

Schulversuchspraktikum

Moritz Pemberneck

Sommersemester 2016

Klassenstufen 11, 12 und 13



Fluoreszierende organische Verbindungen

Auf einen Blick:

In diesem Protokoll werden vier Versuche vorgestellt, die sich mit dem Phänomen der Fluoreszenz beschäftigen. Anhand von Alltagsmaterialien, wie Schweppes, grünen Blättern, Vitamintabletten, Geldscheinen oder Briefmarken kann den SuS das Vorkommen und die Verwendung der Fluoreszenz im Alltag aufgezeigt werden.

Inhalt

1	Beschreibung des Themas und zugehörige Lernziele.....	2
2	Relevanz des Themas für SuS der Sekundarstufe II und didaktische Reduktion	3
3	Lehrerversuche	3
3.1	V1 – Fluoreszenz von Chinin.....	3
4	Schülerversuche.....	5
4.1	V2 – Fluoreszenz von Chlorophyll	5
4.2	V3 – Fluoreszenz von Geldscheinen und Briefmarken	7
4.3	V4 – Fluoreszenznachweis von Vitamin B ₁	9
5	Didaktischer Kommentar zum Schülerarbeitsblatt	13
5.1	Erwartungshorizont (Kerncurriculum).....	13
5.2	Erwartungshorizont (Inhaltlich).....	14

1 Beschreibung des Themas und zugehörige Lernziele

Das Thema Fluoreszenz stellt eine eindrucksvolle Unterrichtseinheit im Chemieunterricht dar, da den SuS zum einen anhand von Alltagsmaterialien das Phänomen der Fluoreszenz veranschaulicht werden kann und zum anderen die Möglichkeit bietet die Basiskonzepte Energie und Stoff-Teilchen miteinander zu verknüpfen.

Organische Verbindungen können durch Energiezufuhr in Form einer UV-Bestrahlung in einen angeregten Zustand versetzt werden. Diese energetische Anregung erfolgt elektronisch, aber auch über einer Schwingungs- und Rotationsanregung. Wird die Energie wieder abgegeben erfolgt dies bei der Fluoreszenz unter Lichtemission¹. Andererseits kann ein angeregtes Molekül auch über ein "Intersystem Crossing", also ein Übergang von einem angeregten Singulett-Zustand in einen angeregten Triplett-Zustand und anschließendem Rückfall in den elektronischen Singulett-Grundzustand Energie abgeben. Dieser Weg der Energieab-

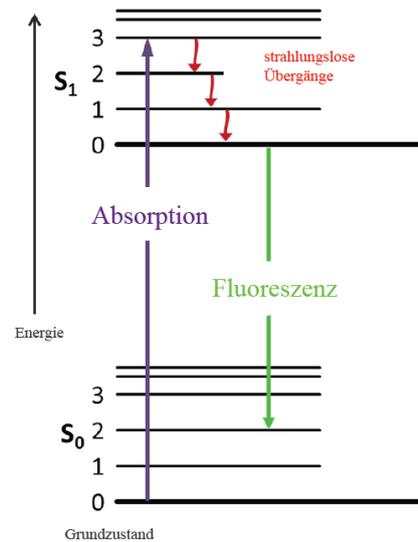


Abbildung 1: Schema zur Absorption und Fluoreszenz¹

gabe über einen Multiplizitätswechsel wird als Phosphoreszenz bezeichnet. Dieser Multiplizitätswechsel stellt in der Quantenmechanik einen verbotenen Übergang dar. Dieser Schritt erfolgt daher relativ langsam, sodass bei phosphoreszierenden Stoffen ein Nachleuchten zu beobachten ist, da der angeregte Zustand eine hohe Lebensdauer besitzt. Weiterhin kann ein Molekül über eine innere Umwandlung von einem angeregten elektronischen Zustand in hohe Schwingungszustände des elektronischen Grundzustandes überführt werden. Anschließend erfolgt eine Schwingungsrelaxation. Dieser Weg der Energieabgabe ist strahlungslos. Eine weitere strahlungslose Abregung stellt das Quenchen dar, bei dem ein angeregtes Molekül durch einen Stoß mit einem Stoßpartner die Energie auf den Stoßpartner überträgt.

