</sup> dar, das in der Qualifikationsphase 4 sowohl im Grundkurs als auch im Leistungskurs durchgeführt werden kann. Dieses Thema bietet die Möglichkeit, Bezug auf Farbstoffe und Farbigkeit zu nehmen, und gleichzeitig die grundlegenden Prozesse der Lumineszenz aufzugreifen. Der Zusammenhang zwischen Licht und Farbe soll kennengelernt werden, sodass das Basisprinzip der Anregung von Elektronen verstanden werden kann. Es soll somit eine Abgrenzung von Grundzustand und elektronisch angeregtem Zustand erfolgen.

Weiterhin kann im Wahlthema Angewandte Chemie ein Schwerpunkt auf den verschiedenen Werkstoffen gelegt werden. Exemplarisch können an dieser Stelle die Eigenschaften von Halbleitern und die Halbleitertechnologie stehen. In Bezug darauf kann anschließend die alltägliche Verwendung von LEDs thematisiert werden. Es kann ein Vergleich zu herkömmlichen Glühlampen unternommen werden und somit versucht werden, die immer wieder erwähnte Ökologische Bildung und Umwelterziehung aktiv in den Unterricht einzubinden. Die Schülerinnen und Schüler sollen sich somit der aktuellen energetischen Problematik stellen und versuchen, mithilfe des im Chemieunterricht erworbenen Wissens die Bedeutung solcher Systeme zu diskutieren. Diese High-Tech-Produkte, die das Leben beeinflussen sollen kennengelernt werden und gleichzeitig erfahrbar gemacht werden. Möglicherweise bietet sich in diesem Rahmen auch eine Exkursion in die chemische Industrie an.

## 4.2 Durchführung in der Schule

Wie in Kapitel 4.1 Stellung im Lehrplan bereits erwähnt, ist das Thema Lumineszenz als solches im Lehrplan nicht verankert. Damit ist es oftmals nur möglich, das Thema in einem zuvor erwähnten Kontext zu bearbeiten. In diesem Fall bleibt jedoch nur eine geringe Zeitspanne, die dem Thema gewidmet werden kann.

Eine andere Möglichkeit der Durchführung des Themas Lumineszenz im Unterricht bietet sich bei Gestaltung einer Projektwoche oder Projekttagen. In diesem Fall kann sehr ausführlich auf die einzelnen Themengebiete der Lumineszenz eingegangen werden.

---

<sup>275</sup> Vgl. Hirt, Alexander: Lehrplan Chemie. Gymnasialer Bildungsgang Jahrgangsstufen 7G bis 9G und gymnasiale Oberstufe Hessen. Hessisches Kultusministerium 2010. S. 48ff.

Je nach Belieben kann der Experimentierkasten zum Thema Lumineszenz unterschiedlich eingesetzt werden. Die Versuche sind alle unabhängig voneinander durchführbar, sodass auch eine Beschäftigung innerhalb einer geringen Zeitspanne mit Teilthemen möglich ist.

Viele Versuche können in einem fächerübergreifenden Zusammenhang betrachtet werden. Dazu zählen beispielsweise die Fluoreszenz von Naturstoffen wie Chlorophyll, Riboflavin, Aesculin, Fraxin und Chinin. In Kooperation mit dem Fach Biologie kann auch die Funktion und die Bedeutung der Biolumineszenz sowie deren Nutzen für die Arzneimittelforschung und die Beobachtung von zellulären Vorgängen betrachtet werden.

## 5 Fazit

Abschließend ist festzuhalten, dass das Thema Lumineszenz mit einfachen Mitteln erschlossen werden kann. Die wenigen teuren Chemikalien, die eingesetzt werden, werden nur in geringem Maße verbraucht. Weiterhin spricht für eine Behandlung des Themas in der Schule, dass keine aufwändigen Apparaturen aufgebaut werden müssen, die einen erheblichen Anteil der Vorbereitungszeit des Lehrers in Anspruch nehmen würden. Da vor und nach der Stunde häufig nur begrenzt Zeit für Vor- und Nachbereitungen bleibt, wird häufig auf den Einsatz komplizierter Versuche mit aufwändigen Aufbauten verzichtet.

Die hier zusammengestellten Versuche sollen in Einheit mit den Versuchsvorschriften, welche einen Arbeitsanteil für Schüler enthalten, die Vorbereitung des Unterrichts für den Lehrer erleichtern. Für die Aneignung des Hintergrundwissens ist in dieser Arbeit neben einer Auswahl an Literatur auch eine recht ausführliche Zusammenfassung der Theorie gegeben.

Obwohl das Thema Lumineszenz als solches nicht im Lehrplan erwähnt wird, enthält es doch auch für andere Themen bedeutungsvolle Teilaspekte. So wird es zwar nicht als Schwerpunktthema betrachtet, doch die Behandlung des Themas in Teilen kann sich auch als äußerst wertvoll gestalten.

**Literaturverzeichnis**

- Adam, Waldemar: Die Singulett-Sauerstoff-Story. In: Chemie in unserer Zeit. 15. Jg. Heft 6. 1981. S. 190-196.
- Airth, Robert L. und G. Elizabeth Foerster: Enzymes associated with bioluminescence in *Panus strycticus luminescens* and *Panus strycticus non-luminescens*. In: Journal of Bacteriology. 88 Jg. Heft 5. 1964. S. 1372-1379.
- Albrecht, Steffen u.a.: Chemilumineszenz-Reaktionen. Anwendungen in der klinischen Chemie, Biochemie und Medizin. In: Chemie in unserer Zeit. 24. Jg. Heft 5. 1990. S. 227-238.
- Anton, Michael A.: Kompendium Chemiedidaktik. Bad Heilbrunn 2008.
- Atkins, Peter W. und Julio de Paula: Kurzlehrbuch Physikalische Chemie. Übersetzt von Ralf Ludwig und Andreas Appelhagen. 4., vollständig überarbeitete Auflage. Weinheim 2008.
- Atkins, Peter W.: Physikalische Chemie. Übersetzt und ergänzt von A. Höpfner. 2. korrigierter Nachdruck der 1. Aufl. Weinheim 1990.
- Böckler, Ina et al: Chemikum Marburg. Kurze Broschüre mit Erläuterungen zu den Experimenten. Philipps-Universität Marburg 2007.
- Böhm, Hans-Joachim; Gerhard Klebe und Hugo Kubinyi: Wirkstoffdesign. Der Weg zum Arzneimittel. Heidelberg u.a. 2002.
- Bohrmann, Claudia und Michael Tausch: Das leuchtende Scherblatt. Elektrolumineszenz mit unbedenklichen Chemikalien. In: Chemie in unserer Zeit. 36. Jg. Heft 3. 2002. S. 164-167.
- Bohrmann-Linde, Claudia: Von der Elektrolysezelle zur Leuchtdiode – Elektrolumineszenz im Chemieunterricht. In: Praxis der Naturwissenschaften. 53. Jg. Heft 3. 2004. S. 12-19.
- Bowen, E. J.: Chemiluminescence in solution. In: Pure and Applied Chemistry. 9. Jg. Heft 4. 1964. S. 473-479.
- Brandl, Herbert: Biologische und chemische Aspekte der Biolumineszenz (II). In: Praxis der Naturwissenschaften. 31. Jg. Heft 2. 1982. S. 33-39.

- Brandl, Herbert: Biologische und chemische Aspekte der Biolumineszenz (I). In: Praxis der Naturwissenschaften. 31. Jg. Heft 1. 1982. S. 1-11.
- Brandl, Herbert: Chemolumineszenz. In: Wöhrle, Dieter; Michael Tausch und Wolf-Dieter Stohrer (Hrsg.): Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente. Weinheim 2005. S. 231-269.
- Brandl, Herbert: Fluoreszierende aromatische Verbindungen. In: Praxis der Naturwissenschaften. 51. Jg. Heft 3. 2002. S. 18-22.
- Brandl, Herbert: Kaltes chemisches Licht im Dienste der Kriminalistik. In: Praxis der Naturwissenschaften. 53. Jg. Heft 5. 2004. S. 27-31.
- Brandl, Herbert: Leuchtende Pilze und Pilzleuchtstoffe. In: Praxis der Naturwissenschaften. 49. Jg. Heft 3. 2000. S. 15-18.
- Brandl, Herbert: Trickkiste Chemie. 2. Gründlich überarbeitete Auflage. Köln 2006.
- Brandl, Herbert: Zur Chemolumineszenz von Chlorophyll. In: Chemie in unserer Zeit. 20. Jg. Heft 2. 1986. S. 63-66.
- Bruice, Paula Y.: Organische Chemie. 5., aktualisierte Auflage. Aus dem Amerikanischen von Thomas Lazar. Deutsche Bearbeitung von Oliver Reiser. München [u.a.] 2007.
- Bukatsch, Franz und Wolfgang Glöckner: Experimentelle Schulchemie. Bd. 4/II. Physikalische Chemie II. Köln 1973.
- Carl Roth GmbH & CO. KG. URL: <http://www.carlroth.com/catalogue/catalogue.do?favOid=00000001000007bf00020023&act=showBookmark&market=DE&lang=de-de> (letzter Zugriff am 08.04.2011).
- Dettner, Konrad: Biolumineszenz. In: Dettner, Konrad und Werner Peters (Hrsg.): Lehrbuch der Entomologie. 2. Auflage. Heidelberg u.a. 2003. S. 601-611.
- Förster, Theodor: Fluoreszenz organischer Verbindungen. Mit 81 Abbildungen. Göttingen 1951.
- Gerstner, E.: Skriptum zum Anorganisch-Chemischen Praktikum für Lehramtskandidaten (Teil I und II). 3., teilweise neu bearbeitete und erweiterte Auflage 1993, 1. unveränderter Nachdruck 2003 von E. Gerstner. Marburg. 1993/2003.

- Gundermann, Karl-Dietrich: Chemilumineszenz organischer Verbindungen. Ergebnisse und Probleme. Mit 33 Abbildungen. In: Bredereck, Hellmut; Klaus Hafner und Eugen Müller (Hrsg.): Organische Chemie in Einzeldarstellungen. Bd. 11. Berlin [u.a.] 1968.
- Habermehl, Gerhard; Peter E. Hammann; Hans C. Krebs und W. Ternes: Naturstoffchemie. Eine Einführung. 3., vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage. Berlin [u.a.] 2008.
- Haken, Hermann und Hans Christoph Wolf: Atom- und Quantenphysik. Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen. Achte, aktualisierte und erweiterte Auflage. Mit 307 Abbildungen, 32 Tabellen, 177 Aufgaben und vollständigen Lösungen. Berlin [u.a.] 2004.
- Hillmer, Hartmut und Josef Salbeck: Materialien der Optoelektronik – Grundlagen und Anwendungen. In: Kassing, Rainer (Hrsg.): Bergmann, Schaefer. Lehrbuch der Experimentalphysik. Bd. 6. Festkörper. 2. überarbeitete Auflage. Berlin 2005. S. 707-820.
- Hirt, Alexander: Lehrplan Chemie. Gymnasialer Bildungsgang Jahrgangsstufen 7G bis 9G und gymnasiale Oberstufe Hessen. Hessisches Kultusministerium 2010.  
URL:  
[http://www.hessen.de/irj/HKM\\_Internet?cid=ac9f301df54d1fbfab83dd3a6449af60](http://www.hessen.de/irj/HKM_Internet?cid=ac9f301df54d1fbfab83dd3a6449af60) (letzter Zugriff am 17.04.2011).
- Lechtken, Peter: Singulett-Sauerstoff. In: Chemie in unserer Zeit. 8. Jg. Heft 1. 1974. S. 11-16.
- Lühken, Armin und Hans Joachim Bader: Leuchtende Schwefelsäure – Chemie im Ultraschallbad. Praxis der Naturwissenschaften. 49. Jg. Heft 1. 2000. S. 39.
- Lühken, Armin und Hans Joachim Bader: von der Lumineszenz der Schwefelsäure bis zur Oxidation von Iodid. Einfache Versuche im Ultraschallbad. Chemie Konkret. 6. Jg. Heft 4. 1999. S. 185-190.
- Luquet, David: Méduse Aequorea aequorea en Méditerranée. 2005.  
[http://www.curiosphere.tv/rdv\\_science/dossier3\\_couleurs/bio\\_biolumescence.htm](http://www.curiosphere.tv/rdv_science/dossier3_couleurs/bio_biolumescence.htm) (letzter Zugriff am 27.03.2011).

- Madin, Laurence: Gallertige, aber unersättliche Räuber. In: Widder, Edith: Lebende Lichter im Meer. In: Nouvian, Claire: The Deep. Leben in der Tiefsee. Aus dem Englischen von Wolfgang Rhiel. München 2006. S. 103-104.
- Mateus, Alfredo Luis: Spaß mit Chemie. Einfache Versuche für Schule und Freizeit. Köln 2007.
- Müller, Georg: Interessantes aus der Welt der Pilze. In: Ders.: Pilze, Pilze, Pilze. 1995-2011. URL: <http://www.pilzepilze.de/intmush.html> (letzter Zugriff am 28.03.2011).
- Nelson, David und Michael Cox: Lehninger Biochemie. 4., vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage. Übersetzung der 5. amerikanischen Auflage. Aus dem Amerikanischen übersetzt von B. Häcker, A. Held, B. Jarosch, G. Maxam, C. Schön und N. Zellerhoff. Mit 1318 überwiegend vierfarbigen Abbildungen und 131 Tabellen. Heidelberg u.a. 2009.
- Nouvian, Claire: The Deep. Leben in der Tiefsee. Aus dem Englischen von Wolfgang Rhiel. München 2006.
- Nuhn, Peter: Naturstoffchemie. Mikrobielle, pflanzliche und tierische Naturstoffe. 4., neu bearbeitete Auflage unter Mitarbeit von Ludger Wessjohann. Stuttgart 2006.
- Oriwol, Daniel: Mineralogie erleben. Fluoreszenz. URL: <http://www.mineralogie-erleben.de/fluo.htm> (letzter Zugriff am 19.04.2011).
- Öxler, Florian K.: Vom tragbaren Labor zum Chemiebaukasten. Zur Geschichte des Chemieexperimentierkastens unter besonderer Berücksichtigung des deutschsprachigen Raums. Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. Nat.). Mit einem Geleitwort von Christoph Friedrich. Marburg 2009.
- Rees, Jean-François et al: The origins of marine bioluminescence: Turning oxygen defence mechanisms into deep-sea communication tools. In: The Journal of Experimental Biology. Jg. 201. 1998. S. 1211-1221.
- Salbeck, Josef und Thorsten Gerloff: Elektrolumineszenz. Wissenschaftliche Grundlagen und Highlights. In: Praxis der Naturwissenschaften. 53. Jg. Heft 3. 2004. S. 8-12.

