

Photochemische cis-trans-Isomerisierungen

Verfasser: Dr. Michael Tausch, Breslauer Straße 11,
2808 Syke 2

Die cis-trans-Isomerie stellt für den Chemieunterricht der gymnasialen Oberstufe ein lehrplangebundenes Thema dar. Es werden Versuche zu diesem Thema beschrieben und gezeigt, daß es in vielerlei Hinsicht eine didaktische Fundgrube ist.

1 Stoffumwandlungen durch Lichteinwirkung

Wenn die Pflanzen aus Wasser und Kohlenstoffdioxid Kohlenhydrate synthetisieren, wenn wir durch Sehen unsere Umwelt wahrnehmen, laufen photochemische Reaktionen ab. Es ist nicht verwunderlich, daß die Evolution auf unserem vom Sonnenlicht überfluteten Planeten chemische und biologische Systeme hervorgebracht hat, die lichtempfindlich sind. Diese Systeme antworten auf Lichteinwirkung mit Strukturänderungen, die in vielen Fällen eine ganze Reihe von Folgereaktionen nach sich ziehen.

Es ist ebenso wenig verwunderlich, daß die systematische Erforschung photochemischer Reaktionen, die Photochemie, eine relativ junge Wissenschaft ist: Zunächst mußte man die Wärmechemie, d. h. die durch Wärme ausgelösten Reaktionen in den Griff bekommen. Die Wärmechemie ist die Chemie der Teilchen im Grundzustand. Nicht daß man sich dies etwa so vorgenommen hätte, aber die Bedingungen, unter denen sich die Chemie entwickelt hat, ließen es nicht anders zu. Man denke z. B. an die Rolle der Wärme bei den Versuchen der Alchimisten (Destillation, Sublimation, Calcination usw.), bei LAVOISIERS Wasserzersetzung (im erhitzten Rohr), bei DALTONS Atomtheorie (»Wärmestoff« hält die Atome »in einer ehrfurchtsvollen Entfernung voneinander« [1]) oder gar in der klassischen Thermodynamik (Wärme geht als Energieform in alle Gleichungen ein)! Das Licht spielt hier überall so gut wie keine Rolle.

Heute wendet man sich in zunehmendem Maße der außerordentlichen Vielfalt photochemischer Reaktionen zu, bei denen elektronisch angeregte Spezies beteiligt sind. Die technischen, wissenschaftstheoretischen, gesellschaftlichen und psychologischen Rahmenbedingungen der Gegenwart verstärken das Interesse an der Photochemie. Zum einen fordert das z. Z. in der Strukturtheorie vorherrschende Paradigma [2], daß Atome und Atomverbände im Grundzustand und in verschiedenen angeregten Zuständen existieren können, zur »Lösung der Rätsel« auf, die mit der Chemie der angeregten Zustände verbunden sind. Zum anderen ist die Photochemie aber längst nicht mehr das esoterische Beschäftigungsfeld einer kleinen Gruppe von Chemikern, weil diese junge Disziplin inzwi-

schen eine handfeste praktische Bedeutung erlangt hat (Abb. 1).

Im Chemieunterricht finden photochemische Reaktionen (von einigen ganz wenigen Beispielen abgesehen) kaum eine Beachtung. Erst in jüngster Zeit werden die Inhalte dieses Themengebiets ansatzweise didaktisch aufgearbeitet [3 bis 6]. An photochemischen Reaktionsbeispielen können aber sowohl die allgemeinen Ziele des Chemieunterrichts als auch eine Reihe konkreter Inhalte aus den Lehrplänen ebenso gut wie oder sogar besser als mit Beispielen aus der Wärmechemie und der Elektrochemie erreicht werden. Voraussetzung ist, daß man einfache, schnell durchführbare und aussagekräftige Versuche zur Verfügung hat. Es wurden mehrere photochemische Versuche getestet und nach didaktischen Gesichtspunkten folgendermaßen klassifiziert: cis-trans-Isomerisierungen, Redoxreaktionen, radikalische Reaktionen, Reaktionen »ohne Mechanismus« und Reaktionen mit Lumineszenz. Über die erste Gruppe wird hier berichtet.

2 Photochemische cis-trans-Isomerisierungen in Schulversuchen

Photochemische Schulversuche in flüssiger oder gasförmiger Phase können schnell und bequem in einem Tauchlampenreaktor durchgeführt werden. In Abbildung 2 ist der zu diesem Zweck entwickelte SCS-UV-Tauchlampenreaktor dargestellt (Bezugsquelle: Jürgens & Co., Langenstr. 76, 2800 Bremen 1). Das Reaktionsgefäß ist mit einem Kühlmantel, einem Ablasshahn, zwei Seitenhälsen, einer wassergekühlten Tauchlampe und magnetischer Rührung versehen. Als Lichtquelle für den Reaktor dient ein Quecksilberhochdruckbrenner TQ150, dessen Lichtspektrum von 240 nm bis 580 nm reicht. Dieser Brenner eignet sich somit gut für Schulversuche, weil damit eine Vielzahl photochemischer Reaktionen in Gang gesetzt werden können.

Arbeitsschutzhinweis: Bei allen Bestrahlungsversuchen muß das Reaktionsgefäß in Alufolie eingewickelt werden. Längeres Hinblicken in das Licht der UV-Lampe verursacht schmerzhafte Bindehautentzündungen.