Der Lehrerversuch V1 zeigt die Fluoreszenz anhand des Erfrischungsgetränkes Schweppes. In Versuch 2 wird die Fluoreszenz von extrahiertem Chlorophyll gezeigt. Die Fluoreszenz von Geldscheinen und Briefmarken wird in Versuch 3 aufgezeigt. Der vierte Versuch thematisiert die Überführung von Vitamin B₁ in Thiochrom, das wiederum fluoresziert.

Die SuS sollen erklären, dass Elektronen durch Energiezufuhr (z. B. Laser, UV-Lampe) in einen angeregten Zustand versetzt werden können. Die SuS sollen die Fluoreszenz als eine Möglichkeit

¹ Abb. 1: Jacobkhd, verändert nach:

https://de.wikipedia.org/wiki/Elektronischer_%C3%9Cbergang#/media/File:Jablonski_Diagram_of_Fluorescence_Only.png, 22.04.2012 (letzter Aufruf: 06.08.2016).

der Energieabgabe unter Lichtemission beschreiben. Gleichzeitig sollen sie das Quenchen als eine Fluoreszenzlöschung beschreiben.

2 Relevanz des Themas für SuS der Sekundarstufe II und didaktische Reduktion

Fluoreszierende und phosphoreszierende Materialien sind den SuS aus dem Alltag bekannt. Neben den in Kinderzimmern häufig hängenden Leuchtsterne, die noch lange nachleuchten (Phosphoreszenz), oder im Dunkeln leuchtenden Notausgangsschildern kommen die SuS der Sek II vor allem in Diskotheken mit diesen Materialien in Kontakt. Die eigentlich gelben Baumwollfasern sind häufig mit fluoreszierenden Stoffen gefärbt, die in der Diskothek durch die mit einem speziellen Filter ausgestatteten Leuchtstoffröhren fluoreszieren. Aber auch Geldscheine, Briefmarken, Textmarker und Papier enthalten fluoreszierende Stoffe.

Eine didaktische Reduktion sollte für SuS der Sek II dahingehend erfolgen, dass die Schwingungs- und Rotationsanregungen nicht thematisiert werden. Die SuS sollten die Aufnahme von Energie als Absorption beschreiben. Weiterhin sollte das Intersystem Crossing mit Multiplicitätswechsel sowie die innere Umwandlung nicht thematisiert werden. Die SuS sollten die Fluoreszenz von der Phosphoreszenz über die zeitliche Beobachtung unterscheiden.

3 Lehrerversuche

3.1 V1 – Fluoreszenz von Chinin

In diesem Versuch wird die Fluoreszenz anhand eines alltäglichen Getränks verdeutlicht. Weiterhin wird die Fluoreszenzlöschung (Quenching-Effekt) durch Salzsäure aufgezeigt. Es ist kein Vorwissen notwendig, da die Fluoreszenz anhand dieses Phänomens erarbeitet werden kann. Die Effekte in einer vollen Schweppes Flasche sind am eindrucksvollsten, sodass sich dieser Versuch eher als Lehrerversuch eignet, aufgrund des Materialaufwandes.

Gefahrenstoffe								
Salzsäure (2 M)				H: 290		-		
								

- Materialien:** UV-Lampe
- Chemikalien:** Chininhaltige Lösung (z. B. Schweppes)
- Durchführung:** Die Schweppes Flasche wird in dunkler Umgebung mit UV-Strahlung mittels einer UV-Lampe beleuchtet. Anschließend werden einige Milliliter Salzsäure hinzu getropft.
- Beobachtung:** Wenn die Schweppes Flasche mittels einer UV-Lampe mit UV-Strahlung beleuchtet wird, leuchtet die Lösung bläulich. Nach Zugabe von Salzsäure erlischt die Fluoreszenz wieder.