- Schwarz, L.; W. Deckert und H. Ketels: Über Ooporphyrin in den Schalen von Hühner- und anderen Eiern und seine quantitative Bestimmung. In: Butenandt, A. und K. Thomas (Hrsg.): Hoppe-Seyler's Zeitschrift für Physiologische Chemie. 312. Bd. Mit 87 Abbildungen im Text. Berlin 1958. S. 37-44.
- Sengpiel, Eberhardt: Radiowellen und Lichtwellen im Vakuum. URL: <http://www.sengpielaudio.com/Rechner-wellenlaenge.htm> (letzter Zugriff am 27.02.2011).
- Shimomura, Osamu: Discovery of green fluorescent protein. In: Chalfie, Martin und Steven R. Kain (Hrsg.): Green fluorescent protein. Properties, Applications, and Protocols. 2. Auflage. Hoboken [u.a.] 2006. S. 1-13.
- Tausch, Michael und Dieter Paterkiewicz: Phosphoreszenz und Fluoreszenz. In: Praxis der Naturwissenschaften. 37. Jg. Heft 1. 1988. S. 14-21.
- Thiessen, Peter Adolf und Klaus Meyer: Tribolumineszenz bei Verformungsvorgängen fester Körper. In: Naturwissenschaften. 57. Jg. Heft 9. S. 423-427.
- Tränkner, Sven: Senckenberg Forschungsinstitut und Naturmuseum. IV. Bilder: Tiere. URL: <http://www.tiefsee.senckenberg.de/presse/presseunterlagen.html> (letzter Zugriff am 21.02.2011).
- Tschugaeff, L.: Über Tribolumineszenz. In: Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 34. Jg. Heft 2. 1901. S. 1820-1825.
- Vollhardt, K. Peter C. und Neil E. Schore: Organische Chemie. Übersetzung herausgegeben von Holger Butenschön. Vierte Auflage. Weinheim 2007.
- Walter, Wolfgang und Wittko Francke: Beyer Walter. Lehrbuch der Organischen Chemie. 24., überarbeitete Auflage. Mit 155 Abbildungen und 24 Tabellen. Stuttgart [u.a.] 2004.
- Walton, Alan J.: Triboluminescence. In: Advances in Physics. 26. Jg. Heft 6. 1977. S. 887-948.
- Wiberg, Nils: Holleman Wiberg. Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 102., stark umgearbeitete und verbesserte Auflage. Berlin 2007.
- Widder, Edith: Lebende Lichter im Meer. In: Nouvian, Claire: The Deep. Leben in der Tiefsee. Aus dem Englischen von Wolfgang Rhiel. München 2006. S. 85-86.

Wiedenmann, Jörg: Fluoreszenzfarbstoffe. Fluoreszenzfarbstoff aus der Seeanemone *Entacmaea quadricolor*. 2008. In: Brunnengräber, Stefan: GfMU – Gesellschaft für Meeresaquaristik Ulm e.V. URL: <http://www.gfmu.de/artikel/berichte/floureszenz/index.htm> (letzter Zugriff am 27.03.2011).

**Abbildungsverzeichnis**

Abbildung 2-1: Elektronenanregung und Desaktivierung. ....	14
Abbildung 2-2: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum. ....	16
Abbildung 2-3: Mit UV-Schminke bemaltes Gesicht.....	19
Abbildung 2-4: Jablonski-Diagramm mit Absorptions- und Emissionsprozessen.....	26
Abbildung 2-5: Schematische Darstellung des Singulett-Triplett-Übergangs infolge einer Spin-Bahn-Kopplung. ....	27
Abbildung 2-6: Strukturformel von Benzothiazol. ....	31
Abbildung 2-7: Schwarzer Drachenfisch ( <i>Malacosteus niger</i> ). ....	34
Abbildung 2-8: Schwarzangler ( <i>Melanocetus johnsonii</i> ). ....	35
Abbildung 2-9: Aktivierung des Luciferins mit ATP mit anschließender Oxidation des Luciferins zu Oxyluciferin und Regeneration zurück zum Luciferin.	38
Abbildung 2-10: Oxidation des Luciferins zu Oxyluciferin im Leuchtkäfer. Die Reaktion verläuft bei Anwesenheit von ATP, Magnesium-Ionen und Luciferase. ....	38
Abbildung 2-11: Mechanismus der Lumineszenzreaktion des Leuchtkäfer-Luciferins.	39
Abbildung 2-12: Schematischer Vorgang im Leuchtorgan zur Aktivierung und Deaktivierung der Leuchtfunktion im Leuchtkäfer ( <i>Lampyridae</i> ). ...	41
Abbildung 2-13: Lumineszenzreaktion bei Bakterien. ....	42
Abbildung 2-14: Mechanismus der Lumineszenzreaktion bei Bakterien. ....	43
Abbildung 2-15: Im Dunkeln leuchtendes <i>Hallimaschmycel</i> , welches sich durch das Holz zieht.....	44
Abbildung 2-16: Der Leuchtpilz <i>Mycena silvaelucens</i> bei Tageslicht (links) und im Dunkeln (rechts).....	45
Abbildung 2-17: Reaktionen, die bei der Pilzlumineszenz ablaufen.....	46
Abbildung 2-18: Schematische Darstellung der Verfolgung einer erzielten Wirkung mithilfe der Biolumineszenz. ....	47
Abbildung 2-19: Die Qualle <i>Aequorea aequorea</i> , aus der das Photoprotein Aequorin und das GFP isoliert wurden.....	48
Abbildung 2-20: Gesamtgleichung der Lumineszenz des Photoprotein Aequorin. ....	49
Abbildung 2-21: Kupferanemone <i>Entacmaea quadricolor</i> aus dem Ulmer Aquarium.	50
Abbildung 2-22: Rotfluoreszierende Tumorzellen, die an das rotfluoreszierenden Protein eqFP611 gekoppelt wurden. ....	51

Abbildung 2-23: Energiebändermodell für Leiter, Isolatoren und Halbleiter.....	54
Abbildung 2-24: Schematische Darstellung der Bildung von Elektronen-Loch-Paaren.	55
Abbildung 2-25: Prinzip der Funktionsweise von organischen LEDs. ....	56
Abbildung 3-1: Schematischer Versuchsaufbau für Fluoreszenz von Chlorophyll. ...	60
Abbildung 3-2: Chlorophyllextrakte in Propanon und Ethanol unter der UV-Lampe im Vergleich. ....	60
Abbildung 3-3: Strukturformel des Chlorins.....	61
Abbildung 3-4: Struktur von Chlorophyll a und b. ....	62
Abbildung 3-5: Schematischer Versuchsaufbau für Dracula-Tee.....	64
Abbildung 3-6: Dracula-Tee unter der UV-Lampe mit Verwendung von DNPO (links) und TCPO (rechts). ....	65
Abbildung 3-7: Mechanismus der Reaktion von DNPO mit Wasserstoffperoxid. ....	67
Abbildung 3-8: Schematischer Versuchsaufbau für Fluoreszenz von Riboflavin im Puddingpulver. ....	69
Abbildung 3-9: Wässriger Puddingpulverextrakt im Tageslicht (links) und unter der UV-Lampe (rechts). ....	70
Abbildung 3-10: Fluoreszenzrückkehr nach dem Verschwinden der Fluoreszenz durch Natriumdithionit-Lösung.....	70
Abbildung 3-11: Reduktion von Riboflavin durch Natriumdithionit. ....	71
Abbildung 3-12: Schematischer Versuchsaufbau für Leuchtendes Hühnerei. ....	73
Abbildung 3-13: Mit Schwefelsäure behandelte Eierschale unter dem UV-Licht.....	74
Abbildung 3-14: Mit Salzsäure behandelte Eierschale unter dem UV-Licht .....	74
Abbildung 3-15: Strukturformeln von Protoporphyrin und Häm.....	75
Abbildung 3-16: Schematischer Versuchsaufbau von Darstellung von Fluorescein. ...	77
Abbildung 3-17: Die eingesetzten nahezu weißen Ausgangsverbindungen reagieren beim Erhitzen zu einer rotbraunen Masse. ....	78
Abbildung 3-18: Das entstandene Fluorescein ist in Wasser schlecht löslich (links) und ein gelb-brauner Feststoff bleibt zurück (Mitte und rechts). ....	79
Abbildung 3-19: Beim Zugabe von Natronlauge erhöht sich Löslichkeit in Wasser und unter UV-Licht ist eine gelbgrüne Fluoreszenz feststellbar. ....	79
Abbildung 3-20: Strukturformel des Xanthens. ....	80
Abbildung 3-21: Mechanismus der Fluorescein-Darstellung. ....	81
Abbildung 3-22: Deprotonierung von Fluorescein durch Natronlauge und Überführung in die fluoreszierende Form. ....	82

Abbildung 3-23: Schematischer Versuchsaufbau für Bromierung von Fluorescein. ....	83
Abbildung 3-24: Beginn der Reaktion. ....	84
Abbildung 3-25: Im Laufe der Reaktion weicht die Farbe der Lösung im mittleren Erlenmeyerkolben immer mehr von der im ersten ab. Es kommt zu einer Annäherung mit der Farbe von Eosin im rechten Erlenmeyerkolben. ....	85
Abbildung 3-26: Reaktionsergebnis im Tageslicht. ....	85
Abbildung 3-27: Freisetzung von Brom aus NBS. ....	86
Abbildung 3-28: Brutto-Reaktionsgleichung der Bromierung von Fluorescein. ....	86
Abbildung 3-29: Radikalische Substitution mit NBS. ....	87
Abbildung 3-30: Fluoreszierendes Waschpulver (links) und Waschwasser (rechts). ...	89
Abbildung 3-31: Rosskastanienzweig (links) und Eschenzweig (rechts) in Wasser unter dem UV-Licht. ....	91
Abbildung 3-32: Tonic Water im Dunkeln mit UV-Licht (links), im Tageslicht mit bei Bestrahlung mit UV-Licht (Mitte) und im Tageslicht (rechts). ....	92
Abbildung 3-33: Strukturformeln von Aesculin (links) und Fraxin (rechts). ....	92
Abbildung 3-34: Strukturformel von Chinin. ....	93
Abbildung 3-35: Reines Magnesiumbromid zeigt keine Fluoreszenz (links), beim Versetzen mit Zinn(II)-chlorid tritt eine gelbgrüne Fluoreszenz ein (rechts). ....	95
Abbildung 3-36: Kristallstruktur von reinem Magnesiumbromid. ....	96
Abbildung 3-37: Fluoreszierende Mineralien bei Tageslicht. ....	98
Abbildung 3-38: Fluoreszierende Mineralien unter der UV-Kurzwellenlampe. ....	98
Abbildung 3-39: Störstellen in Kristallgittern verändern das Verhältnis der Ionen zueinander. ....	99
Abbildung 3-40: Die transparente OHP-Folie wird auf die Leuchtfolie gelegt und mit dem Licht einer Taschenlampe bestrahlt. ....	100
Abbildung 3-41: Mit der Zeit nimmt die Leuchtkraft der Leuchtfolie ab. ....	101
Abbildung 3-42: Schematischer Versuchsaufbau für Fluorescein in Borsäurematrix. ....	102
Abbildung 3-43: Fluorescein in Borsäurematrix unter der UV-Lampe (links) und das Nachleuchten im Dunkeln (rechts). ....	104
Abbildung 3-44: Fluorescein in Weinsäurematrix. Fluoreszenz (links) und Nachleuchten (rechts). ....	104