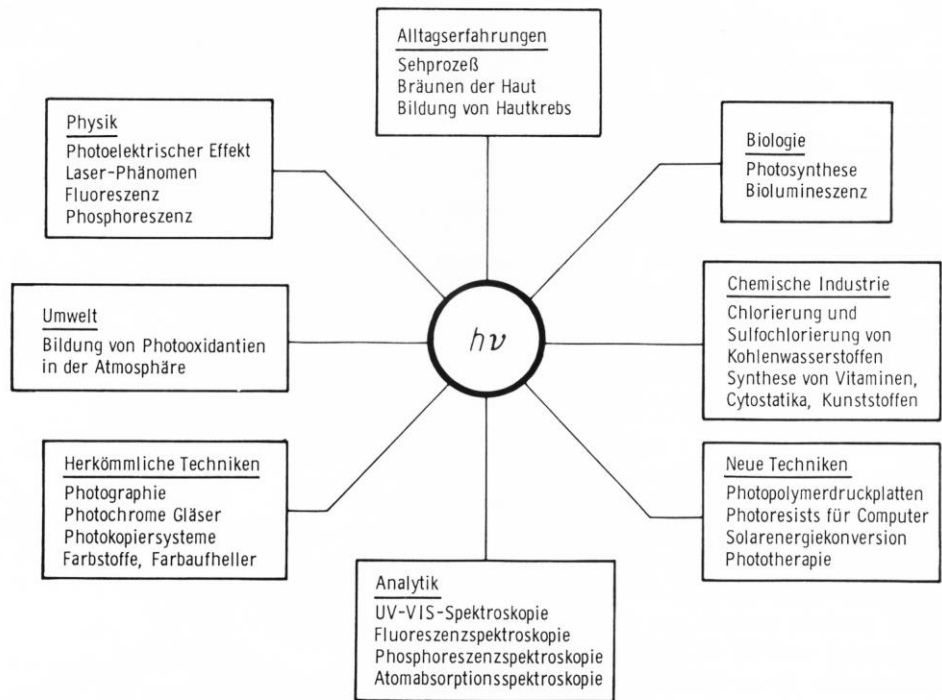


Abb. 1. Photochemische und photo-physikalische Prozesse sind bei vielen Vorgängen aus verschiedenen Bereichen von Bedeutung.

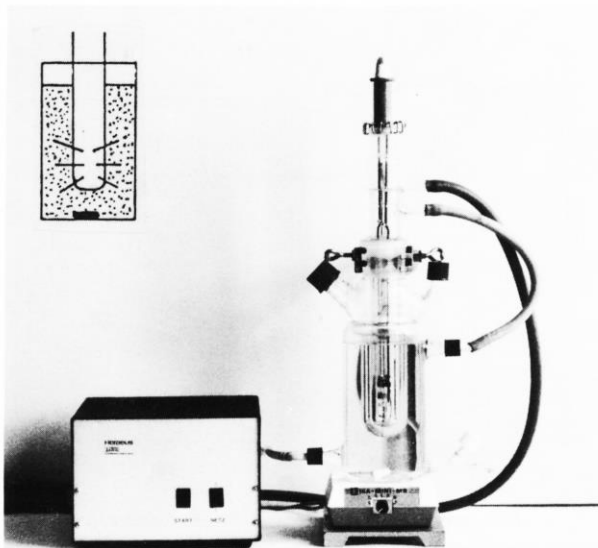
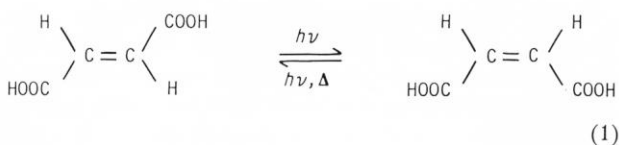


Abb. 2. SCS-UV-Tauchlampenreaktor für Schulversuche (a) und Symbol für den Tauchlampenreaktor (b).

2.1 Umlagerungen Fumarsäure ⇌ Maleinsäure

Reaktionsschema der Hauptreaktionen:



Versuchs-idee, Geräte

Maleinsäure und Fumarsäure bilden ein Isomerenpaar, das sich aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften hervorragend zur Illustration des Zusammenhangs zwischen Molekülstruktur und Stoffeigenschaften eignet [7, 8]. Die Aciditätskonstanten der beiden Säuren betragen für die erste Protolysestufe bei 25 °C

$$K_{s_1}(\text{Maleinsäure}) = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \quad \text{und}$$

$$K_{s_1}(\text{Fumarsäure}) = 9,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

Aufgrund dieses Aciditätsunterschieds kann die Umlagerung des einen Isomeren in das andere in wässriger Lösung pH-metrisch und konduktometrisch verfolgt werden. Ein solcher Versuch wurde bisher noch nicht in der Literatur beschrieben, kann jedoch in dem Tauchlampenreaktor durchgeführt werden. Es ist zweckmäßig, mit verdünnten Lösungen

$$(c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l})$$

zu arbeiten, weil dann selbst die schwerlösliche Fumarsäure leicht in Lösung zu bringen ist. Wegen des ohnehin nicht sehr großen Aciditätsunterschieds

$$(K_s(\text{MS}) : K_s(\text{FS}) \approx 13 : 1 \text{ bei } 25^\circ\text{C})$$

und der geringen Konzentrationen der Lösungen sind die pH-Änderungen relativ gering, aber groß genug, um an einem pH-Meter oder einem Millivoltmeter mit Digitalanzeige beobachtet werden zu können. Verfügt man über ein pH-Meter mit Analoganzeige, so verbindet man dessen Schreibausgang mit einem Digital-

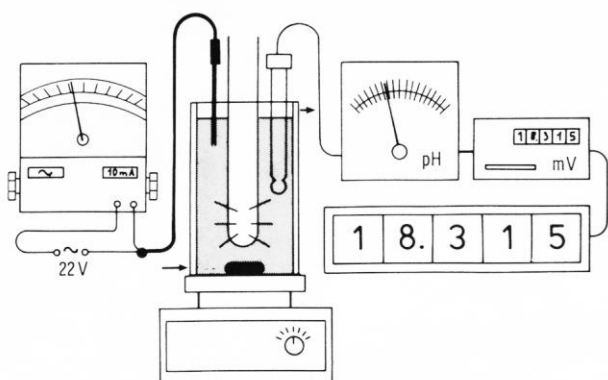


Abb. 3. Versuchsaufbau zu V1 bis V3.

multimeter und dieses mit einer Großanzeige (Abb. 3). So kann jeder Schüler den Reaktionsverlauf von seinem Platz aus verfolgen. Für die konduktometrische Messung kann auch ein Amperemeter mit Analoganzeige benutzt werden, da man bei einer angelegten Spannung von 22 V Wechselstrom im Bereich bis 10 mA mißt. Beim Einfüllen der Lösung in den Reaktor ist stets darauf zu achten, daß die pH-Elektrode und der Leitfähigkeitsprüfer gut eintauchen müssen.

