

Fluoreszenz von Porphyrinen in Eierschalen

Helmuth Wachtler

Einleitung

Drei Oberstufenklassen (5a, 6a und 7a) unseres naturwissenschaftlichen Schwerpunkts am BRG/BORG Landeck bekamen heuer vom Bundesministerium (www.forschungsmachtschule.at) einen Forschungsscheck in der Höhe von Euro 1000.-. Ziel unseres Projekts war, Experimente rund um das Thema Lumineszenz zu finden, auszuprobieren und so zu modifizieren, dass sie als Schülerexperimente leistbar und durchführbar sind. Daraus entstand eine Versuchsanleitung, wir nannten sie „Lumineszenz-Rezeptbuch“. Im folgenden Artikel möchten wir eines unserer Experimente vorstellen.

Sowohl Fluoreszenz als auch Phosphoreszenz sind Formen der Lumineszenz (kaltes Leuchten). Fluoreszenz ist dadurch gekennzeichnet, dass sie nach dem Ende der Bestrahlung aufhört. Bei der Phosphoreszenz hingegen kommt es zu einem Nachleuchten, das von Sekundenbruchteilen bis zu Stunden dauern kann.

Fluoreszenz

Ein fluoreszierender Stoff (Fluorophor) wird mit Licht, meist UV-Licht, bestrahlt. Das Licht wird vom Stoff aufgenommen. Durch die Bestrahlung werden die Elektronen in ein höheres Energieniveau gehoben und können über mehrere Stufen unter Emission von sichtbarem Licht (energieärmeres, also langwelligeres Licht) wieder den Grundzustand erreichen.

Phosphoreszenz

Bei der Phosphoreszenz kommt es zu einem Nachleuchten, das sogar mehrere Stunden dauern kann. Diese Zeit ist temperaturabhängig (je wärmer desto kürzer ist die Leuchtdauer). Stoffe, die Phosphoreszenz zeigen, werden Phosphore genannt. Bei der Fluoreszenz fallen die angeregten Elektronen spontan in den Grundzustand, wohingegen die Elektronen bei der Phosphoreszenz nach der Anregung in bestimmte Speicherniveaus (Elektronenfallen oder Traps), die sich im Festkörper knapp unterhalb des primär angeregten Niveaus befinden, fallen. Zur Entleerung der Speicherniveaus und damit zur Lichtemission muss die geringe Energiedifferenz bis zum primär angeregten Zustand wieder zugeführt werden (Temperaturabhängigkeit!). Phosphore sind meist

Dr. Helmuth Wachtler unterrichtet Chemie am BRG/BORG Landeck und ist Mitarbeiter am Fachdidaktikzentrum für Naturwissenschaften Innsbruck. e-Mail: h.wachtler@gmail.com.

Kristalle, deren Ionengitter durch geringe Mengen an Fremdionen „verunreinigt“ (also dotiert) sind. Häufig wird ein mit Al^{3+} , Cu^+ bzw. Ag^+ dotiertes Zink(II)sulfid verwendet.

Experimente im Unterricht zum Thema Fluoreszenz

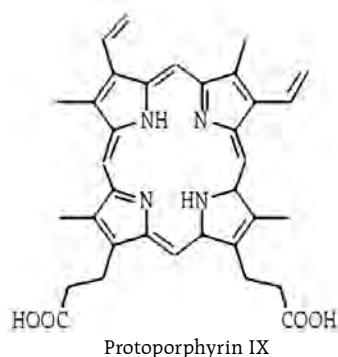
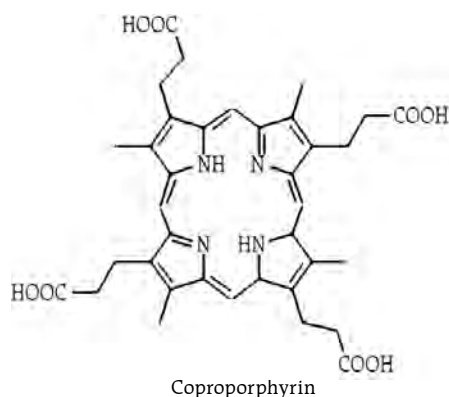
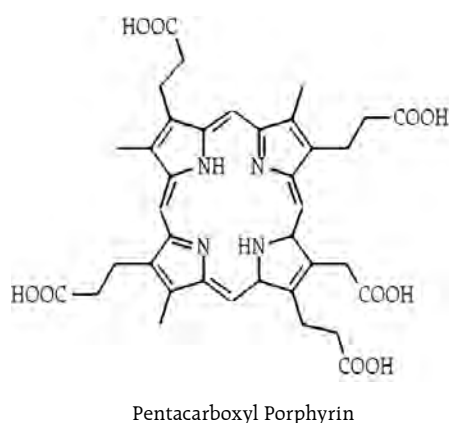
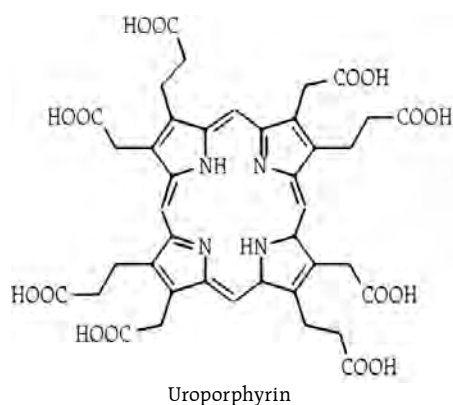
Zahlreiche Experimente zum Thema Fluoreszenz sind bereits bekannt und im Unterricht sehr beliebt. Im Folgenden eine nicht vollständige Tabelle, welche Stoffe des Alltags eine Fluoreszenz mit UV-Licht erkennen lassen und für den Unterricht geeignet sind:

| | Fluorophor | Farbe |
|---------------------------------------------------|---------------------------|-----------|
| optische Aufheller im Vollwaschmittel oder Papier | unterschiedliche Moleküle | blau |
| Bitter Lemon | Chinin | blau |
| Vanillepudding | Riboflavin | gelb |
| manche Energydrinks | Riboflavin | gelb |
| Brausetabletten | Riboflavin | gelb |
| Kastanienzweige im Wasser | Aesculin | blau |
| Eschenzweige im Wasser | Fraxin | blau-grün |

Diese Liste soll um die Farbe Rot erweitert werden. Es werden im Folgenden Experimente vorgestellt, die mehrere wichtige Gebiete im Chemieunterricht berühren, wie zum Beispiel das Thema Eiweiß, Kalknachweis und Kalkbrennen, Trennmethode, Säuren und Basen. Alle Experimente können von Schülerinnen und Schülern ab der 5. Schulstufe selbst durchgeführt werden.

Beschreibung der Versuche

Beobachtet man ein braunes Ei unter dem UV-Licht, so erkennt man ein rötlich-fluoreszierendes Licht. Dadurch können Abrollspuren eines Käfigbodens sichtbar gemacht werden. Die an der Oberfläche des Eies eingelagerten Fluorophore sind eine Mischung aus mehreren Porphyrinen. Wahrscheinlich sind alle Porphyrine, die bei der Biosynthese von Häm vorkommen, in den Eierschalen vertreten. Die Biosynthese von Protoporphyrin erfolgt unter anderem über die Zwischenprodukte Uroporphyrin, Pentacarboxyl Porphyrin und Coproporphyrin. Die Möglichkeit einer Auftrennung des Gemischs mittels DC wird in [1] beschrieben.



Im Unterschied zu Häm fehlt dem Protoporphyrin das Zentralatom Fe^{2+} . Die Porphyrine stärken die Eierschalen und liegen in Bereichen mit niedrigerem Kalkanteil in höheren Konzentrationen vor. Die folgenden Versuche zeigen eine Möglichkeit, diese Farbstoffe in Lösung zu bringen. Dieser

Versuch ist auch ohne das von H. Brandl [2] vorgeschlagene Ethylacetat realisierbar. Des Weiteren werden in einem 2. Experiment die Farbstoffe thermisch so verändert, dass sich die Wellenlängen der Fluorophore nach blau verschieben.

Materialien und Chemikalien

- braune Eierschalen
- Salzsäure
- Reagenzgläser, Reagenzglasständer
- Trichter, Filter
- Bunsenbrenner, Holzklammer
- Stativ, Doppelmuffe, Universalklemme

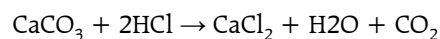
Experiment ohne thermische Behandlung



Ein Reagenzglas wird mit braunen Eierschalen ca. 3 cm hoch gefüllt. Nun werden die Eierschalen mit 0,5 M Salzsäure bedeckt. Sofort kommt es zu einem starken Aufschäumen durch das bei der Reaktion von Kalk und Säure entstehende Kohlendioxid. Eventuell noch vorhandene Eiweiße verstärken das Aufschäumen (ähnlich wie beim Bier). Nach ein paar Minuten nimmt die Gasbildung ab und die Lösung kann entweder abdekantiert oder abfiltriert werden. Eine rote Fluoreszenz des Filtrats ist im UV-Licht zu erkennen.