Abbildung 3-45: Beleuchtung von Fluorescein in Weinsäure mit der Taschenlampe (links) und Nachleuchten im Dunkeln (rechts).....	104
Abbildung 3-46: Schematischer Versuchsaufbau zur Darstellung von Singulett-sauerstoff im Gärröhrchen. ....	108
Abbildung 3-47: Reines rotes Singulett-sauerstoffleuchten (links), verstärktes blaues Luminolleuchten bei zu großer Menge an Luminol (Mitte) und rotes Singulett-sauerstoffleuchten innerhalb des blauen Luminolleuchtens (rechts).....	109
Abbildung 3-48: Molekülorbital-Schema von Disauerstoff. ....	110
Abbildung 3-49: Triplett-Grundzustand und angeregte Singulettzustände des Disauerstoffs. ....	111
Abbildung 3-50: Schematischer Versuchsaufbau für Luminolreaktion. ....	115
Abbildung 3-51: Reaktionsstart durch Zugabe von Hämin als Katalysator. ....	116
Abbildung 3-52: Luminolreaktion mit Zusatz von Fluorescein (links), Rhodamin B (Mitte) und ohne Zusatz (rechts).....	117
Abbildung 3-53: Vergleich der Lösungen an Tageslicht (links) und im Dunkeln (rechts).....	117
Abbildung 3-54: Bruttoreaktion der Luminolreaktion.....	118
Abbildung 3-55: Mechanismus der Luminolreaktion.....	119
Abbildung 3-56: Schematischer Versuchsaufbau für Wöhlersches Siloxen. ....	121
Abbildung 3-57: Schwarzes, metallisch glänzendes Calciumsilicid (links) reagiert mit konzentrierter Salzsäure zu gelbgrünem Wöhlerschen Siloxen (Mitte und rechts). ....	123
Abbildung 3-58: Nach dem Abfiltrieren bleibt ein gelbes Pulver zurück. ....	123
Abbildung 3-59: Siloxen in salzsaurer Lösung fluoresziert genau wie das reine Pulver unter der UV-Lampe. ....	123
Abbildung 3-60: Eine Chemolumineszenz tritt erst bei Zugabe von Kaliummanganat(VII) ein.....	124
Abbildung 3-61: Schichtstruktur des Siloxens. An jedem Silicium-Atom befindet sich noch ein Wasserstoff-Atom, welches aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet ist. Die Wasserstoff-Atome stehen abwechseln nach vorne und nach hinten. ....	125
Abbildung 3-62: Schematischer Versuchsaufbau für Biolumineszenz von Trockenkrebsschen. ....	126

Abbildung 3-63: Trockenkrebsschen (links) und deren Biolumineszenz im Wasser (rechts).....127

Abbildung 3-64: Mechanismus der Biolumineszenz von *Cypridina hilgendorfi*. .....129

**Tabellenverzeichnis**

Tabelle 2-1: Lumineszenzarten und ihre Anregungsenergien..... 9

Tabelle 2-2: Spektrum der elektromagnetischen Strahlung mit Angabe von Wellenlänge, Frequenz und Energie. .... 11

Tabelle 2-3: Die sechs Gruppen der optischen Aufheller. .... 21

Tabelle 3-1: Eingesetzte Chemikalien für den Versuch Fluoreszenz von Chlorophyll. .... 59

Tabelle 3-2: Eingesetzte Chemikalien für den Versuch Dracula-Tee. .... 63

Tabelle 3-3: Eingesetzte Chemikalien für den Versuch Fluoreszenz von Riboflavin im Puddingpulver. .... 68

Tabelle 3-4: Eingesetzte Chemikalien für den Versuch Leuchtendes Hühnerei. ... 72

Tabelle 3-5: Eingesetzte Chemikalien für den Versuch Darstellung von Fluorescein..... 76

Tabelle 3-6: Eingesetzte Chemikalien für den Versuch Bromierung von Fluorescein..... 82

Tabelle 3-7: Eingesetzte Chemikalien für den Versuch Optische Aufheller. .... 88

Tabelle 3-8: Eingesetzte Chemikalien zum Versuch Fluoreszenz von Aesculin, Fraxin und Chinin. .... 90

Tabelle 3-9: Eingesetzte Chemikalien für den Versuch Fluoreszenz von Magnesiumbromid. .... 94

Tabelle 3-10: Eingesetzte Chemikalien für den Versuch Fluorescein in Borsäurematrix.....102

Tabelle 3-11: Eingesetzte Chemikalien für den Versuch Darstellung von Singulett-Sauerstoff.....106

Tabelle 3-12: Eingesetzte Chemikalien für den Versuch Luminolreaktion. ....114

Tabelle 3-13: Eingesetzte Chemikalien für den Versuch Wöhlersches Siloxen. ....120

Tabelle 3-14: Eingesetzte Chemikalien für den Versuch Biolumineszenz von Trockenkrebsschen. ....126

Tabelle 3-15:	Eingesetzte Chemikalien für den Versuch Tribolumineszenz von Zuckerkristallen. ....	130
Tabelle 1:	Gefahrenhinweise für physikalische Gefahren. ....	151
Tabelle 2:	Gefahrenhinweise für Gesundheitsgefahren. ....	152
Tabelle 3:	Gefahrenhinweise für Umweltgefahren. ....	153
Tabelle 4:	Physikalische Eigenschaften. ....	154
Tabelle 5:	Gesundheitsgefährliche Eigenschaften. ....	154
Tabelle 6:	Umweltgefährliche Eigenschaften. ....	154
Tabelle 7:	Gefahrenhinweise für physikalische Gefahren. ....	155
Tabelle 8:	Allgemein. ....	156
Tabelle 9:	Prävention. ....	156
Tabelle 10:	Kombinationen. ....	157
Tabelle 11:	Reaktion. ....	157
Tabelle 12:	Kombinationen von Reaktionen. ....	159
Tabelle 13:	Aufbewahrung. ....	161
Tabelle 14:	Kombinationen von Aufbewahrung und Prävention. ....	161
Tabelle 15:	Entsorgung. ....	161

## **Eidesstattliche Versicherung**

Ich versicher hiermit, dass die vorliegende Arbeit selbständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet und sämtliche Stellen, die den benutzten Werken dem Wortlaut oder dem Sinne nach entnommen sind, mit Quellenangaben kenntlich gemacht sind. Alle wörtlich entnommenen Stellen sind als Zitate kenntlich gemacht.

Des Weiteren wurden auch die Quellen aller übernommenen Zeichnungen, Skizzen und bildlichen Darstellungen angegeben.

Sämtliche Speichermedien, auf denen der Text der Arbeit gespeichert wurde, befinden sich in meinem Besitz oder sind Dritten nicht zugänglich.

Marburg, den 09.05.2011

---

Sarah Henkel

## Anhang

### 1 Liste der H- und P-Sätze

#### 1.1 H-Sätze

**Tabelle 1: Gefahrenhinweise für physikalische Gefahren.**

---

H200	Instabil, explosiv
H201	Explosiv, Gefahr der Massenexplosion.
H202	Explosiv; große Gefahr durch Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
H203	Explosiv; Gefahr durch Feuer, Luftdruck oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
H204	Gefahr durch Feuer oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
H205	Gefahr der Massenexplosion bei Feuer.
H220	Extrem entzündbares Gas.
H221	Entzündbares Gas.
H222	Extrem entzündbares Aerosol.
H223	Entzündbares Aerosol.
H224	Flüssigkeit und Dampf extrem entzündbar.
H225	Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.
H226	Flüssigkeit und Dampf entzündbar.
H228	Entzündbarer Feststoff.
H240	Erwärmung kann Explosion verursachen.
H241	Erwärmung kann Brand oder Explosion verursachen.
H242	Erwärmung kann Brand verursachen.
H250	Entzündet sich in Berührung mit Luft von selbst.
H251	Selbsterhitzungsfähig; kann in Brand geraten.
H252	In großen Mengen selbsterhitzungsfähig; kann in Brand geraten.
H260	In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase, die sich spontan entzünden können.
H261	In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase.
H270	Kann Brand verursachen oder verstärken; Oxidationsmittel.
H271	Kann Brand oder Explosion verursachen; starkes Oxidationsmittel.

---

## Liste der H- und P-Sätze

---

---

H272	Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel.
H280	Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren.
H281	Enthält tiefkaltes Gas; kann Kälteverbrennungen oder -Verletzungen verursachen.
H290	Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.

---

**Tabelle 2: Gefahrenhinweise für Gesundheitsgefahren.**

---

H300	Lebensgefahr bei Verschlucken.
H301	Giftig bei Verschlucken.
H302	Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
H304	Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.
H310	Lebensgefahr bei Hautkontakt.
H311	Giftig bei Hautkontakt.
H312	Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt.
H314	Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.
H315	Verursacht Hautreizungen.
H317	Kann allergische Hautreaktionen verursachen.
H318	Verursacht schwere Augenschäden.
H319	Verursacht schwere Augenreizung.
H330	Lebensgefahr bei Einatmen.
H331	Giftig bei Einatmen.
H332	Gesundheitsschädlich bei Einatmen.
H334	Kann bei Einatmen Allergie, asthmaartige Symptome oder Atembeschwerden verursachen.
H335	Kann die Atemwege reizen.
H336	Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
H340	Kann genetische Defekte verursachen <Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht>.
H341	Kann vermutlich genetische Defekte verursachen <Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht>.
H350	Kann Krebs erzeugen <Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht>.

---

## Liste der H- und P-Sätze

---

H351	Kann vermutlich Krebs erzeugen <Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht>.
H360	Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen <konkrete Wirkung angeben, sofern bekannt> <Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass die Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht>.
H361	Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen < konkrete Wirkung angeben, sofern bekannt > <Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass die Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht>
H362	Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen.
H370	Schädigt die Organe <oder alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt> <Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht>.
H371	Kann die Organe schädigen <oder alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt> <Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht>.
H372	Schädigt die Organe <alle betroffenen Organe nennen> bei längerer oder wiederholter Exposition <Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht>.
H373	Kann die Organe schädigen <alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt> bei längerer oder wiederholter Exposition <Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht>.

---

**Tabelle 3: Gefahrenhinweise für Umweltgefahren.**

H400	Sehr giftig für Wasserorganismen.
H410	Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.
H411	Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
H412	Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
H413	Kann für Wasserorganismen schädlich sein, mit langfristiger Wirkung.

---

## **Ergänzende Gefahrenmerkmale und ergänzende Kennzeichnungselemente - EUH-Sätze Teil 1**

**Tabelle 4: Physikalische Eigenschaften.**

---

EUH 001	In trockenem Zustand explosionsgefährlich.
EUH 006	Mit und ohne Luft explosionsfähig.
EUH 014	Reagiert heftig mit Wasser.
EUH 018	Kann bei Verwendung explosionsfähige / entzündbare Dampf/Luft-Gemische bilden.
EUH 019	Kann explosionsfähige Peroxide bilden.
EUH 044	Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluss.

---

**Tabelle 5: Gesundheitsgefährliche Eigenschaften.**

---

EUH 029	Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase.
EUH 031	Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.
EUH 032	Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase.
EUH 066	Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen.
EUH 070	Giftig bei Berührung mit den Augen.
EUH 071	Wirkt ätzend auf die Atemwege.

---

**Tabelle 6: Umweltgefährliche Eigenschaften.**

---

EUH 059	Die Ozonschicht schädigend.
---------	-----------------------------

---

## **Ergänzende Kennzeichnungselemente / Informationen über bestimmte Stoffe und Gemische - EUH-Sätze Teil 2**

**Tabelle 7: Gefahrenhinweise für physikalische Gefahren.**

---

EUH 201/201A	Enthält Blei. Nicht für den Anstrich von Gegenständen verwenden, die von Kindern gekaut oder gelutscht werden könnten. Achtung! Enthält Blei.
EUH 202	Cyanacrylat. Gefahr. Klebt innerhalb von Sekunden Haut und Augenlider zusammen. Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
EUH 203	Enthält Chrom (VI). Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
EUH 204	Enthält Isocyanate. Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
EUH 205	Enthält epoxidhaltige Verbindungen. Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
EUH 206	Achtung! Nicht zusammen mit anderen Produkten verwenden, da gefährliche Gase (Chlor) freigesetzt werden können.
EUH 207	Achtung! Enthält Cadmium. Bei der Verwendung entstehen gefährliche Dämpfe. Hinweise des Herstellers beachten. Sicherheitsanweisungen einhalten.
EUH 208	Enthält <Name des sensibilisierenden Stoffes>. Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
EUH 209/209A	Kann bei Verwendung leicht entzündbar werden. Kann bei Verwendung entzündbar werden.
EUH 210	Sicherheitsdatenblatt auf Anfrage erhältlich.
EUH 401	Zur Vermeidung von Risiken für Mensch und Umwelt die Gebrauchsanleitung einhalten.

---

## 1.2 P-Sätze

**Tabelle 8: Allgemein.**

---

P101	Ist ärztlicher Rat erforderlich, Verpackung oder Kennzeichnungsetikett bereithalten.
P102	Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
P103	Vor Gebrauch Kennzeichnungsetikett lesen.

---

**Tabelle 9: Prävention.**

---

P201	Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.
P202	Vor Gebrauch alle Sicherheitshinweise lesen und verstehen.
P210	Von Hitze / Funken / offener Flamme / heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen.
P211	Nicht gegen offene Flamme oder andere Zündquelle sprühen.
P220	Von Kleidung / ... / brennbaren Materialien fernhalten/entfernt aufbewahren.
P221	Mischen mit brennbaren Stoffen / ... unbedingt verhindern.
P222	Kontakt mit Luft nicht zulassen.
P223	Kontakt mit Wasser wegen heftiger Reaktion und möglichem Aufflammen unbedingt verhindern.
P230	Feucht halten mit ...
P231	Unter inertem Gas handhaben.
P232	Vor Feuchtigkeit schützen.
P233	Behälter dicht verschlossen halten.
P234	Nur im Originalbehälter aufbewahren.
P235	Kühl halten.
P240	Behälter und zu befüllende Anlage erden.
P241	Explosionsschutz elektrische Betriebsmittel / Lüftungsanlagen / Beleuchtung / ... verwenden.
P242	Nur funkenfreies Werkzeug verwenden.
P243	Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen.
P244	Druckminderer frei von Fett und Öl halten.
P250	Nicht schleifen / stoßen / ... / reiben.