Versuchsdurchführung und Beobachtungen

V1 Bestrahlung einer wäßrigen Fumarsäure-Lösung

0,58 g ($5 \cdot 10^{-3}$ mol) Fumarsäure werden in 1 l destilliertem Wasser gelöst. Man beschickt den Tauchlampenreaktor mit rd. 450 ml dieser Lösung, taucht die Elektrode und den Leitfähigkeitsprüfer ein und stellt die Wasserkühlung und den Magnetrührer an. Sobald die Lösung die Temperatur des Kühlwassers angenommen hat (das kann einige Minuten dauern), notiert man die Werte von den Anzeigen und beginnt mit der Bestrahlung. Anfangs werden die Werte in Abständen von je 2 Minuten abgelesen, dann in größeren Zeitintervallen.

Je nach dem didaktischen Ziel unterbricht man die Bestrahlung schon nach etwa 10 Minuten (eine deutliche pH-Abnahme und ein deutlicher Stromstärke-Anstieg sind zu beobachten) oder erst nach 50 bis 60 Minuten. Die graphische Auftragung der Meßwerte liefert die obere Kurve in Abbildung 4 bzw. die untere Kurve in Abbildung 5.

Zur Entleerung wird der Reaktor an der Stativstange etwas hochgehoben und in eine Schräglage gebracht. Durch den unteren Ablaßhahn läßt man die Lösung in ein großes Becherglas abfließen und spült durch die beiden oberen Hälse mit destilliertem Wasser aus einer Spritzflasche. Diese Prozedur dauert nicht länger als 3 bis 4 Minuten; man kann sofort danach V2 durchführen.

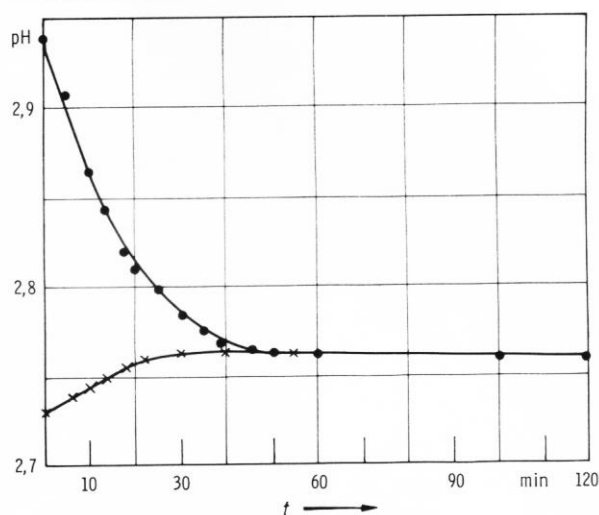


Abb. 4. pH-metrische Ergebnisse bei der Bestrahlung einer Fumarsäure-Lösung, $c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (●) und einer Maleinsäure-Lösung, $c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (×) im SCS-Tauchlampenreaktor.

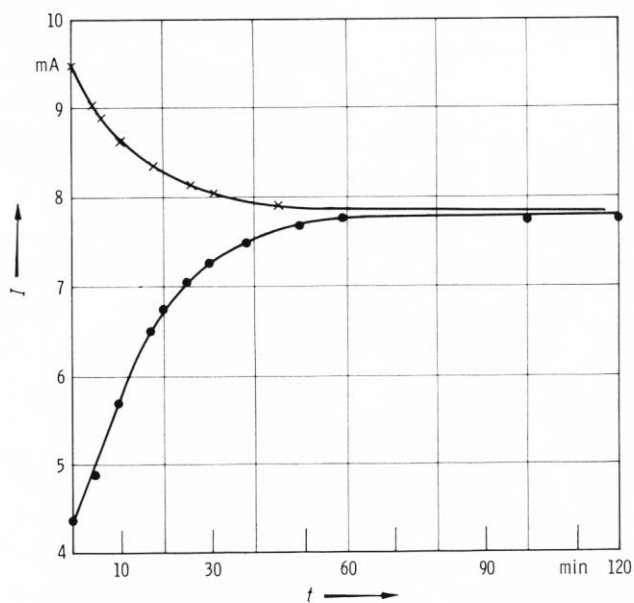


Abb. 5. Konduktometrische Ergebnisse bei der Bestrahlung einer Fumarsäure-Lösung, $c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (●) und einer Maleinsäure-Lösung, $c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (×) im SCS-Tauchlampenreaktor.

V2 Bestrahlung einer wäßrigen Maleinsäure-Lösung

Die Arbeitsweise ist die gleiche wie in V1. Die Meßergebnisse sind in Abbildung 4 (untere Kurve) und in Abbildung 5 (obere Kurve) zusammengefaßt. Bei der Bestrahlung der Maleinsäure-Lösung nimmt der pH-Wert zu und die Leitfähigkeit ab.

V3 Bestrahlung einer Fumarsäure-Lösung in einem Wasser-Aceton-Gemisch

Man löst 0,29 g ($2,5 \cdot 10^{-3}$ mol) Fumarsäure in einem Gemisch aus 450 ml Wasser und 50 ml Aceton und bestrahlt die Lösung wie in V1. Die erhaltenen pH-Werte sind in der oberen Kurve aus Abbildung 6 vergleichsweise zur Lösung aus V1 aufgetragen. Der pH-Wert erreicht in einem Drittel der Zeit einen konstanten Wert. Die Bestrahlung sollte nach rd. 13 Minuten unterbrochen werden, weil bei längeren Bestrahlungszeiten durch das Aceton Neben- und Folgeprozesse verursacht werden.