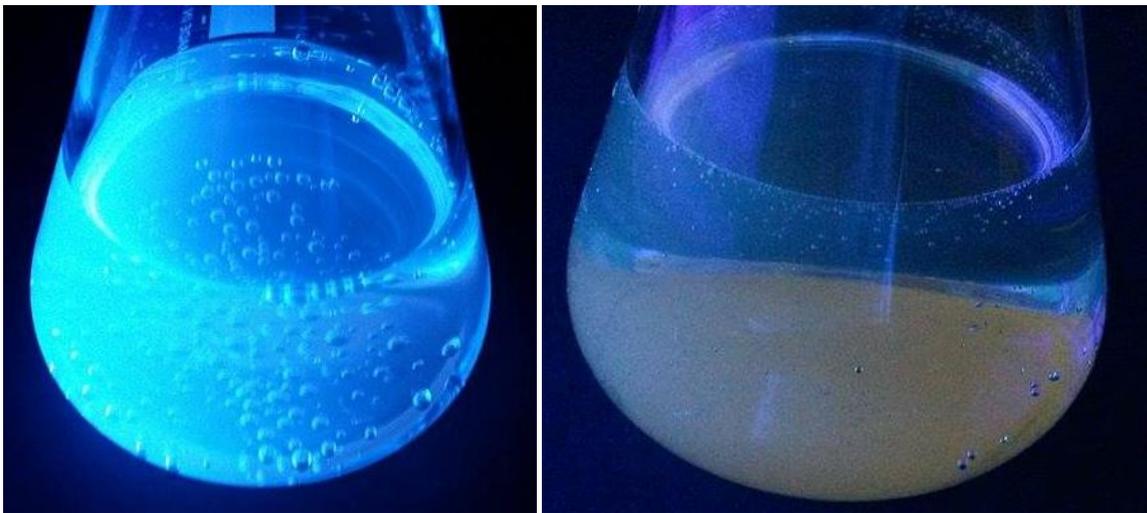


Abb. 1 - Fluoreszenz von Chinin in Schweppes (links) und Fluoreszenzlöschung durch Chlorid-Ionen (rechts)

Deutung: Durch die UV-Bestrahlung mittels der UV-Lampe wird das Chinin elektronisch angeregt. Diese angeregten Moleküle geben die Energie durch einen Rückfall der Elektronen in den Grundzustand wieder ab. Dieser Vorgang erfolgt unter Emission von Licht. Diese Lichtemission ist in Form einer Fluoreszenz sichtbar, die sofort erlischt, wenn die Anregungsquelle abgeschaltet wird.

Weiterführende Erklärung: Das emittierte Licht ist im Vergleich zum Anregungslicht langwellig verschoben (Stock'sche Regel), da Energie durch Schwingungsrelaxation abgebaut wird.

Durch Zugabe von Salzsäure erfolgt eine Fluoreszenzlöschung, da die Chlorid-Ionen für einen Quenching-Effekt sorgen. Die angeregten Chinin-Moleküle werden so strahlungslos abgeregt.

Entsorgung: Der Inhalt der Schweppes Flasche kann im Ausguss entsorgt werden.

Literatur:

[1] Blume, Prof. R., http://www.chemieunterricht.de/dc2/tip/09_00.htm, 12.08.2008 (Zuletzt abgerufen am 02.08.2016 um 11:35Uhr).

Dieser Versuch kann zur Einführung in die Fluoreszenz genutzt werden. Weiterhin kann die Fluoreszenzlöschung durch Chlorid-Ionen thematisiert werden. Als Unterrichtsanschluss könnte die Phosphoreszenz dienen, die von den Fluoreszenz abzugrenzen ist.

4 Schülerversuche

4.1 V2 – Fluoreszenz von Chlorophyll

Dieser Versuch zeigt die Fluoreszenz anhand von aus Blättern gewonnenen Chlorophylls. Die SuS benötigen kein fachliches Vorwissen.

Gefahrenstoffe								
Aceton	H: 225, 319, 336	P: 210, 233, 305+351+338						
								

Materialien: UV-Lampe, Reagenzglas, Mörser und Pistill, Trichter, Faltenfilter, Erlenmeyerkolben

Chemikalien: 5-10 kleine, grüne Blätter, Aceton, Seesand

Durchführung: Einige grüne Blätter werden mit 2 g Seesand in einem Mörser zerrieben. Anschließend wird so viel Aceton in den Mörser gegeben, bis der Brei bedeckt ist. Nach erneutem mörsern wird das Gemisch in einen Erlenmeyerkolben filtriert. Der Rückstand im Filter wird verworfen. Das Filtrat wird mittels einer UV-Lampe mit UV-Strahlung bestrahlt.

Beobachtung: Bei Bestrahlung des Filtrates mittels einer UV-Lampe mit UV-Strahlung leuchtet die Lösung rötlich.