---

## Liste der H- und P-Sätze

---

---

P251	Behälter steht unter Druck: Nicht durchstechen oder verbrennen, auch nicht nach der Verwendung.
P260	Staub / Rauch / Gas / Nebel / Dampf / Aerosol nicht einatmen.
P261	Einatmen von Staub / Rauch / Gas / Nebel / Dampf / Aerosol vermeiden.
P262	Nicht in die Augen, auf die Haut oder auf die Kleidung gelangen lassen.
P263	Kontakt während der Schwangerschaft/und der Stillzeit vermeiden.
P264	Nach Gebrauch ... gründlich waschen.
P270	Bei Gebrauch nicht essen, trinken oder rauchen.
P271	Nur im Freien oder in gut belüfteten Räumen verwenden.
P272	Kontaminierte Arbeitskleidung nicht außerhalb des Arbeitsplatzes tragen.
P273	Freisetzung in die Umwelt vermeiden.
P280	Schutzhandschuhe / Schutzkleidung / Augenschutz / Gesichtsschutz tragen.
P281	Vorgeschriebene persönliche Schutzausrüstung verwenden.
P282	Schutzhandschuhe / Gesichtsschild / Augenschutz mit Kälteisolierung tragen.
P283	Schwer entflammbare / flammhemmende Kleidung tragen.
P284	Atemschutz tragen.
P285	Bei unzureichender Belüftung Atemschutz tragen.

---

### **Tabelle 10: Kombinationen.**

---

P231 + P232	Unter inertem Gas handhaben. Vor Feuchtigkeit schützen.
P235 + P410	Kühl halten. Vor Sonnenbestrahlung schützen.

---

### **Tabelle 11: Reaktion.**

---

P301	BEI VERSCHLUCKEN:
P302	BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT:
P303	BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT (oder dem Haar):
P304	BEI EINATMEN:
P305	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN:
P306	BEI KONTAMINierter KLEIDUNG:
P307	BEI Exposition:

---

## Liste der H- und P-Sätze

---

P308	BEI Exposition oder falls betroffen
P309	BEI Exposition oder Unwohlsein:
P310	Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
P311	GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
P312	Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
P313	Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P314	Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P315	Sofort ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P320	Besondere Behandlung dringend erforderlich (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
P321	Besondere Behandlung (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
P322	Gezielte Maßnahmen (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
P330	Mund ausspülen.
P331	KEIN Erbrechen herbeiführen.
P332	Bei Hautreizung:
P333	Bei Hautreizung oder -ausschlag:
P334	In kaltes Wasser tauchen/nassen Verband anlegen.
P335	Lose Partikel von der Haut abbürsten.
P336	Vereiste Bereiche mit lauwarmem Wasser auftauen. Betroffenen Bereich nicht reiben.
P337	Bei anhaltender Augenreizung:
P338	Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter ausspülen.
P340	Die betroffene Person an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
P341	Bei Atembeschwerden an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
P342	Bei Symptomen der Atemwege:
P350	Behutsam mit viel Wasser und Seife waschen.
P351	Einige Minuten lang behutsam mit Wasser ausspülen.
P352	Mit viel Wasser und Seife waschen.
P353	Haut mit Wasser abwaschen/duschen.

---

## Liste der H- und P-Sätze

---

P360	Kontaminierte Kleidung und Haut sofort mit viel Wasser abwaschen und danach Kleidung ausziehen.
P361	Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen.
P362	Kontaminierte Kleidung ausziehen und vor erneutem Tragen waschen.
P363	Kontaminierte Kleidung vor erneutem Tragen waschen.
P370	Bei Brand:
P371	Bei Großbrand und großen Mengen:
P372	Explosionsgefahr bei Brand.
P373	KEINE Brandbekämpfung, wenn das Feuer explosive Stoffe/Gemische/Erzeugnisse erreicht.
P374	Brandbekämpfung mit üblichen Vorsichtsmaßnahmen aus angemessener Entfernung.
P375	Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.
P376	Undichtigkeit beseitigen, wenn gefahrlos möglich.
P377	Brand von ausströmendem Gas: Nicht löschen, bis Undichtigkeit gefahrlos beseitigt werden kann.
P378	... zum Löschen verwenden.
P380	Umgebung räumen.
P381	Alle Zündquellen entfernen, wenn gefahrlos möglich.
P390	Verschüttete Mengen aufnehmen, um Materialschäden zu vermeiden.
P391	Verschüttete Mengen aufnehmen.

---

**Tabelle 12: Kombinationen von Reaktionen.**

P301 + P310	<b>BEI VERSCHLUCKEN:</b> Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
P301 + P312	<b>BEI VERSCHLUCKEN:</b> Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
P301+ P330 + P331	<b>BEI VERSCHLUCKEN:</b> Mund ausspülen. KEIN Erbrechen herbeiführen.
P302 + P334	<b>BEI KONTAKT MIT DER HAUT:</b> In kaltes Wasser tauchen/nassen Verband anlegen.
P302 + P350	<b>BEI KONTAKT MIT DER HAUT:</b> Behutsam mit viel Wasser u. Seife waschen.

---

## Liste der H- und P-Sätze

---

P302 + P352	<b>BEI KONTAKT MIT DER HAUT:</b> Mit viel Wasser und Seife waschen.
P303 + P361 + P353	<b>BEI KONTAKT MIT DER HAUT</b> (oder dem Haar): Alle beschmutzten, getränkten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen/duschen.
P304 + P340	<b>BEI EINATMEN:</b> An die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
P304 + P341	<b>BEI EINATMEN:</b> Bei Atembeschwerden an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
P305 + P351 + P338	<b>BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN:</b> Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
P306 + P360	<b>BEI KONTAKT MIT DER KLEIDUNG:</b> Kontaminierte Kleidung und Haut sofort mit viel Wasser abwaschen und danach Kleidung ausziehen.
P307 + P311	BEI Exposition: GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
P308 + P313	BEI Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P309 + P311	BEI Exposition oder Unwohlsein: GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
P332 + P313	Bei Hautreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P333 + P313	Bei Hautreizung oder -ausschlag: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P335 + P334	Lose Partikel von der Haut abbürsten. In kaltes Wasser tauchen/ nassen Verband anlegen.
P337 + P313	Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P342 + P311	Bei Symptomen der Atemwege: GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
P370 + P376	Bei Brand: Undichtigkeit beseitigen, wenn gefahrlos möglich.
P370 + P378	Bei Brand: ... zum Löschen verwenden.
P370 + P380	Bei Brand: Umgebung räumen.
P370 + P380 + P375	Bei Brand: Umgebung räumen. Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.
P371 + P380 + P375	Bei Großbrand und großen Mengen: Umgebung räumen. Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.

---

## Liste der H- und P-Sätze

---

**Tabelle 13: Aufbewahrung.**

---

P401	... aufbewahren.
P402	An einem trockenen Ort aufbewahren.
P403	An einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
P404	In einem geschlossenen Behälter aufbewahren.
P405	Unter Verschluss aufbewahren.
P406	In Korrosionsbeständigem / ... Behälter mit korrosionsbeständiger Auskleidung aufbewahren.
P407	Luftspalt zwischen Stapeln/Paletten lassen.
P410	Vor Sonnenbestrahlung schützen.
P411	Bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C / ... aufbewahren.
P412	Nicht Temperaturen von mehr als 50 °C aussetzen.
P413	Schüttgut in Mengen von mehr als ... kg bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C aufbewahren.
P420	Von anderen Materialien entfernt aufbewahren.
P422	Inhalt in/unter ... aufbewahren.

---

**Tabelle 14: Kombinationen von Aufbewahrung und Prävention.**

---

P402 + P404	In einem geschlossenen Behälter an einem trockenen Ort aufbewahren.
P403 + P233	Behälter dicht verschlossen an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
P403 + P235	Kühl an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
P410 + P403	Vor Sonnenbestrahlung geschützt an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
P410 + P412	Vor Sonnenbestrahlung schützen und nicht Temperaturen von mehr als 50 °C aussetzen.
P411 + P235	Kühl und bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C aufbewahren.

---

**Tabelle 15: Entsorgung.**

---

P501	Inhalt/Behälter ... zuführen.
------	-------------------------------

---

## 2 Liste der eingesetzten Chemikalien

---

<b>Verwendete Chemikalien</b>	<b>Versuche</b>
3-Aminophthalsäurehydrazid (Luminol)	Versuch 12, Versuch 13
Bis(2,4,6-triphenyl)-oxalat (TCPO)	Versuch 2
Bis(2,4-dinitrophenyl)-oxalat (DNPO)	Versuch 2
Borsäure**	Versuch 11
Calciumsilicid	Versuch 14
Eierschalen*	Versuch 4
Eosin	Versuch 6
Eschenzweig*	Versuch 8
Essigsäureethylester**	Versuch 2
Ethanol**	Versuch 1, Versuch 14
Fluorescein	Versuch 6, Versuch 11
Grüner Tee*	Versuch 1
Kaliummanganat(VII)**	Versuch 12, Versuch 14
Kluntje (großer Kandiszucker)*	Versuch 16
Magnesiumbromid Hexahydrat	Versuch 9
Natriumcarbonat**	Versuch 13
Natriumdithionit**	Versuch 3
Natriumthiosulfat**	Versuch 12
Natronlauge (3 mol/L)**	Versuch 12,
Natronlauge (w = 0,1)**	Versuch 5, Versuch 6
N-Bromsuccinimid (NBS)	Versuch 6
Pfefferminztee*	Versuch 2
Phthalsäureanhydrid	Versuch 5
Propanon (Aceton)**	Versuch 1
Puddingpulver (enthält Riboflavin)*	Versuch 3
Resorcin	Versuch 5
Rhodamin B	Versuch 13

---

## Liste der eingesetzten Chemikalien

---

---

Roskastanienzweig*	Versuch 8
Salzsäure (konz.)**	Versuch 4, Versuch 12, Versuch 14
Schwefelsäure (konz.)**	Versuch 4
Tonic Water*	Versuch 8
Trockenkrebsschen	Versuch 15
Vollwaschmittel*	Versuch 7
Wasserstoffperoxid-Lösung (w = 0,3)**	Versuch 2, Versuch 12, Versuch 13
Weinsäure**	Versuch 11
Zinkchlorid (wasserfrei)**	Versuch 5
Zinn(II)-chlorid Dihydrat**	Versuch 9
Zuckerwürfel*	Versuch 16

---

\* Diese Chemikalien müssen eigenständig organisiert werden

\*\* Bei diesen Chemikalien wird angenommen, dass sie in Schulen ohnehin vorhanden sind; sie werden daher nicht mitgeliefert

### 3 Liste der zur Verfügung gestellten Geräte und Materialien

---

<b>Verwendete Geräte und Materialien</b>	<b>Versuche</b>
Fluoreszierende Mineralien (Manganocalcit Svabit und Esperit Willemit Zinkit)	Demonstration 1
Erlenmeyerkolben mit Schliff (250 mL) mit passendem durchbohrtem Stopfen und Gärröhrchen sowie Kanüle und Plastikspritze	Versuch 12
Elektrische Kaffeemühle	Versuch 16
10 UV-Handlampen (Langwelle) mit integrierter Taschenlampe	Alle Versuche
1 UV-Handlampe (Kurz- und Langwelle)	Demonstration 1
Schnappdeckelgläser	Versuch 1

---

## 4 Versuchsvorschriften zu den Versuchen

### Versuch 1: Extraktion und Fluoreszenz von Chlorophyll



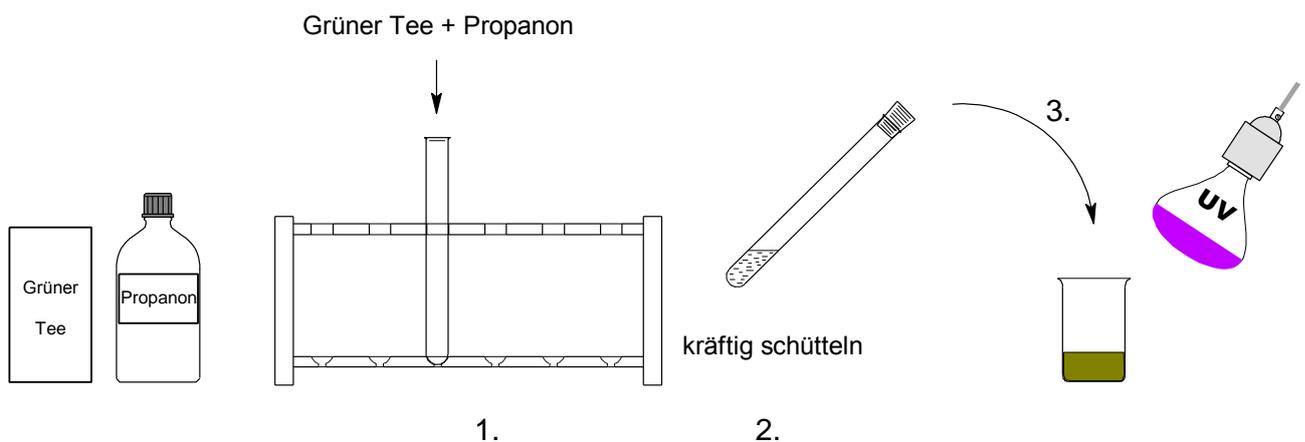
**Chemikalien:** Grüner Tee, Propanon (Aceton) (H 225-319-336, P 210-241-243-403+235-305+351+338, Gefahr, GHS02, GHS07) (ersatzweise Ethanol (H 225, P 210-241-243, Gefahr, GHS02))

GHS02:  GHS07: 

**Geräte:** Reagenzglas, Schnappdeckelglas, Gummistopfen, UV-Lampe (366 nm)

#### Durchführung:

1. Füllen Sie das Reagenzglas ca. 1 cm hoch mit Blättern von Grünem Tee.
2. Geben Sie 5 mL Propanon (alternativ Ethanol) hinzu.
3. Verschließen Sie das Reagenzglas mit dem Gummistopfen und schütteln Sie kräftig.
4. Gießen Sie das Propanon (alternativ Ethanol) so in ein Schnappdeckelglas, dass der Tee zurückbleibt und schließen Sie das Schnappdeckelglas.
5. Betrachten Sie den Chlorophyllextrakt im Dunkeln unter der UV-Lampe.