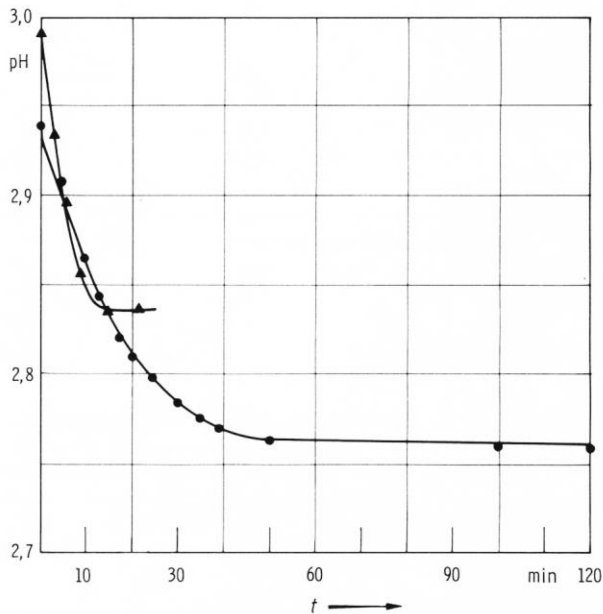


Abb. 6. pH-metrische Ergebnisse bei der Bestrahlung einer Fumarsäure-Lösung, $c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ in Wasser (●) und in einem Wasser-Aceton-Gemisch 9:1 (▲) im SCS-Tauchlampenreaktor.

Mögliche Nebenversuche

Je nach methodisch-didaktischem Bedarf können auch folgende Versuche durchgeführt werden.

V4 Man mißt die pH-Werte von Fumarsäure- und Maleinsäurelösungen, $c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. (Bei 25°C : $\text{pH}(\text{MS}) = 2,42$ und $\text{pH}(\text{FS}) = 2,76$ [7]); mißt man bei niedrigerer Temperatur, erhält man höhere Werte.)

V5 Die Schmelztemperaturen von reiner Maleinsäure und von reiner Fumarsäure werden bestimmt ($T_m(\text{MS}) = 133^\circ\text{C}$ und $T_m(\text{FS}) = 300^\circ\text{C}$ [9]). Bei der Fumarsäure sollte man nur bis rd. 200°C erhitzen und den Schülern dann den Literaturwert nennen.

V6 Fumarsäure und Maleinsäure werden auf ihre Löslichkeit in Wasser überprüft. Man stellt fest, daß sich Maleinsäure weitaus besser löst als Fumarsäure

(78,8 g Maleinsäure/100 g Wasser bzw. 0,70 g Fumarsäure/100 g Wasser [9]).

V7 Je 50 ml unbestrahlte Fumarsäure-Lösung aus V1 und bestrahlte Lösung aus V1 werden mit Natronlauge, $c = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, titriert. Bis zum Farbumschlag des Indikators (Phenolphthalein) verbraucht man in beiden Fällen jeweils 25 ml Natronlauge. Auch die Lösungen aus V2 können auf diese Weise titriert werden.

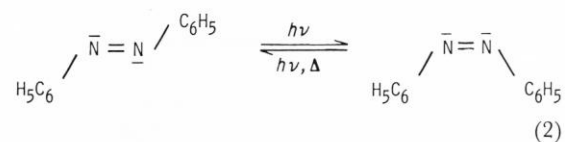
V8 Nach [7] werden 5 ml einer 70%igen Maleinsäure-Lösung 5 Stunden lang im Reagenzglas unter Konstanthaltung der Flüssigkeitsmenge auf einem siedenden Wasserbad erhitzt. Beim Abkühlen fällt ein weißer Niederschlag aus, der z. B. durch Schmelzpunktbestimmung als Fumarsäure nachgewiesen werden kann.

Anmerkungen zu V1 bis V3

- Die Anfangs-pH-Werte in V1 und V2 weichen von den Literaturwerten (s. V4) ab, weil bei niedrigerer Temperatur (Kühlwassertemperatur) gemessen wird. Daraus ergeben sich die folgenden experimentellen Aciditätskonstanten $K_s(\text{MS}) = 6,935 \cdot 10^{-4}$ und $K_s(\text{FS}) = 2,64 \cdot 10^{-4}$ (vgl. 3.2).
- Die exakte Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse ist durch folgende Faktoren eingeschränkt: Ungenauigkeiten beim Herstellen der Lösungen, Eichung der Meßgeräte, Temperatur des Kühlwassers, Dimensionen des Reaktors (in einem Reaktor mit dickerer Kühlwasserschicht bei der UV-Lampe verläuft die Reaktion langsamer); die Kurvenverläufe sind aber sehr gut reproduzierbar.
- Obwohl die Lösung in V3 die gleiche Konzentration hat wie die in V1, sind alle pH-Werte nach oben verschoben. Dies ist wahrscheinlich die Folge der Verteilung von Maleinsäure zwischen Wasser und Aceton (Lösungsmittelgemischeffekt). Dieser Effekt und der Einfluß etwaiger Nebenreaktionen kann gemindert werden, wenn der Acetonanteil im Gemisch kleiner gewählt wird. Auch dann ist der beschleunigende Effekt des Acetons gut beobachtbar.

2.2 Umlagerungen *trans*-Azobenzol \rightleftharpoons *cis*-Azobenzol

Reaktionsschema der Hauptreaktionen:



Versuchsidee, Geräte

Die Erzeugung von *cis*-Azobenzol aus *trans*-Azobenzol und die säulenchromatographische Auftrennung des Produktgemisches wurde bereits 1958 in A. SCHÖNBERGS »Präparative organische Photochemie«, einem der ersten Photochemiebücher, beschrieben [10]. In V 9 wird nach SCHÖNBERGS Vorschrift gearbeitet und der Versuch durch eine im Schülerversuch durchführbare dünn-schichtchromatographische Auftrennung ergänzt. Als Lösungsmittel wird Petrolether verwendet, als Trägermaterial bei der chromatographischen Auftrennung neutrales Aluminiumoxid.

Arbeitsschutzhinweis: Petroletherdämpfe sind sehr leicht entzündbar. Bei den folgenden Versuchen ist offenes Feuer im Raum zu vermeiden.