Erklärung

Für das Schäumen der Lösung ist Kohlendioxid verantwortlich, welches durch Zugabe von Salzsäure nach folgender Reaktionsgleichung entsteht:



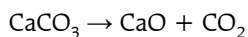
Die im Kalk eingelagerten, stark fluoreszierenden Porphyrine, werden freigesetzt.

Experiment mit thermischer Behandlung

Ein Reagenzglas wird mit braunen Eierschalen ca. 3 cm hoch gefüllt. Nun wird es für ca. 90 Sekunden über dem Bunsenbrenner mit rauschender Flamme erhitzt. Der pH-Wert des dabei entstehenden Rauchs kann mit einem feuchten pH-Papier bestimmt werden ($\text{pH} > 7$). Nach dem Abkühlen des Reagenzglases werden nun ca. 5 mL Wasser zu den inzwischen schwarz gefärbten Eierschalen dazugegeben. Die Suspension wird nun gut geschüttelt. Sie kann nun wieder entweder abdekantiert oder abfiltriert werden. Nun ist eine blaue Fluoreszenz im UV-Licht zu erkennen.

Erklärung

Beim Erhitzen der Eierschalen zersetzt sich Kalk unter Ausbildung von Calciumoxid und Kohlendioxid (analog zum Kalkbrennen):



Dadurch können die in den Eierschalen eingeschlossenen Porphyrine frei werden. Durch das Erwärmen verändern sich die Porphyrine so, dass es nun zu einer blauen Fluoreszenz im UV-Licht kommt.

Neben dem Kalk werden noch Reste von Eiweißen zu Kohlendioxid, Wasser und Ammoniak zersetzt. Ammoniak färbt das feuchte pH-Papier blau.

Die Anzahl der konjugierten Doppelbindungen bestimmt die Farbe eines Moleküls. Je mehr konjugierte Doppelbindungen im Molekül vorhanden sind, desto niedriger ist die zur Anregung notwendige Energie (geringerer HOMO-LUMO Abstand). Dadurch kommt es zu einer Rotverschiebung. Beim Erwärmen verändert sich die Anzahl an konjugierten Doppelbindungen und somit auch die Farbe der Fluoreszenz.

Demonstrationsexperiment

Eine andere beeindruckende Möglichkeit, die Porphyrine aus der Eierschale herauszulösen und diesen Vorgang unter UV-Licht zu beobachten, wäre folgende:

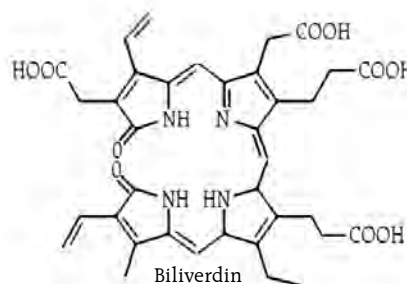
Zuerst wird ein braunes Ei mit Hilfe einer Universalklemme fixiert. Unter das Ei stellt man einen Rundkolben mit Trichter. Nun beleuchtet man in einem abgedunkelten Raum das Ei mit UV-Licht und tropft eine 1M Salzsäure auf das Ei. Sofort sieht man die Ausbildung eines rot-fluoreszierenden Schaums, der dann über den Trichter in den Rundkolben tropft.



Gemeinsames Eieressen



Natürlich darf beim Experimentieren mit Eierschalen die kulinarische Seite nicht vergessen werden. Ein Schüler brachte aus dem Paznaun/Tirol Hühnereier mit grünen Schalen mit, die von einer südamerikanischen Hühnerrasse mit der Bezeichnung Arucana-Hühner stammen. Die Fluoreszenz der grünen Eier ist nicht ganz so ausgeprägt wie die von braunen. Geschmacklich merkten wir aber keinen Unterschied. Die grüne Färbung dieses Eies wird wahrscheinlich durch den Farbstoff Biliverdin, ein Abbauprodukt von Häm, verursacht. Die Eier wurden natürlich, für ein Chemie Labor typisch, in einem 1000mL Becherglas über einem Bunsenbrenner und Dreifuß mit Wärmeschutznetz hart gekocht. Mahlzeit!



Literatur

- [1] Torben K. With, Porphyrins in egg shells, *Biochem. J.* (1973) 137, 597-598
- [2] Brandl H. *Trickkiste Chemie*, Bayerischer Schulbuch Verlag, München, 1998, S. 123ff