**Beobachtung:** \_\_\_\_\_

---

## Versuchsvorschriften zu den Versuchen

---

**Auswertung:** In diesem Versuch wurde ein besonderer Stoff extrahiert: Chlorophyll. Informieren Sie sich in Schulbüchern, Fachliteratur und/oder Internet über Chlorophyll und beantworten Sie nachstehende Fragen.

Was ist Chlorophyll? \_\_\_\_\_

Wo kommt Chlorophyll vor? \_\_\_\_\_

Was ist seine Funktion? \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Bei der Einstrahlung von UV-Licht verhält sich Chlorophyll wie ein Luminophor. Was ist ein Luminophor? \_\_\_\_\_

Übertragen Sie die allgemeinen Prinzipien der Fluoreszenz auf Chlorophyll. \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## Versuch 2: Dracula-Tee



**Chemikalien:** Pfefferminztee, Essigsäureethylester (Ethylacetat) (H 225-319-336 EUH066, P 210-233-241-243-305+351+338, Gefahr, GHS02, GHS07) Wasserstoffperoxid-Lösung (w = 0,3) (H 271-332-302-314, P 220-261-280-312-302+361+353-305+351+338, Gefahr, GHS03, GHS05, GHS07), Bis(2,4-dinitrophenyl)-oxalat (DNPO) (H 315-319-335, P 261-305+351+338, Achtung, GHS07), alternativ Bis(2,4,6-trichlorophenyl)-oxalat (TCPO) (H 315-319-335, P 261-305+351+338, Achtung, GHS07)

GHS02:  GHS07: 

**Geräte:** Becherglas (250 mL), Spatel, Messzylinder (100 mL), UV-Lampe (366 nm)

### Durchführung:

1. Geben Sie 100 mL Essigsäureethylester in ein 250 mL-Becherglas.
2. Geben Sie 10 mL Wasserstoffperoxid-Lösung (w = 0,3) sowie
3. eine Spatelspitze DNPO (Bis(2,4-dinitrophenyl)-oxalat) **oder** alternativ eine Spatelspitze TCPO (Bis(2,4,6-trichlorophenyl)-oxalat) dazu.
- 4a. Bei der Verwendung von **DNPO**: Geben Sie einen Pfefferminzteebeutel in das Becherglas und bewegen Sie ihn auf und ab.
- 4b. Bei der Verwendung von **TCPO**: Geben Sie einen Pfefferminzteebeutel in das Becherglas.
5. Betrachten die die Lösung im Dunkeln unter UV-Licht.

**Beobachtung:** \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

**Auswertung:** Informieren Sie sich in Schulbüchern, Fachliteratur und/oder Internet über Chlorophyll und den verwendeten Oxalsäureester (DNPO/ TCPO). Beantworten Sie nachstehende Fragen.

Welche Funktion erfüllt Essigsäureethylester? \_\_\_\_\_

Welche Funktion erfüllen die Oxalsäureester? \_\_\_\_\_

Welches Molekül ist für die Lichtemission verantwortlich? \_\_\_\_\_



## Versuch 3: Fluoreszenz von Riboflavin

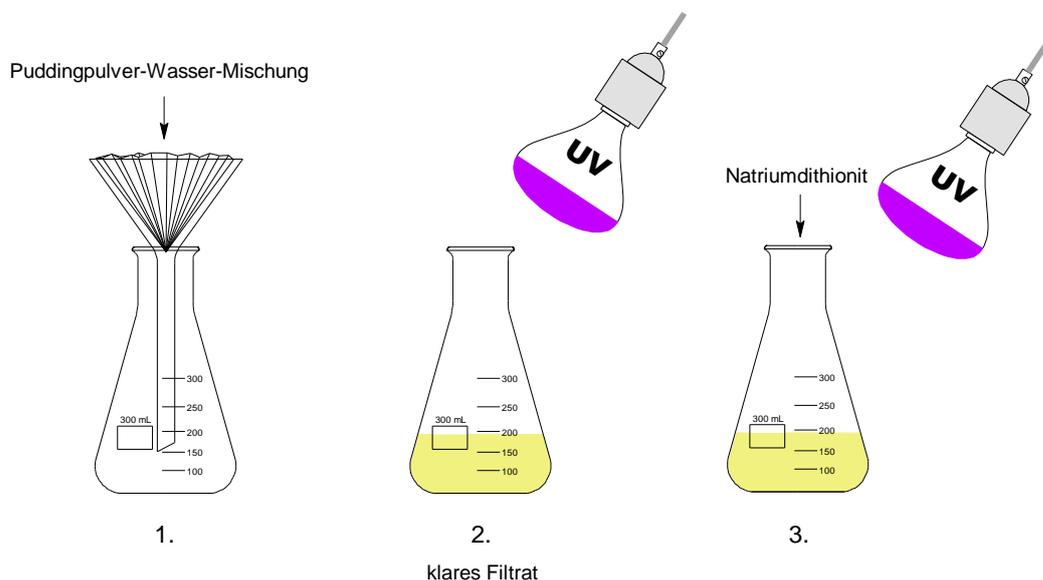
**Chemikalien:** Puddingpulver (Vanille), entionisiertes Wasser, Natriumdithionit-Lösung (w = 0,01) (H 251-302, EUH031, P 402+404-305+351+338, Gefahr, GHS05, GHS09)

GHS05:  GHS09: 

**Geräte:** 2 Erlenmeyerkolben (100 mL), Becherglas (50 mL), Waage, Spatel, Glasrichter, Faltenfilter, UV-Lampe (366 nm)

### Durchführung:

1. Geben Sie 4 g Vanille-Puddingpulver in einen 100 mL-Erlenmeyerkolben.
2. Schlämmen Sie das Pulver mit 100 mL Wasser auf und warten Sie einen Moment.
3. Nehmen Sie nun einen zweiten 100 mL-Erlenmeyerkolben und platzieren Sie einen Trichter mit Filterpapier in der Öffnung.
4. Geben Sie die Pudding-Wasser-Mischung portionsweise in diesen Trichter und filtrieren Sie so die gesamte Lösung.
5. Entfernen Sie den Trichter und halten Sie das (klare!) Filtrat im Dunkeln unter eine UV-Lampe.
6. Geben Sie dann tropfenweise(!) Natriumdithionit-Lösung hinzu, bis der in 5. beobachtete Effekt wieder verschwindet.
7. Schwenken Sie nun den Erlenmeyerkolben unter dem UV-Licht etwa 1 min. Was geschieht?



**Beobachtung:** \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

**Auswertung:** Informieren Sie sich in Schulbüchern, Fachliteratur und/oder Internet über Riboflavin und Natriumdithionit und beantworten Sie nachstehende Fragen.

Was ist Riboflavin und welche alternative Bezeichnung ist ebenfalls geläufig? \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Wie sieht die Strukturformel von Riboflavin aus?

Wieso wird Riboflavin in Lebensmitteln zugesetzt? \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Welche Funktion erfüllt Natriumdithionit? \_\_\_\_\_

Wieso erlischt die Fluoreszenz bei Zugabe von Natriumdithionit? \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## Versuch 4: Leuchtendes Hühnerei



**Chemikalien:** 2 halbe braune Hühnereischalen, Salzsäure (konz.) (H 314-335-290, P 280-312-303+361+353-305+351+338, Gefahr, GHS05, GHS07) **oder** Schwefelsäure (konz.) (H 314-290, P 260, 280, 303+361+353, 305+351+338), Gefahr, GHS05)

GHS05:  GHS07: 

**Geräte:** 2 große Petrischalen, 2 Pipetten, 1 kleines Bechergläser für die Säure, UV-Lampe (366 nm)

### **Durchführung:**

1. Legen Sie zwei Hälften einer braunen Eierschale so in eine große Petrischale, dass bei der einen Hälfte die äußere Schale und bei der anderen Hälfte die innere Seite nach oben zeigt.
2. Bestrahlen Sie die Eierschalen mit einer UV-Lampe im Dunkeln.
3. Tropfen Sie bei Bestrahlung mit UV-Licht konzentrierte Salzsäure (alternativ konzentrierte Schwefelsäure) auf die Schalenteile.

**Beobachtung:** \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

**Auswertung:** Informieren Sie sich in Schulbüchern, Fachliteratur und/oder Internet über die Inhaltsstoffe von braunen Eierschalen und beantworten Sie nachstehende Fragen.

Finden Sie heraus, um was es sich bei Ooporphyrin/ Protoporphyrin handelt. \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

Was bewirkt es in den braunen Eierschalen? \_\_\_\_\_

Zu welchem im menschlichen Körper vorkommenden Stoff zeigt Ooporphyrin/ Protoporphyrin Ähnlichkeit? \_\_\_\_\_

Worin unterscheiden sich die beiden Stoffe? \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

## Versuch 5: Darstellung von Fluorescein



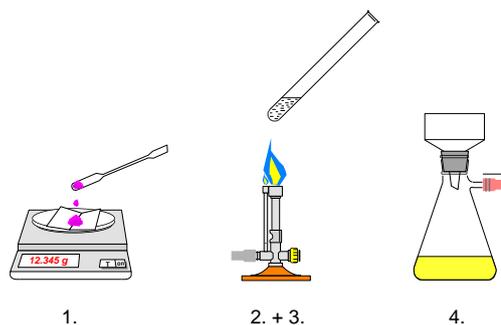
**Chemikalien:** Phthalsäureanhydrid (H 302-315-317-318-334-335, P 260-262-280-302+352, 304+340-305+351+338-313, Gefahr, GHS05, GHS07, GHS08), Resorcin (H 302-315-319-400, P 273, 302+352-305+351+338, Achtung, GHS07, GHS09), Zinkchlorid (wasserfrei) (H 302-314-335-410, P 273-280-301+330+331-305+351+338-309+311, Gefahr, GHS05, GHS07, GHS09), Natronlauge (w = 0,1) (H 314, P 280-305+351+338, Gefahr, GHS05), entionisiertes Wasser



**Geräte:** Reagenzglas, Reagenzglasklammer, Gummistopfen, Bunsenbrenner, Waage, Saugflasche, Büchnertrichter, Filterpapier, Membranpumpe, Spatel, Petrischale, Erlenmeyerkolben (300 mL), Tropfpipette, UV-Lampe (366 nm)

### Durchführung:

1. Wiegen Sie folgende Chemikalien ab, füllen Sie sie in ein Reagenzglas und mischen Sie sie mithilfe eines Spatels:
  - a. 1 g Phthalsäureanhydrid
  - b. 2 g Resorcin
  - c. 4 g Zinkchlorid (wasserfrei)
2. Erhitzen Sie das Gemisch über dem Bunsenbrenner bei leuchtender Flamme.
3. Erhitzen Sie, nachdem sich eine Schmelze gebildet hat, 5 min weiter.
4. Lösen Sie die abgekühlte Schmelze mit Wasser und Zuhilfenahme eines Spatels zum Herauskratzen und überführen Sie es in einen Büchnertrichter zum Abfiltrieren.
5. Füllen Sie das Fluorescein-Pulver zum Trocknen in eine Petrischale.
6. Geben Sie eine Spatelspitze des Fluoresceins mit 200 mL entionisiertem Wasser in einen 300 mL-Erlenmeyerkolben.
7. Beleuchten Sie den Erlenmeyerkolben im Dunkeln mit einer UV-Lampe.



## Versuchsvorschriften zu den Versuchen

---

**Beobachtung:** \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

**Auswertung:** In diesem Versuch wurde ein besonderer Stoff synthetisiert: Fluorescein. Informieren Sie sich in Schulbüchern, Fachliteratur und/oder Internet über Fluorescein und beantworten Sie nachstehende Fragen.

Was ist Fluorescein? \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Zeichnen Sie die Strukturformeln von Fluorescein.

Welche der beiden Strukturformeln ist farbig? \_\_\_\_\_

Warum ist die andere, weniger stabile Form nicht farbig? \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Was bewirkt die Zugabe von Natronlauge? \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_



## Versuch 6: Bromierung von Fluorescein

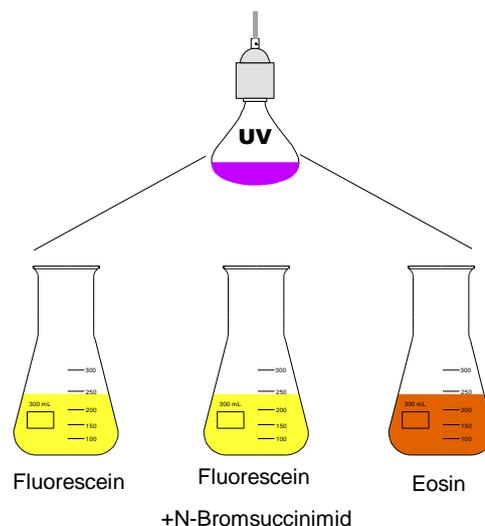
**Chemikalien:** Fluorescein (H 319, P 264-280-305+351+338-337+313, Achtung, GHS07) Natronlauge (w = 0,1) (H 314, P 280-305+351+338, Gefahr GHS05, N-Bromsuccinimid (H 302-314, P 280, 305+351+338, 310, Gefahr, GHS05, GHS07), Eosin

GHS05:  GHS07: 

**Geräte:** 3 Erlenmeyerkolben (300 mL), Spatel, Tropfpipette, Magnetrührer mit Rührfisch, 2 Hebebühnen, UV-Lampe (366 nm)

### Durchführung:

1. Stellen Sie zwei Fluorescein-Lösungen her: Geben Sie jeweils 250 mL Wasser und je eine Spatelspitze Fluorescein in einen 300 mL-Erlenmeyerkolben.
2. Geben Sie in beide Erlenmeyerkolben jeweils ein paar Tropfen Natronlauge.
3. Stellen Sie eine Eosin-Lösung her: Füllen Sie in den dritten Erlenmeyerkolben ebenfalls 250 mL Wasser und geben Sie zwei Spatelspitzen Eosin hinzu.
4. Stellen Sie die drei Erlenmeyerkolben in der Reihenfolge (von links nach rechts) Fluorescein, Fluorescein, Eosin nebeneinander auf.
5. Beleuchten Sie die Erlenmeyerkolben im Dunkeln mit einer UV-Lampe.
6. Geben Sie in den mittleren Erlenmeyerkolben (enthält Fluorescein) eine Spatelspitze N-Bromsuccinimid.