V 9 Photochemische Erzeugung von *cis*-Azobenzol

4,5 g ($2,47 \cdot 10^{-2}$ mol) *trans*-Azobenzol werden in 450 ml Petrolether gelöst. Die Lösung ist orange-rötlich. Der Tauchlampenreaktor wird mit 400 ml dieser Lösung beschickt. Die Wasserkühlung, der Magnetrührer und die UV-Lampe werden der Reihe nach eingeschaltet. Man bestrahlt die Lösung rd. 20 Minuten lang. Die Farbe der bestrahlten Lösung wird etwas dunkler. 40 ml dieser Lösung läßt man durch eine Glas-säule (Durchmesser: 2 cm; Höhe: 25 cm) über neutrales Aluminiumoxid (150–300 mesh), mit dem die Säule 8 cm hoch gepackt ist, fließen (Abb. 7). Gleichzeitig gibt man auf eine zweite Säule 40 ml der unbestrahlten Lösung. Nachdem die Lösungen durchgelaufen sind, eluiert man auf beiden Säulen mit Petrolether. Das *trans*-Azobenzol von der Säule mit der unbestrahlten Lösung wird vollständig abgewaschen; die Säule wird wieder weiß. Auf der Säule mit der bestrahlten Lösung bleibt *cis*-Azobenzol im oberen Teil adsorbiert (deutliche orange-rote Färbung). Unreagiertes *trans*-Azobenzol wird auch hier abgewaschen (Abb. 7). Während eine Schülergruppe die Säulenchromatographie durchführt, können andere Schülergruppen dünn-schichtchromatographische Auftrennungen des Produktionsgemisches durchführen (Elutionsmittel: Petrolether, Hexan, Cyclohexan; DC-Alufolien mit neutralem Aluminiumoxid beschichtet). Die Ergebnisse sind in Abbildung 7 dargestellt.

V 10 Thermische Isomerisierung von *cis*-Azobenzol in *trans*-Azobenzol

60 ml der bestrahlten Lösung aus V 9 werden in einem 100-ml-Kolben unter Rückfluß gekocht. Man entnimmt nach 15 Minuten, 30 Minuten und (eventuell) 45 Minuten kleine Proben und untersucht sie dünn-schichtchromatographisch. Der Farb-fleck, der dem *cis*-Azobenzol entspricht (unterer Fleck), nimmt allmählich ab, bis er ganz verschwindet (Abb. 8).

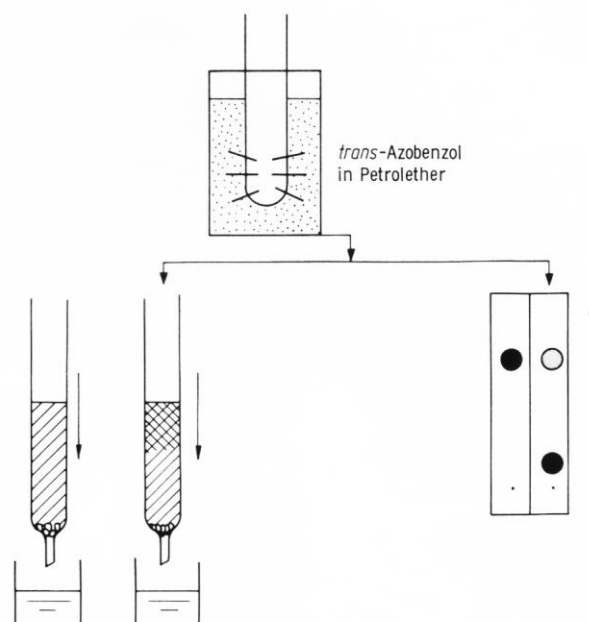


Abb. 7. Chromatographische Auftrennung einer bestrahlten Lösung von *trans*-Azobenzol.

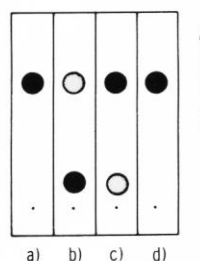


Abb. 8. Ergebnisse der chromatographischen Untersuchung einer unbestrahlten Probe (a), einer bestrahlten Probe (b) und bestrahlter Proben nach 15- bzw. 30minütigem Kochen (c, d) aus V 9.

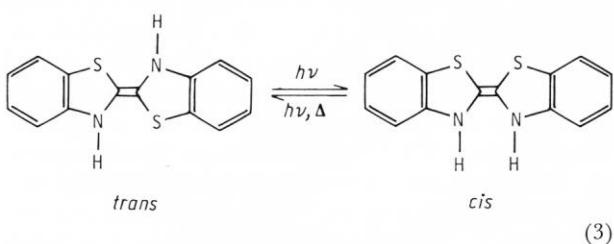
V 11 Photometrische Messungen zu V 9 und V 10

Die etwas dunklere Farbe des *cis*-Azobenzols hängt damit zusammen, daß es bei $\lambda = 440$ nm ein Absorptionsmaximum mit einem Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 1250 \text{ l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ hat, während das entsprechende Absorptionsmaximum des *trans*-Azobenzols zwar bei einer etwas größeren Wellenlänge ($\lambda = 449$ nm) liegt, aber einen geringeren Extinktionskoeffizienten ($\epsilon = 405 \text{ l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) hat [11]. Man könnte die Bildung von *cis*-Azobenzol in V 9 bzw. seine Abreaktion in V 10 photometrisch durch Extinktionsmessungen bei $\lambda = 440$ nm verfolgen. Hierzu werden bei verschiedenen Reaktionszeiten Proben (jeweils 1 ml) entnommen und mit Hexan ausreichend verdünnt. Die Auftragung der Extinktion gegen die Zeit gibt in etwa den zeitlichen Verlauf der Konzentration von *cis*-Azobenzol wieder. Will man die Extinktionen in Konzentrationen umrechnen, so muß man berücksichtigen, daß bei $\lambda = 440$ nm auch das in der Lösung noch vorhandene *trans*-Azobenzol mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von etwa $\epsilon = 300 \text{ l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ab-

sorbiert. Wenn der Meßbereich des verfügbaren Spektralphotometers es erlaubt, kann die Konzentrationsveränderung des *trans*-Azobenzols bei $\lambda = 316 \text{ nm}$ ($\epsilon = 23\,000 \text{ l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) verfolgt werden, da *cis*-Azobenzol bei dieser Wellenlänge nur einen Extinktionskoeffizienten $\epsilon = 1000 \text{ l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ hat. Dieser Versuch wurde noch nicht getestet.