Abb. 2 - Extrahiertes Chlorophyll (links), Fluoreszenz von Chlorophyll (mitte) und Brei aus Sand, Blättern und Aceton (rechts)

Deutung: Durch die Bestrahlung mit der UV-Lampe wird das Chlorophyll elektronisch angeregt. Diese angeregten Moleküle geben die Energie durch einen Rückfall der Elektronen in den Grundzustand wieder ab. Dieser Vorgang erfolgt unter Emission von Licht. Diese Lichtemission ist in Form einer Fluoreszenz sichtbar, da sie sofort erlischt, wenn die Anregungsquelle abgeschaltet wird.

Weiterführende Erklärung: Das emittierte Licht ist im Vergleich zum Anregungslicht langwellig verschoben (Stock'sche Regel), da Energie durch Schwingungsrelaxation abgebaut wird.

Entsorgung: Das Aceton kann zu den halogenfreien, organischen Abfällen gegeben werden. Der Rückstand im Filter kann in den Hausmüll gegeben werden.

Literatur:

[1] <http://illumina-chemie.de/fluoreszenz-von-chlorophyll-t3547.html>, 11.08. 2013 (Zuletzt abgerufen am 02.08.2016 um 13:35Uhr).

Dieser Versuch kann zur Einführung in die Fluoreszenz genutzt werden. Als Unterrichtsanschluss könnte die Phosphoreszenz dienen, die von der Fluoreszenz abzugrenzen ist. Weiterhin wäre die Aufnahme eines Absorptionsspektrums von Chlorophyll möglich, um die grüne Farbe von Blättern zu erklären. Weiterhin kann als Fächerübergreif zur Biologie das Chlorophyll als Energielieferant für die Photosynthese verstanden werden, indem es die Lichtenergie absorbiert und für die Photosynthese bereitstellt. Die Anregung kann alternativ auch mit einem Laserpointer (getestet: rot und violett) erfolgen.

4.2 V3 – Fluoreszenz von Geldscheinen und Briefmarken

Dieser Versuch zeigt Anwendungsmöglichkeiten der Fluoreszenz z. B. als Sicherheitsmerkmal von Geldscheinen und zur automatischen Abstempelung von Briefmarken. Die SuS sollten wissen wie eine Fluoreszenz zustande kommt.

Gefahrenstoffe								
-	-	-	-	-	-	-	-	-
								

Materialien: UV-Lampe

Chemikalien: Geldscheine, Briefmarken

Durchführung: Es werden verschiedene Geldscheine und Briefmarken mit einer UV-Lampe beleuchtet.

Beobachtung: Nach UV-Bestrahlung mittels einer UV-Lampe leuchten die Geldscheine an einigen Stellen. Auch die Briefmarken leuchten an bestimmten Stellen auf.



Abb. 3 - Fluoreszenz von Geldscheinen

Deutung: Durch die UV-Bestrahlung mittels einer UV-Lampe werden bestimmte Pigmente, die in Geldscheinen als Sicherheitsmerkmale eingebaut sind, elektronisch angeregt. Diese angeregten Moleküle geben die Energie durch einen Rückfall der Elektronen in den Grundzustand wieder ab. Dieser Vorgang erfolgt unter Emission von Licht. Diese Lichtemission ist in Form einer Fluoreszenz sichtbar, die sofort erlischt, wenn die Anregungsquelle abgeschaltet wird. Auch Briefmarken enthalten fluoreszierende Pigmente, die der automatischen Erkennung der Briefmarken dienen. Die Ausrichtung der Briefe erfolgt über die Fluoreszenz der Briefmarken. Die Maschine erkennt durch die Fluoreszenz, wo die Briefmarke aufgeklebt ist, sodass die Maschine dort automatisch abstempelt.

Literatur:

[1] Köpfer, G., <http://www.briefmarken-handbuch.de/uebersicht.php?textlink=fluoreszenz>, (Zuletzt abgerufen am 02.08.2016 um 14:35Uhr).

[2] Fachdidaktik Chemie, Universität Wien, Institut für Anorganische Chemie/ Materialchemie, https://fdchemie.univie.ac.at/fileadmin/user_upload/fd_zentrum_chemie/Arbeitsanleitungen_Schulversuche_AC/Woche4.pdf, S. 18, (Zuletzt abgerufen am 02.08.2016 um 16:05Uhr).