**Beobachtung:** \_\_\_\_\_

## Versuchsvorschriften zu den Versuchen

---

**Auswertung:** Informieren Sie sich in Schulbüchern, Fachliteratur und/oder Internet über Fluorescein und Eosin und beantworten Sie nachstehende Fragen. Nehmen Sie ggf. die Ergebnisse von Versuch „Darstellung von Fluorescein“ zu Hilfe.

Was ist Eosin? \_\_\_\_\_

---

Zeichnen Sie die Strukturformeln von Eosin.

Worin unterscheiden sich Fluorescein und Eosin? \_\_\_\_\_

Was bewirkt N-Bromsuccinimid? \_\_\_\_\_

Die Reaktion findet unter UV-Licht statt. Welchen Reaktionsmechanismus erwarten Sie?

---

Formulieren Sie einen allgemeinen Mechanismus zu dieser Reaktion:

## Versuch 7: Optische Aufheller



**Chemikalien:** Vollwaschmittel, Wasser

**Geräte:** UV-Lampe (366 nm), Petrischale, Becherglas (250 mL), Filterpapier, Pinsel

### **Durchführung:**

1. Geben Sie einen gehäuften Spatel Waschpulver in eine Petrischale und stellen Sie die Petrischale auf einen dunklen Untergrund.
2. Bestrahlen Sie das Waschpulver im Dunkeln mit einer UV-Lampe.
3. Geben Sie das Waschmittel in ein Becherglas und geben Sie 100 mL Wasser hinzu.
4. Bestrahlen Sie auch die Lösung im Dunkeln mit einer UV-Lampe.
5. Malen Sie mit der Waschmittellösung auf ein Filterpapier (bspw. einen Smiley)
6. Betrachten Sie das Filterpapier unter der UV-Lampe.

**Beobachtung:** \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

**Auswertung:** Informieren Sie sich in Schulbüchern, Fachliteratur und/oder Internet über Optische Aufheller und beantworten Sie nachstehende Fragen.

Was sind Optische Aufheller? \_\_\_\_\_

Was sollen sie bewirken? \_\_\_\_\_

Erklären Sie die Wortwahl „Optischer Aufheller“. \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

Früher waren die Optischen Aufheller noch nicht bekannt. Welches Mittel konnte eine Waschfrau verwenden, um den gleichen Effekt hervorzurufen? \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

## Versuch 8: Fluoreszenz von Aesculin, Fraxin und Chinin



**Chemikalien:** Rosskastanienzweig und/oder Eschenzweig und/oder Tonic Water, Wasser

**Geräte:** UV-Lampe, 2 Bechergläser (250 mL), Messer

### **Durchführung:**

1. Füllen Sie für jeden Zweig ein 250 mL-Becherglas mit 100 mL Wasser.
2. Ritzen Sie die Rinde des Zweiges am unteren Ende ein.
3. Stellen Sie den Zweig in das jeweilige Becherglas und beleuchten Sie es im Dunkeln mit einer UV-Lampe.
4. Beleuchten Sie im Dunkeln eine Flasche Tonic Water.

**Beobachtung:** \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

**Auswertung:** Welche Stoffe enthalten Rosskastanien, Eschen und das beliebte Getränk Tonic Water, die die beobachtete Fluoreszenz hervorrufen?

Ordnen Sie die Stoffnamen und die Farbe der Fluoreszenz den im Versuch verwendeten Materialien zu.

Rosskastanie: \_\_\_\_\_

Esche: \_\_\_\_\_

Tonic Water: \_\_\_\_\_

Schlagen Sie vor, wozu ein solcher Naturstoff, der im Tageslicht farblos erscheint und unter der UV-Lampe fluoresziert, eingesetzt werden könnte. \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## Versuch 9: Fluoreszenz von Magnesiumbromid



**Chemikalien:** Magnesiumbromid Hexahydrat (H 315-319-335, P 261-305+351+338, Achtung GHS07), Zinn(II)-chlorid Dihydrat (H 315-310-317-335-302, P 280-262-305+351+338, Achtung GHS07)

GHS07:

**Geräte:** Mörser mit Pistill, UV-Lampe (366 nm), Löffelspatel, Spatel

### **Durchführung:**

1. Geben Sie einen gehäuften Löffelspatel Magnesiumbromid in einen Mörser.
2. Prüfen Sie das Salz im Dunkeln mit einer UV-Lampe auf Fluoreszenz.
3. Geben Sie eine gehäufte Spatelspitze Zinn(II)-chlorid hinzu und verrühren Sie gut.
4. Prüfen Sie das Gemisch auf Fluoreszenz.

**Beobachtung:** \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

**Auswertung:** Bei diesem Versuch ist ein besonderes Phänomen zu beobachten: Die Fluoreszenz muss in manchen Fällen erst aktiviert werden. Informieren Sie sich in Schulbüchern, Fachliteratur und/oder Internet über Fluoreszenz-Aktivatoren und beantworten Sie nachstehende Fragen.

Wann ist die Fluoreszenz erst möglich? \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Wenn nennt man das Verfahren, das zur Herstellung des Luminophors angewandt wird?

\_\_\_\_\_

## Versuch 10: Phosphoreszenz einer Leuchtfolie



**Geräte:** Leuchtfolie, Folie für den Overhead-Projektor (OHP) mit Bild, Taschenlampe

**Aufgabe:** Sie haben die oben aufgeführten Materialien zur Verfügung. Fertigen Sie mit diesen eine Kopie des Bildes auf der Overhead-Projektor-Folie an.

**Vorgehensweise:** \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

**Beobachtung:** \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

**Auswertung:** Leuchtfolien werden häufig als Notbeleuchtung eingesetzt. In diesem Versuche wurde ein anderer Nutzen aus dem Effekt der Phosphoreszenz gezogen. Informieren Sie sich in Schulbüchern, Fachliteratur und/oder Internet über Phosphoreszenz und beantworten Sie nachstehende Fragen.

Wie unterscheidet sich die Phosphoreszenz von der Fluoreszenz? \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Welchen „Umweg“ nimmt das Elektron bei der Phosphoreszenz? \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Wie kann man das in einem Diagramm darstellen?

## Versuch 11: Fluorescein in Weinsäurematrix



**Chemikalien:** Weinsäure (H 319, P 262, Achtung, GHS07), Fluorescein (H 319, P 264-280-305+351+338-337+313, Achtung, GHS07)

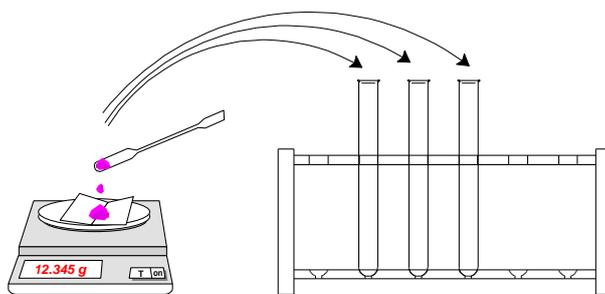
GHS07:



**Geräte:** Waage, Bunsenbrenner, 3 Reagenzgläser, 2 Spatel, UV-Lampe, Taschenlampe, Eisbad

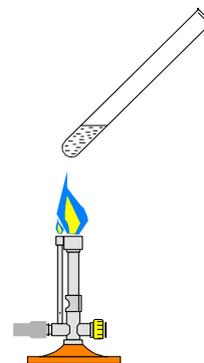
### Durchführung:

1. Bereiten Sie drei Reagenzgläser wie folgt vor:
  - a. Geben Sie 5 g Weinsäure in jedes Reagenzglas.
  - b. Fügen Sie jeweils 2-3 Körnchen Fluorescein hinzu.
  - c. Erhitzen Sie das Reagenzglas bis zur Bildung einer Schmelze mit dem Bunsenbrenner.
  - d. Drehen Sie das Reagenzglas so, dass sich die Schmelze an der Reagenzglaswand gut verteilt.
2. Lassen Sie die Reagenzgläser nun abkühlen (ca. 5 min):
  - a. Eins wird zum Abkühlen in ein Eisbad gestellt.
  - b. Eins wird auf Zimmertemperatur gebracht.
  - c. Eins wird erneut für einen Moment in die Brennerflamme gehalten.
3. Belichten Sie die Reagenzgläser nun gleichzeitig im Dunkeln mit der UV-Lampe.
4. Schalten Sie die UV-Lampe nach einiger Zeit aus.
5. Probieren Sie den Effekt auch durch Bestrahlen mit dem Licht einer gewöhnlichen Taschenlampe hervorzurufen.



Weinsäure + Fluorescein

1a. + 1b.



1c. + 1d.

## Versuchsvorschriften zu den Versuchen

---

**Beobachtung:** \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

**Auswertung:** Informieren Sie sich in Schulbüchern, Fachliteratur und/oder Internet über Phosphoreszenz und beantworten Sie nachstehende Fragen.

In welchem Aggregatzustand kann Phosphoreszenz ausschließlich stattfinden? \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Wie ist der Unterschied der Nachleuchtdauer in Bezug zur Temperatur zu erklären?

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Wie kann man den Vorgang der Phosphoreszenz und den der Fluoreszenz vergleichend in einem Diagramm darstellen?



## Versuch 12: Leuchtende Gasblasen im Gärröhrchen



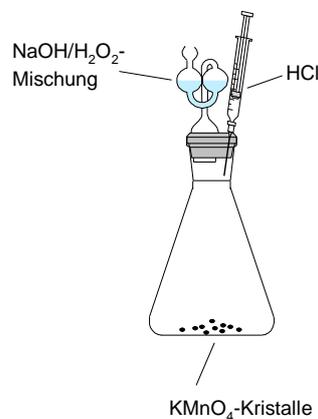
**Chemikalien:** Kaliummanganat(VII) (H 272-302-410, P 273-501, Gefahr, GHS03, GHS07, GHS09), Salzsäure (konz.) (H 314-335-290, P 280-312-303+361+353-305+351+338, Gefahr, GHS05, GHS07), Natronlauge (c = 3 mol/L) (H 314, P 280-305+351+338, Gefahr, GHS05), Wasserstoffperoxid-Lösung (w = 0,3) (H 271-332-302-314, P 220-261-280-312-303+361+353-305+351+338, Gefahr, GHS03, GHS05, GHS07), 3-Aminophthalsäurehydrazid (Luminol) (H 315-319-335-P 261-305+351+338, Achtung, GHS07), Natriumthiosulfat-Lösung (gesättigt)



**Geräte:** Waage, Erlenmeyerkolben mit Schliff (250 mL), großer durchbohrter Gummistopfen, großes Gärröhrchen, Kanüle, Plastikspritze, Becherglas für Natriumthiosulfat-Lösung, Becherglas für HCl, Becherglas für Gemisch aus NaOH und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Eisbad (Wanne gefüllt mit Eis und Wasser) Spatel

### Durchführung:

1. Geben Sie 2 g Kaliummanganat(VII) in einen 250 mL-Erlenmeyerkolben mit Schliff.
2. Mischen Sie in einem Becherglas 50 mL Natronlauge (c = 3 mol/L) mit 10 mL Wasserstoffperoxid-Lösung (w = 0,3) und kühlen Sie die Lösung in einem Eisbad (5-10 min).
3. Geben Sie wenige Milliliter der alkalischen Wasserstoffperoxidlösung in das Gärröhrchen und setzen Sie es samt Gummistopfen auf den Erlenmeyerkolben.
4. Messen Sie mit der Plastikspritze 5 mL Salzsäure (konz.) ab und stecken Sie die Spritze auf die Kanüle am Gummistopfen.



5. Tropfen Sie nun vorsichtig (!) 1-2 mL der Salzsäure auf das Kaliummanganat(VII).
6. Dunkeln Sie den Raum ab.

## Versuchsvorschriften zu den Versuchen

---

7. Bei schwächer werdender Gasentwicklung kann weitere Salzsäure zugetropft werden.
8. Geben Sie mit einem Spatel eine Spur (!) Luminol in das Gärröhrchen. (Hinweis: Es reicht, wenn der Spatel mit dem Luminol in Kontakt gekommen ist)

**Beobachtung:** \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

**Entsorgungshinweise:** Überschüssiges Chlorgas sowie überschüssiges Kaliummanganat(VII) werden mit einer gesättigten Natriumthiosulfat-Lösung reduziert und anschließend neutralisiert. Die neutralen Abfälle können dann in die Schwermetallabfälle entsorgt werden. Zur Entfernung von Braunsteinflecken an Glasgefäßen kann ein Gemisch aus festem Natriumsulfit ( $\text{NaSO}_3$ ) und etwas verdünnter Salzsäure dienen.