2.3 Weitere im UV-Tauchlampenreaktor durchführbare *cis-trans*-Isomerisierungen

Die wechselseitige Umlagerung von purpurrotem *trans*-Thioindigo und orangegelbem *cis*-Thioindigo ist ein Beispiel von Photochromie (Farbänderung eines Stoffes in Abhängigkeit vom eingestrahlten Licht):



Diese Reaktion konnte nicht getestet werden, weil kein Thioindigo zugänglich war. Über einen denkbar einfachen »Overheadprojektor-Versuch« zur Photochromie und über eine Umlagerung von *trans*-Stilben in *cis*-Stilben (in dem Versuch bildet sich auch 1, 2, 3, 4-Tetraphenylcyclobutan) wird in [6] berichtet. Interessant für einen Schulversuch könnte auch das Isomerenpaar *cis*- und *trans*-Acetylintigo sein, das bereits als Sonnenenergiespeichersystem untersucht wurde [12, 13].

3 Didaktische und methodische Verwertbarkeit der Versuche

Die beschriebenen Versuche können bei der Behandlung folgender Pflichtinhalte aus den Lehrplänen der gymnasialen Oberstufe eingesetzt werden:

- L1: Relation Struktur-Eigenschaft (geometrische Konfiguration – Acidität, Schmelztemperatur, Löslichkeit, Adsorptionsvermögen, thermische und photochemische Reaktivität, Farbe)
- L2: Energetische Aspekte bei chemischen Reaktionen (thermische und photochemische Aktivierung von Reaktionen, Energiegehalt und Reaktivität)
- L3: MO-Modell der kovalenten Bindung (π -Molekülorbitale zwischen sp^2 -hybridisierten Atomorbitalen, *cis-trans*-Isomerie und Symmetrieeigenschaften der π -MO, Grundzustand und angeregter Zustand bei einer photochemischen Reaktion)

- L4: Reversible Reaktionen und chemische Gleichgewichte (Hin- und Rückreaktion, thermodynamisches und photostationäres Gleichgewicht – verschiedene Arten von chemischen Gleichgewichten)
- L5: Experimentelle Arbeitstechniken (pH-Metrie, Konduktometrie, Chromatographie, Photometrie, Titrations, Reaktionsführung usw.)
- L6: Reaktionskinetik (Reaktion 0. Ordnung, Katalyse, Photosensibilisation)
- L7: Auswertung experimenteller Meßdaten (graphische Darstellungen, Erklärung von Kurvenverläufen, rechnerische Auswertung, Computerprogramme zur Auswertung von Meßdaten)
- L8: Bezug zu biologisch und technisch wichtigen Prozessen (*cis-trans*-Isomerisierungen beim Sehprozeß und bei der industriellen Vitamin-A-Synthese, andere photochemische Vorgänge aus Abbildung 1 und Abschnitt 4)
- L9: Die naturwissenschaftliche Methode zur Gewinnung neuer Erkenntnisse (Vorrang des Phänomens, Wechselspiel zwischen experimentellen Beobachtungen und intuitiv-spekulativer Theoriebildung, Rolle des Experiments als Frage an die Natur)

Die Auswahl, Kombination und eventuelle Ergänzung der Versuche richtet sich selbstverständlich nach den Lernvoraussetzungen im Kurs und nach den konkreten angesteuerten Zielen. Eine erprobte Möglichkeit der Gestaltung einer Unterrichtseinheit wird unter 3.1 skizziert.

3.1 Beispiel einer Unterrichtseinheit zu V1 bis V8

Ziele und Voraussetzungen

Die oben als L9 und L3 genannten Inhalte waren die Hauptziele dieser Unterrichtseinheit. Die Verflechtung mit den übrigen Inhalten wird aber im Verlauf dieser Darstellung sehr schnell deutlich.

In dem Kurs (LK 12. Klasse) wurde das Orbitalmodell für die Struktur des Atoms und das MO-Modell für einfache Moleküle (H_2 , F_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , H_2O und $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$) behandelt. Aus der 11. Klasse war das Phänomen der *cis-trans*-Isomerie (von Alkenen und deren Derivaten) nur ansatzweise bekannt. Kenntnisse über Lösungen mit saurer Reaktion und die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen wurden entsprechend dem Niveau der Mittelstufe vorausgesetzt.

Unterrichtsablauf

- a) Was geschieht beim Bestrahlen einer Fumarsäure-Lösung mit UV-Licht? (L9)

Der Versuchsaufbau zu V1 wird vorgestellt und erklärt. Den Schülern wird gesagt, daß sich im Reaktor eine wäßrige Lösung von Butendisäure,

$c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, befindet. Man verfährt gemäß der Vorschrift (s. 2.1) und bestrahlt die Lösung rd. 10 Minuten lang. Die Schüleräußerungen kommen spontan. Die Abnahme des pH-Wertes wird mit der Erhöhung der Konzentration der Hydronium-Ionen in der Lösung in Zusammenhang gebracht. Das erklärt auch die Zunahme der Leitfähigkeit, weil gleichzeitig die Konzentration der Ionen in der Lösung insgesamt zunimmt, also mehr Ladungsträger entstehen. Aber wie bilden sich zusätzliche Ionen wenn die Lösung bestrahlt wird? Hierzu sind die verschiedensten Antworten zu erwarten, etwa

- (a) aus noch nicht protolysierten Säure-Molekülen, die bei Energiezufuhr (Licht ist eine Energieform!) nun doch protolysieren;
- (b) aus den Säure-Monoanionen, die bei Energiezufuhr auch das zweite Proton abgeben;
- (c) aus Wasser-Molekülen, die bei Energiezufuhr in Form von Licht protolysieren . . .