[3] Bukatsch, F., Krätz, O., Probeck, G., So interessant ist Chemie, Aulis-Verlag, Auflage 1997, 1997, S. 146.

Dieser Versuch kann eingesetzt werden, um den alltäglichen Nutzen von Fluoreszenz zu verdeutlichen. Die SuS könnten im Folgenden Vor- und Nachteile dieser Verwendungsmöglichkeiten herausarbeiten.

4.3 V4 – Fluoreszenznachweis von Vitamin B₁

Dieser Versuch zeigt einen Fluoreszenznachweis von Vitamin B₁. Vitamin B₁ wird zunächst in Thiochrom überführt bevor es fluoresziert. Bei Thiochrom werden R und S Sätze angegeben, da nach keine H und P Sätze gefunden werden konnten.

Gefahrenstoffe		
Thiochrom	R: 36, 37, 38	S: 26-36
Butanol	H: 226, 302, 318, 315, 335, 336	P: 280, 302+352, 305+351+338, 313
Kaliumhexacyanoferrat(III)	-	-
Natronlauge (w = 10%)	H: 314, 290	P: 280, 301+330+331, 305+351+338, 308+310
		

Materialien: UV-Lampe, Reagenzglasständer, Reagenzglas, Pipette, Becherglas

Chemikalien: Aneurin-Tablette, Butanol

Durchführung: Die Aneurin-Tablette wird in 100 mL Wasser in einem Becherglas aufgelöst. In ein Reagenzglas werden 5 mL Natronlauge gefüllt. Dazu werden einige Tropfen 1%iger Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung getropft. Anschließend wird die Lösung mit einigen Tropfen der Vitamin B₁-Lösung versetzt und mit UV-Licht beleuchtet.

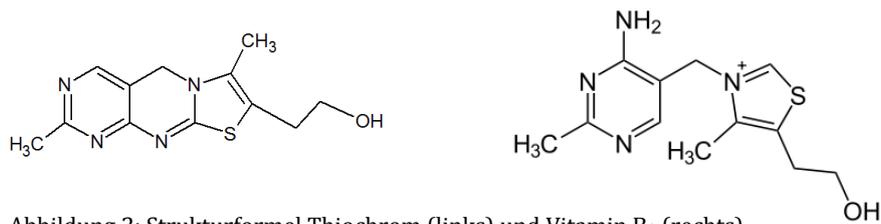
Um den Effekt zu intensivieren, wird die Lösung mit einigen Millilitern Butanol versetzt. Danach wird das Reagenzglas mit einem Stopfen verschlossen und geschüttelt.

Beobachtung: Nach Bestrahlung mit der UV-Lampe leuchtet die Lösung hellblau. Nach dem Schütteln mit Butanol hat sich das blaue Leuchten oberhalb des Butanols intensiviert.



Abb. 4 - Fluoreszenz Thiochrom

Deutung: Das Vitamin B₁ wird im alkalischen Milieu durch Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung zu Thiochrom oxidiert.



Durch die UV-Bestrahlung mittels einer UV-Lampe wird das Thiochrom elektronisch angeregt. Die angeregten Moleküle geben die Energie durch einen Rückfall der Elektronen in den Grundzustand wieder ab. Dieser Vorgang erfolgt unter Emission von Licht. Die Lichtemission ist in Form einer Fluoreszenz sichtbar, die sofort erlischt, wenn die Anregungsquelle abgeschaltet wird. Im Butanol, das einen polaren und unpolaren Teil besitzt, löst sich das Thiochrom, das sowohl einen unpolaren Teil sowie mit der Hydroxid-Gruppe einen polaren Teil besitzt, sodass das Thiochrom im Butanol konzentriert wird, weshalb die Fluoreszenz dort intensiviert wird.

Entsorgung: Das Gemisch kann in den Abfall für organische Lösungsmittel gegeben werden.

Literatur:

[1] Bukatsch, F., Krätz, O., Probeck, G., So interessant ist Chemie, Aulis-Verlag, Auflage 1997, 1997, S. 141 f.