**Auswertung:** In diesem Versuch wurde eine reaktive Sauerstoffspezies hergestellt: Singulett-sauerstoff. Informieren Sie sich in Schulbüchern, Fachliteratur und/oder Internet über Singulett-sauerstoff und beantworten Sie nachstehende Fragen.

Welche beiden Sauerstoffspezies gibt es? \_\_\_\_\_

Worin unterscheiden sie sich? \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Wie könnte ein einfaches Modell der Lichtemission aussehen?

$\beta$ -Carotin ist ein in Pflanzen enthaltener Schutzstoff gegen Singulett-sauerstoff. Im Herbst lässt die  $\beta$ -Carotinsynthese jedoch stark nach. Welche Auswirkungen hat das auf die Pflanzen?

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

## Versuch 13: Die Luminolreaktion – Nachweis von Blut



**Chemikalien:** 3-Aminophthalsäurehydrazid (Luminol) (H 315-319-335-P 261-305+351+338, Achtung, GHS07), Natriumcarbonat (H 314, P 280-305+351+338, Gefahr, GHS05), Wasserstoffperoxid-Lösung (w = 0,1) (H 271-332-302-314, P 220-261-280-312-303+361+353-305+351+338, Gefahr, GHS03, GHS05, GHS07), Hämin, entionisiertes Wasser, Fluorescein (H 319, P 264-280-305+351+338-337+313, Achtung, GHS07), Rhodamin B (H 302-318, P 280-305+351+338, Gefahr, GHS05, GHS07)



**Geräte:** Waage, 3 Standkolben (1 L), Messzylinder (250 mL), 4 Spatel, Becherglas (3 L)

### **Durchführung:**

1. Messen Sie 30 g Natriumcarbonat ab und lösen Sie es in einem 3 L-Becherglas mit 2 L Wasser.
2. Fügen Sie 100 mL Wasserstoffperoxidlösung hinzu.
3. Fügen Sie 0,5 g Luminol hinzu.
4. Verteilen Sie die Lösung gleichmäßig auf drei Standkolben (je 1 L).
5. Geben Sie in den ersten Standkolben eine Spatelspitze Rhodamin B.
6. Geben Sie in den zweiten Standkolben eine Spatelspitze Fluorescein.
7. Geben Sie im angedunkelten Raum jeweils eine Spatelspitze Hämin in alle drei Standkolben.

**Beobachtung:** \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

**Entsorgungshinweise:** Die Lösungen werden zum Verkochen des restlichen Wasserstoffperoxids zum Sieden erhitzt. Anschließend werden sie neutral in die organischen Lösungsmittelabfälle entsorgt.

## Versuchsvorschriften zu den Versuchen

---

**Auswertung:** In diesem Versuch wurde demonstriert, wie einfach Verbrechen aufgedeckt werden können. Informieren Sie sich in Schulbüchern, Fachliteratur und/oder Internet über Luminol und Hämin und beantworten Sie nachstehende Fragen.

Wozu dient Luminol in der Kriminalistik? \_\_\_\_\_

Warum reagiert Luminol spezifisch auf Blut und nicht mit anderen Körperflüssigkeiten?

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

Was ist Hämin? \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Was bewirken Fluorescein und Rhodamin? \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## Versuch 14: Wöhlersches Siloxen



**Chemikalien:** Siloxen, Salzsäure (konz.) (H 314-335-290, P 280-312-303+361+353-305+351+338, Gefahr, GHS05, GHS07), entionisiertes Wasser, Kaliummanganat(VII) (H 272-302-410, P 273-501, Gefahr, GHS03, GHS07, GHS09)



**Geräte:** Waage, Becherglas (600 mL), Magnetrührer mit Rührfisch, Büchnertrichter, Saugflasche, Membranpumpe, Rundfilter, Petrischale, Wägegläschen, UV-Lampe (366 nm), Mörser mit Pistill

### **Durchführung:**

1. Testen Sie das Siloxen-Pulver sowie eine salzsaure wässrige Lösung des Siloxens (Siloxen + Wasser + wenige Tropfen Salzsäure) unter der UV-Lampe auf Fluoreszenz.
2. Geben Sie drei gehäufte Spatel Siloxen in einen Mörser und fügen Sie nur 1 mL Wasser und 1 mL Salzsäure hinzu.
3. Streuen Sie im abgedunkelten Raum wenige Körnchen Kaliummanganat(VII) in den Mörser.
4. Der beobachtete Effekt tritt erneut ein, sobald man mit dem Pistill verrührt.

**Beobachtung:** \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

**Entsorgungshinweise:** Die entstehenden Abfälle werden neutral in den Abfall für Schwermetalle entsorgt.

**Auswertung:** Wöhlersches Siloxen ist ein sehr vielfältiger Stoff. Mit ihm ist sowohl Fluoreszenz als auch Chemolumineszenz möglich. Informieren Sie sich in Schulbüchern, Fachliteratur und/oder Internet über Wöhlersches Siloxen und beantworten Sie nachstehende Fragen.

Bei dem Wöhlerschen Siloxen handelt es sich um kein Reinprodukt. Könnte man bei der Reinform auch Lumineszenz beobachten? \_\_\_\_\_

Warum? \_\_\_\_\_

## Versuch 15: Biolumineszenz



**Chemikalien:** Trockenkrebsschen *Cypridina hilgendorffii*, entionisiertes Wasser

**Geräte:** Mörser mit Pistill, Spritzflasche mit Wasser

### **Durchführung:**

1. Geben Sie 10-15 Trockenkrebsschen in einen Mörser.
2. Zerreiben Sie die Krebsschen zu einem feinen Pulver.
3. Geben Sie im abgedunkelten Raum wenige Milliliter Wasser hinzu.
4. Mithilfe des Pistills können Sie den beobachteten Effekt kurzzeitig wieder aufleben lassen.

**Beobachtung:** \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

**Auswertung:** In diesem Versuch haben Sie ein sehr altes Phänomen kennengelernt, das viele Tiere der Tiefsee und auch einige Insekten, wie beispielsweise das Glühwürmchen, nutzen. Informieren Sie sich in Schulbüchern, Fachliteratur und/oder Internet über Biolumineszenz und beantworten Sie nachstehende Fragen.

Von welcher Lumineszenzart ist die Biolumineszenz ein Sonderfall? \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Warum müssen die Krebsschen gemörsert werden? \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Wie nennt man den Leuchtstoff in Lebewesen allgemein? \_\_\_\_\_

Wie nennt man das Enzym, das für den Leuchtvorgang benötigt wird? \_\_\_\_\_

Welche Organismen kennen Sie noch, die Biolumineszenz betreiben? \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Welche Funktionen könnte die Biolumineszenz haben? \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## Versuch 16: Tribolumineszenz von Zuckerkristallen



**Chemikalien:** Zuckerwürfel, Kluntje

**Geräte:** Elektrische Kaffeemühle, Zange

### **Durchführung:**

1. Reiben Sie im völlig abgedunkelten Raum, nachdem sich die Augen gut an die Dunkelheit gewöhnt haben, zwei Stück Würfelzucker aneinander.
2. Geben Sie 5 Stück Würfelzucker in eine elektrische Kaffeemühle und zermahlen Sie den Zucker unter den in 1. genannten Bedingungen.
3. Zerdrücken Sie im völlig dunklen Raum ein Stück Kluntje mit einer Zange.

**Beobachtung:** \_\_\_\_\_

---

---

**Auswertung:** Informieren Sie sich in Schulbüchern, Fachliteratur und/oder Internet über Tribolumineszenz:

Durch das Zerreiben der Zuckerkristalle kommt es zu Bruchstellen, an denen eine Ladungstrennung stattfindet (es bilden sich eine positiv und eine negativ geladene Seite). Welcher Vorgang könnte sich anschließen und die Aussendung von Licht verursachen?

---

---

---

Es heißt, die Eigenschaft der Tribolumineszenz sei in der Regel nur bei Isolatoren vorhanden. Was sind Isolatoren? \_\_\_\_\_

Welche besondere Funktion der Isolatoren wird bei dieser Art von Lumineszenz ausgenutzt?

---

---

---

## 5 Arbeitsblätter zu den Versuchen

### Arbeitsblatt zur Fluoreszenz



Die Fluoreszenz ist ein Teilbereich der Photolumineszenz. Die Anregung von Elektronen erfolgt daher über die Bestrahlung mit Photonen – also mit Licht. Bei diesem Licht handelt es sich um energiereiches ultraviolettes Licht, das man nicht sehen kann. Wird jedoch ein fluoreszenzfähiger Stoff mit UV-Licht bestrahlt, so wird Licht im sichtbaren Bereich des Spektrums abgestrahlt (emittiert). Dieses Licht ist weniger energiereich als das absorbierte und kann mit dem menschlichen Auge erfasst werden.



**Abb. 1: Spektrum elektromagnetischer Strahlung – der sichtbare Bereich.**

Der Vorgang der Fluoreszenz kann unter Zuhilfenahme zweier Zustände erklärt werden – dem Grundzustand und dem angeregten Zustand. Vor der Absorption des UV-Lichts befindet sich das Elektron, welches mit Photonen angeregt werden soll, im Grundzustand. Durch die Absorption wird es in einen angeregten Zustand angehoben. Da die Emission des Lichts im sichtbaren Bereich stattfindet (für das menschliche Auge wahrnehmbar) und die Absorption im ultravioletten Bereich stattfindet (für das menschliche Auge nicht wahrnehmbar), muss das emittierte Licht von dem absorbierten verschieden sein. Dieser Unterschied liegt in der Energie – das emittierte Licht ist weniger energiereich, da es eine größere Wellenlänge besitzt. Da das emittierte Licht nicht die gleiche Energie besitzt wie das absorbierte, muss ein Teil der Energie in eine andere Form umgewandelt worden sein – in Wärme. Für die vereinfachte Darstellung soll angenommen werden, dass der angeregte Zustand aus vielen kleinen Etappen besteht. Mit Licht wird das Elektron in ein recht hohes Niveau des angeregten Zustandes gehoben (hohe Etappe). Durch Wärmeabgabe gelangt das Elektron auf das niedrigste Niveau des angeregten Zustandes. Erst von dort erfolgt die Emission, die für unsere Augen sichtbar wird.

**Aufgabe:** Zeichnen Sie ein Diagramm, das vereinfacht den Vorgang der Fluoreszenz wiedergibt. Nutzen Sie dazu für die einzelnen Zustände horizontale Striche und für die Absorption und Emission vertikale Pfeile.



## Arbeitsblatt zur Phosphoreszenz

Die Phosphoreszenz gehört neben der Fluoreszenz zu dem Teilgebiet der Photolumineszenz. Die auch durch Photonen angeregte Phosphoreszenz unterscheidet sich jedoch insofern von der Fluoreszenz, dass das Leuchten von längerer Dauer ist und somit als Nachleuchten bezeichnet wird. Phosphoreszenz ist der Vorgang, der bei Stickern, die im Dunkeln leuchten, zum Tragen kommt. Dieses Prinzip wird sich aber auch bei der Notbeleuchtung zunutze gemacht.



Abb. 1: Leuchtsticker.

Der Unterschied zur Fluoreszenz liegt jedoch darin, dass das Elektron durch die Absorption von Licht in einen metastabilen Triplettzustand (Zwischenzustand) gerät, aus dem es viel langsamer wieder herauskommt als wenn es direkt in den Grundzustand zurückfallen würde. Dabei liegt der angeregte Triplettzustand energetisch tiefer als der angeregte Singulettzustand. Der Übergang von dem gewöhnlichen angeregten Singulettzustand in den metastabilen Triplettzustand wird auch als **Intersystem Crossing** bezeichnet.

Das folgende Diagramm soll die Vorgänge der Phosphoreszenz verdeutlichen:

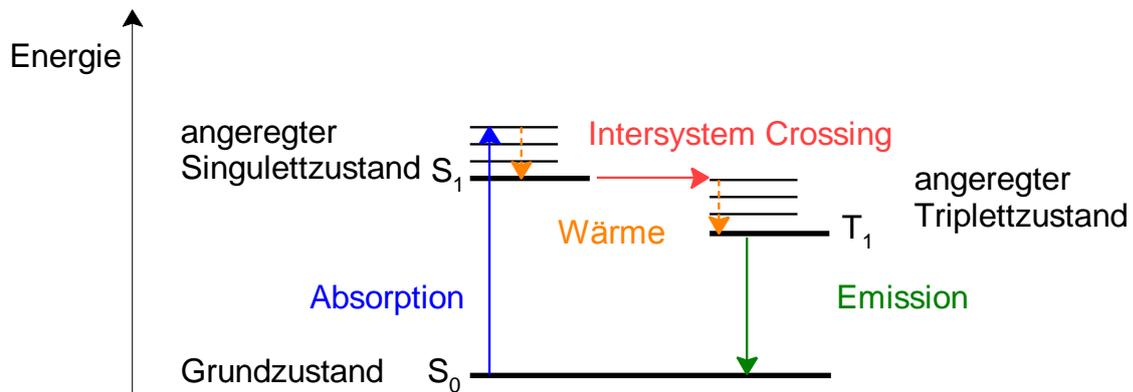


Abb. 2: Prinzip der Phosphoreszenz.

**Aufgabe:** Während bei der Fluoreszenz die Emission aus dem energetisch höher liegenden  $S_1$ -Zustand erfolgt, findet bei der Phosphoreszenz ein Übergang aus dem energetisch tiefer liegenden  $T_1$ -Zustand statt.

Welche Unterschiede ergeben sich in Bezug auf die Emission? \_\_\_\_\_

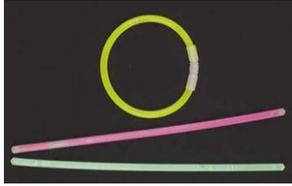
\_\_\_\_\_

Veranschaulichen Sie diesen Unterschied, indem sie die Fluoreszenz-Emission mit in das oben dargestellte Diagramm eintragen und beschriften.