Jedem noch so »falschen« Erklärungsvorschlag muß eine Chance gegeben werden! Jeder Schüler muß die Möglichkeit erhalten, »seine Theorie« zu verteidigen. Er muß sie begründen und die sich daraus ergebenden Konsequenzen überlegen. Diese werden durch das laufende Experiment (V 1) und/oder zusätzliche Experimente verifiziert oder falsifiziert. Z. B. wird der Vorschlag (c) schon durch V 1 falsifiziert, weil der pH-Wert nicht fallen dürfte, wenn die zusätzlichen Ionen durch Autoprotolyse des Wassers entstehen. Wenn (a) oder (b) zutreffen würde, dann wäre zu erwarten, daß auch bei der Bestrahlung von Ethandisäure-Lösung (Oxalsäure-Lösung) oder einer 1,4-Butandisäure-Lösung (Bernsteinsäure-Lösung) der pH-Wert abnimmt. Das ist aber nicht der Fall. (Dies kann vom Lehrer mitgeteilt oder in Versuchen demonstriert werden.) Keine der Vermutungen (a) bis (c) kann also stimmen. Falls bisher noch nicht geschehen, muß (notfalls auf Anregung durch den Lehrer) die Strukturformel der in V 1 bestrahlten organischen Substanz aufgeschrieben werden. Hier stoßen die Schüler auf 2 Möglichkeiten und wollen wissen, welche der beiden isomeren Säuren in den Versuch genommen wurde. Sie erhalten die Information, daß es sich um das *trans*-Isomere handelt, dessen Trivialname Fumarsäure lautet. Erfahrungsgemäß kommt spätestens jetzt die Frage: »Welche der beiden Säuren ist denn stärker?«. Diese Frage ist so wichtig, daß man ihre Antwort auf jeden Fall im Experiment suchen sollte. In V 4 finden wir die eindeutige Antwort. (An dieser Stelle kann im Unterrichtsgespräch auf die Begründung der Aciditätsunterschiede bei Fumarsäure und Maleinsäure eingegangen werden – vgl. Abb. 9). Nachdem festgestellt wurde, daß die »andere« Säure, die Maleinsäure, stärker ist als die Fumarsäure, konkretisiert sich der Gedanke, der schon bei der o. a. Frage keimte:

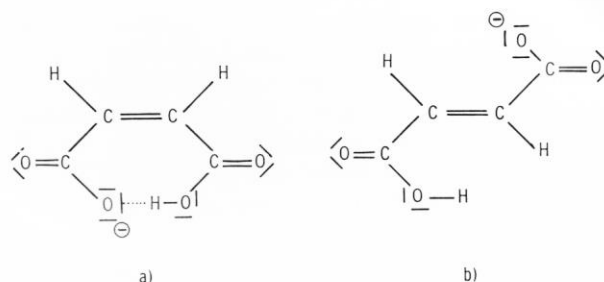


Abb. 9. Das Maleinsäure-Monoanion ist durch eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert (a); im Fumarsäure-Monoanion (b) ist eine solche Bindung aus sterischen Gründen nicht möglich.

»Bei der Bestrahlung mit UV-Licht ändert sich die geometrische Anordnung der beiden Carboxyl-Gruppen an der C = C-Doppelbindung, d. h. Fumarsäure geht in Maleinsäure über.« Auch dieser Gedanke muß aber näher auf seine Richtigkeit überprüft werden. Wenn sich unter Einwirkung von UV-Licht tatsächlich die Konfiguration der Substituenten an der C=C-Doppelbindung ändert, dann sollte dies auch beim Bestrahlen des *cis*-Isomeren, also der Maleinsäure geschehen. Die Folge müßte ein Anstieg des pH-Wertes einer Maleinsäure-Lösung sein bzw. eine Abnahme ihrer Leitfähigkeit, weil sich dann die schwächere Fumarsäure bilden müßte. Die experimentelle Überprüfung dieser Vorhersage erfolgt in V 2; man stellt fest, daß sie zutrifft. Das ist zwar kein eindeutiger Beweis für unsere Hypothese (»unsere Theorie«), wohl aber eine wichtige experimentelle Stütze. Weitere experimentelle Überprüfungsmöglichkeiten sollten auf jeden Fall zumindest im Unterrichtsgespräch erörtert werden. Dazu gehören: (a) V 7, wo klar wird, daß sich die titrierbare »Gesamtsäure« in der Lösung beim Bestrahlen nicht ändert; (b) V 5 und V 6, wo festgestellt wird, daß sich Fumarsäure und Maleinsäure in leicht feststellbaren Eigenschaften stark voneinander unterscheiden (eine Isolierung der reinen Säuren aus dem Gemisch ist aber mit schulischen Mitteln zu zeitaufwendig); (c) Einengung der Lösung aus V 1 bzw. V 2 und DC-Nachweis an Cellulose-beschichteter Alufolie mit einem Fließmittel aus Benzol/Methanol/Eisessig 45 : 8 : 4 [7]).

Damit kann die neue Erkenntnis, daß es photochemisch mit Hilfe von UV-Licht gelingt, *cis-trans*-Umlagerungen zwischen Fumarsäure und Maleinsäure zu bewirken, als ausreichend abgesichert angesehen werden.