Dieser Versuch kann im Rahmen der Thematisierung von Fluoreszenz eingesetzt werden. Im Folgenden könnte auf organische Verbindungen übergeleitet werden oder aber auf die Phosphoreszenz. Die Fluoreszenz von Vitamin B2 kann davor oder danach erfolgen. Dieses fluoresziert gelb.

Fluoreszenz eines Erfrischungsgetränkes

Aufgabe 1: Nenne den Fachbegriff für die Aufnahme von Energie und beschreibe wie es zur Fluoreszenz kommt.

Aufgabe 2: Gebe 50 mL Schweppes-Wasser in ein Becherglas und bestrahle es mit UV-Strahlung mittels einer UV-Lampe. Gebe anschließend einige Milliliter Salzsäure (2 M) hinzu. Nenne deine Beobachtungen und erkläre die langwellige Verschiebung des emittierten Lichtes.

Aufgabe 3: Begründe, warum es durch Zugabe von Salzsäure zu einer Fluoreszenzlösung kommt. Nenne den Fachbegriff für diesen Effekt.

5 Didaktischer Kommentar zum Schülerarbeitsblatt

Dieses Arbeitsblatt kann zur Einführung des Quenchens herangezogen werden. Weiterhin wird die Fluoreszenz von Chinin thematisiert und durch Zugabe von Salzsäure der Quenching-Effekt aufgezeigt. Die SuS sollten bereits wissen, wie Fluoreszenz zustande kommt.

5.1 Erwartungshorizont (Kerncurriculum)

Aufgabe 1: Der Operator "Nennen" gehört zum Anforderungsbereich I. Die SuS sollen die Aufnahme von Lichtenergie als Absorption beschreiben. Auch der Operator "Beschreiben" gehört zum Anforderungsbereich II. Die SuS sollen die zuvor gelernten theoretischen Hintergründe, die für eine Fluoreszenz relevant sind, beschreiben.

Erkenntnisgewinnung: Die SuS kennen Bindungsmodelle und können sie anwenden.
Die SuS können geeignete Modelle zur Visualisierung von Strukturen nutzen.
Die SuS können den Nutzen des Teilchenmodells erkennen.

Aufgabe 2: Der Operator "Nennen" gehört zum Anforderungsbereich I. Der Operator "Erklären" gehört zum Anforderungsbereich II.

Erkenntnisgewinnung: Die SuS führen Experimente nach Anleitung durch.
Die SuS beobachten und beschreiben Experimente sorgfältig.
Kommunikation: Die SuS dokumentieren und interpretieren experimentelle Ergebnisse fachgerecht.

Aufgabe 3: Der Operator "Nennen" gehört zum Anforderungsbereich I. Der Operator "Begründen" gehört zum Anforderungsniveau III.

Erkenntnisgewinnung: Die SuS führen Kenntnisse aus dem bisherigen Unterricht zusammen, um neue Erkenntnisse zu gewinnen.
Kommunikation: Die SuS können fachlich korrekt und folgerichtig argumentieren.

5.2 Erwartungshorizont (Inhaltlich)

Aufgabe 1:

Die Energieaufnahme durch Licht wird Absorption genannt. Durch die Absorption von Lichtenergie kann ein Molekül elektronisch angeregt werden. Durch den Rückfall des Elektrons in den elektronischen Grundzustand erfolgt unter Emission von Licht eine Fluoreszenz.

Aufgabe 2:

Die SuS führen den Versuch wie beschrieben durch. Durch UV-Bestrahlung mittels einer UV-Lampe leuchtet die Lösung hellblau. Nach Zugabe von Salzsäure erlischt die Fluoreszenz wieder. Das emittierte Licht ist im Vergleich zum Anregungslicht langwellig verschoben (Stock'sche Regel). Dies lässt sich über eine strahlungslose Abregung erklären, wodurch nur ein Teil der Anregungsenergie in Form von Licht emittiert wird.

Aufgabe 3:

Durch die Anwesenheit von anderen Stoßpartnern kommt es zu einem Quenching-Effekt. Die Chlorid-Ionen fungieren als Quenchemoleküle. Die Energie des angeregten Fluorophors wird auf den Stoßpartner übertragen. Dieser Vorgang findet ohne Emission von Licht statt. Die Fluoreszenz hingegen ist eine Abregung unter Emission von Licht.