## Arbeitsblatt zur Chemolumineszenz

Wer kennt sie nicht, die Cyalume Leuchtstäbe? Vielen sind sie auch einfach als sogenannte Knicklichter bekannt. Die Funktion dieser im Dunkeln leuchtenden Lichter beruht auf Chemo-



**Abb. 1:** Cyalume Leuchtstäbe.

lumineszenz. Durch das Knicken des Leuchtstabes wird Wasserstoffperoxid aus einer Ampulle freigesetzt, das im Folgenden mit einer im Stäbchen enthaltenen Flüssigkeit (einem Oxalsäureester) reagiert. Bei der Reaktion handelt es sich um eine Redoxreaktion, bei der Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel dient. Als Folge dieser Redoxreaktion wird Energie freigesetzt, die einen Fluorophor (Fluoreszenzfarbstoff) anregen kann. Dadurch wird ein Elektron aus dem Grundzustand des Farbstoffes in einen höher liegenden angeregten Zustand gebracht. Dieses Elektron sendet beim Rückfall in den Grundzustand durch Fluoreszenz Licht aus. Die Farbe des Leuchtstabes variiert je nach Fluorophor.

Eine ähnliche Reaktion wird sich in der Kriminalistik zunutze gemacht. Die sogenannte Luminol-Reaktion kann eingesetzt werden, um Blutflecken, die mit bloßem Auge nicht mehr zu erkennen sind, sichtbar zu machen. Das im Blut enthaltene Hämin, welches ein Eisen(II)-Ion enthält, dient der Reaktion als



**Abb. 2:** Mit Luminol sichtbarmachte Blutspuren.

Katalysator. Im Verlauf der Reaktion wird Luminol durch Wasserstoffperoxid oxidiert. Die daraus resultierende oxidierte Form des Luminols entsteht zunächst im angeregten Zustand. Durch den Rückfall des Elektrons aus diesem angeregten Zustand in den Grundzustand kommt es zur Lichtemission. Im Falle des Luminols ist eine hellblaue Chemolumineszenz zu beobachten. Beim Zusatz geeigneter Farbstoffe kann die Farbe gemäß den Cyalume Leuchtstäben verändert werden.

**Aufgabe 1:** Skizzieren Sie den Ablauf der Reaktionen in der Chemolumineszenz schematisch. Gehen sie von den Ausgangsstoffen A und B aus, die zu einem weiteren Stoff C reagieren. Bei dieser Reaktion wird Energie frei. Zeigen Sie, wozu die Energie anschließend benötigt wird.

**Aufgabe 2:** Wie ließe sich mit der Luminol-Reaktion ein Cyalume Leuchtstab kreieren?

---



## Arbeitsblatt zur Biolumineszenz

Biolumineszenz ist ein vor allem bei Meereslebewesen weit verbreitetes Phänomen. Doch auch an Land leben bekannte leuchtende Insekten – die als Glühwürmchen bekannten Leuchtkäfer. Doch warum leuchten diese Tiere eigentlich? Es gibt verschiedene Funktionen, die das biologische Licht erfüllt. Dazu gehört vor allem die Partnersuche. Häufig tauschen sich Männchen und Weibchen einer Art über Lichtsignale aus oder sind überhaupt imstande, sich zu finden. Neben dieser als Sexualkommunikation bezeichneten Funktion können jedoch auch Feinde abgeschreckt oder irritiert sowie Beute angelockt werden.

Die Biolumineszenz verläuft über eine Redoxreaktion, bei der ein Leuchtstoff, das Luciferin, mithilfe eines Enzyms, der Luciferase, und Sauerstoff zu Oxiluciferin oxidiert wird. Durch diese Reaktion erfolgt eine elektronische Anregung, sodass das Oxiluciferin in einem elektronisch angeregten Zustand entsteht. Beim Rückfall des Elektrons in den Grundzustand wird Energie in Form von Licht frei.

**Aufgabe:** Finden Sie in folgendem Buchstabensalat zehn Wörter, die Ihrer Meinung nach zum Thema Biolumineszenz passen. Schreiben Sie einen kurzen Text mit den gesuchten Wörtern, der den Sachverhalt der Biolumineszenz erklärt (es dürfen Wörter hinzugefügt werden).

X	H	U	C	Y	P	R	I	D	I	N	A	K	J	T
H	M	V	X	F	T	V	S	V	N	U	A	L	Z	R
H	O	L	U	C	I	F	E	R	A	S	E	O	L	O
W	J	L	N	V	E	W	Z	V	X	J	K	R	U	C
H	D	W	R	L	F	V	M	N	D	R	H	D	C	K
F	K	L	N	B	S	C	S	T	U	I	A	V	I	E
U	I	V	S	O	E	V	B	Z	I	K	N	H	F	N
Q	N	M	U	F	E	V	D	J	T	D	G	Q	E	K
O	X	I	D	A	T	I	O	N	D	G	L	T	R	R
T	Z	C	B	J	M	R	S	X	C	T	E	K	I	E
E	C	W	L	B	F	Z	E	X	B	V	R	V	N	B
N	Z	B	J	Y	S	T	R	J	P	L	F	X	S	S
Z	E	V	S	P	I	L	Z	E	B	N	I	R	D	C
Y	S	T	J	U	B	G	K	C	D	A	S	O	H	H
M	V	R	U	M	O	Z	M	O	E	S	C	H	L	E
L	E	U	C	H	T	S	T	O	F	F	H	B	K	N



## Arbeitsblatt zur Tribolumineszenz

Die Tribolumineszenz umfasst sehr viele Lumineszenzarten und ist daher als eine Art Überbegriff aufzufassen. Eine 1895 von Wiedemann und Schmidt formulierte Definition besagt, dass Tribolumineszenz die Vorgänge meint, bei denen es durch „mechanische Bearbeitung von Feststoffen“ zur einer Emission von Licht kommt. Dieses Phänomen war sogar schon 1605 bekannt, denn Francis Bacon berichtete über das Leuchten von Zucker, das durch Tribolumineszenz entsteht.

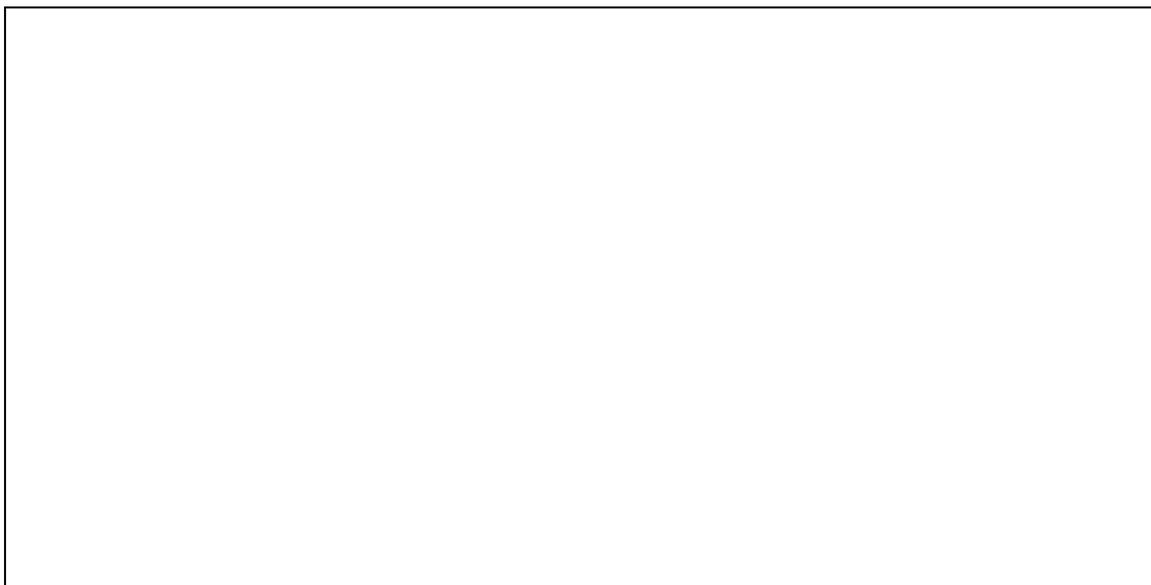
Auch das Abrollen von Klebebändern oder das Öffnen selbstklebender Briefumschläge im Dunkeln führt zu einem Leuchten, das zur Tribolumineszenz gezählt wird.



Das Prinzip dieser Lumineszenzart beruht in den genannten Beispielen auf einer Ladungstrennung. Das gebildete elektrische Feld wirkt sich auch auf den in der Luft enthaltenen Stickstoff aus. Dieser wird an die positiv geladene Seite gebunden. Bei einem Ladungsausgleich werden die Stickstoffmoleküle in einen angeregten Zustand gebracht. Von dort gelangen sie unter Lichtemission in den Grundzustand zurück.

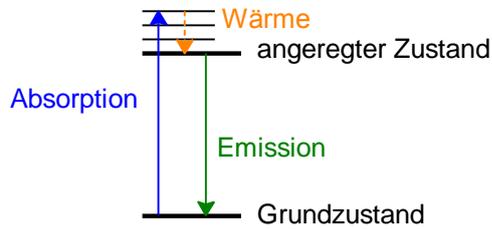
**Abb. 1:** Tribolumineszenz bei Klebebändern.

**Aufgabe:** Zeichnen Sie den Vorgang der Tribolumineszenz von Klebebändern oder Zuckerkrystallen schematisch.



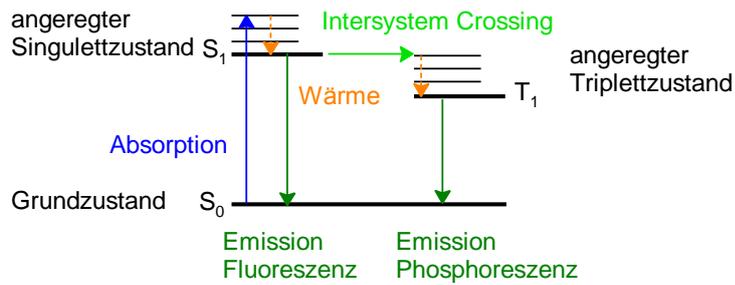
## Lösungen zu den Arbeitsblättern

### Fluoreszenz:



### Phosphoreszenz:

Das emittierte Licht der Phosphoreszenz ist energieärmer als das der Fluoreszenz. Die Wellenlänge des emittierten Lichtes ist somit größer als die der Fluoreszenz.



### Chemolumineszenz:

#### Aufgabe 1:



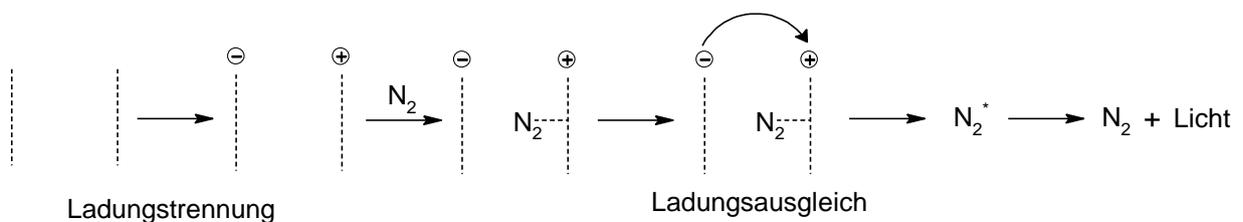
Aufgabe 2: Der Luminolreaktion können Fluorophore zugesetzt werden, die eine Emission unterschiedlicher Wellenlängen und damit verschiedene Farben ermöglichen.

## Lösungen zu den Arbeitsblättern

### Biolumineszenz:

X	H	U	C	Y	P	R	I	D	I	N	A	K	J	T
H	M	V	X	F	T	V	S	V	N	U	A	L	Z	R
H	O	L	U	C	I	F	E	R	A	S	E	O	L	O
W	J	L	N	V	E	W	Z	V	X	J	K	R	U	C
H	D	W	R	L	F	V	M	N	D	R	H	D	C	K
F	K	L	N	B	S	C	S	T	U	I	A	V	I	E
U	I	V	S	O	E	V	B	Z	I	K	N	H	F	N
Q	N	M	U	F	E	V	D	J	T	D	G	Q	E	K
O	X	I	D	A	T	I	O	N	D	G	L	T	R	R
T	Z	C	B	J	M	R	S	X	C	T	E	K	I	E
E	C	W	L	B	F	Z	E	X	B	V	R	V	N	B
N	Z	B	J	Y	S	T	R	J	P	L	F	X	S	S
Z	E	V	S	P	I	L	Z	E	B	N	I	R	D	C
Y	S	T	J	U	B	G	K	C	D	A	S	O	H	H
M	V	R	U	M	O	Z	M	O	E	S	C	H	L	E
L	E	U	C	H	T	S	T	O	F	F	H	B	K	N

### Tribolumineszenz:



### Bildquellen für die Arbeitsblätter:

<http://de.enc.tfode.com/Farbspektrum> (letzter Zugriff am 27.04.2011).

<http://www.edelight.de/i/star-wars-leuchtsticker-von-alexander> (letzter Zugriff am 27.04.2011).

<http://www.lauche-maas.com/hersteller/00074/0/Cyalume.html> (letzter Zugriff am 27.04.2011).

<http://science.howstuffworks.com/luminol1.htm> (letzter Zugriff am 27.04.2011).

<http://www.pro-physik.de/Phy/leadArticle.do?laid=11144> (letzter Zugriff am 27.04.2011).