- b) Erklärung der photochemischen Isomerisierungen mit dem MO-Modell

Selbst wenn das MO-Modell aus fachsystematischen Gründen schon einige Lektionen vorher am Beispiel des Wasserstoff-Moleküls eingeführt wurde [14], werden die Schüler erst durch V 1 bis V 3 »hautnah« mit Phänomenen konfrontiert, die sie mit dem »alten«

Elektronenpaarabstoßungsmodell nicht mehr erklären können (für die Erklärung des räumlichen Baus vieler Moleküle leistet ja das Elektronenpaarabstoßungsmodell genug!). Zum Verständnis photochemischer Reaktionen benötigt man ein Modell, das für Moleküle quantisierte Energiezustände vorschreibt, ähnlich wie sie den Schülern von den Atomen bekannt sind. Ein solches Modell ist das MO-Modell. Die Vorstellung, daß Licht aus diskreten Energiequanten besteht, ist bekannt. Ein Lichtquant aus dem UV-Bereich mit der Wellenlänge $\lambda = 254 \text{ nm}$ hat eine Energie, die von einem Molekül nur dann in Form von Wärme übernommen werden könnte, wenn das Molekül eine Temperatur von rd. $38\,000 \text{ K}$ (das ist mehr als das 7fache der Temperatur der Sonnenoberfläche) hätte [15]! Bei solchen Temperaturen gibt es aber keine Stoffe, sondern nur Materie in hochionisiertem Plasmazustand. Die Energie eines Lichtquants kann von einem Molekül in Form von elektronischer Energie aufgenommen werden, d. h. bei der Absorption eines Lichtquants »springt« ein Elektron aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand. Die weitaus häufigsten Elektronenübergänge bei der Absorption von Licht erfolgen aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (highest occupied molecular orbital, HOMO) in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO). Beim Fumärsäure-Molekül entspricht das HOMO dem π -MO und das LUMO dem π^* -MO. Die Dauer eines Elektronensprungs ist unvorstellbar kurz: Sie beträgt etwa 10^{-15} s (das Alter des Universums wird auf 10^{16} bis 10^{17} s geschätzt) [15]. Bei einem solchen Übergang bleibt der Spin des »springenden« Elektrons erhalten; der angeregte Zustand wird als Singlett-Zustand bezeichnet (Abb. 10). Auch die »Lebensdauer« des Singlett-Zustandes ist mit rd. 10^{-9} s sehr kurz. Durch Spinumkehr des angeregten Elektrons wird ein metastabiler angeregter Zustand, der Triplett-Zustand T_1 erreicht, dessen Lebensdauer einige Zehnerpotenzen mal größer ist als die des Singlett-Zustandes S_1 (Abb. 10).

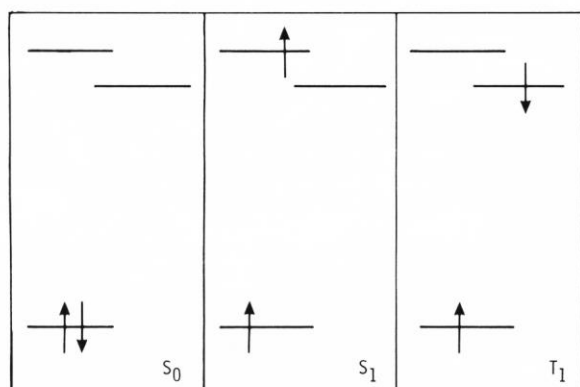


Abb. 10. Grundzustand S_0 , angeregter Singlett-Zustand S_1 und angeregter Triplett-Zustand T_1 .

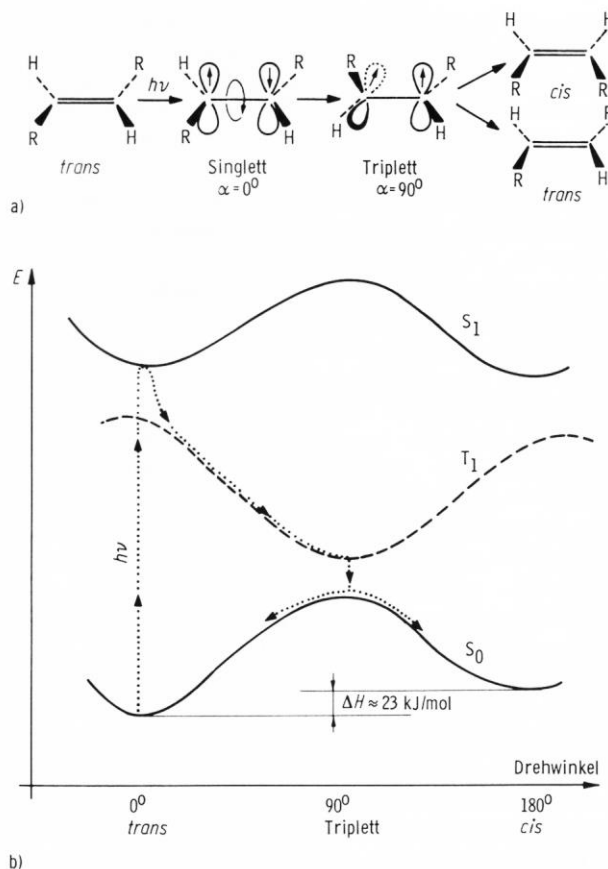


Abb. 11. Reaktionsschritte bei der photochemischen *trans-cis*-Umlagerung (a); Energiegehalt des Systems in den Zuständen S_0 , S_1 und T_1 in Abhängigkeit vom Drehwinkel α (b).

Bei einem Molekül mit einer C=C-Doppelbindung im Grundzustand und im angeregten Singlett-Zustand ist die Form an energieärmsten, bei der die an der Doppelbindung beteiligten Atome und die 4 direkt an sie gebundenen Atome alle in einer Ebene liegen (Abb. 11). Das Energieminimum des angeregten Triplett-Zustandes entspricht dagegen einer Anordnung, bei der die Atome der Doppelbindung und ihre Substituenten in zwei aufeinander senkrecht stehenden Ebenen enthalten sind. In diese verdrehte Form »rutscht« das angeregte Molekül im Triplett-Zustand T_1 . Bei der Rückkehr in den Grundzustand S_0 »fällt« es zunächst auf ein Energiemaximum, das immer noch einer um 90° verdrehten Form entspricht. Im Grundzustand geht das Molekül wieder in die energieärmste, d. h. ebene Konfiguration über. Die vom Lichtquant in einem Schritt aufgenommene Energie wird also in mehreren Schritten in Form von Wärme (an Moleküle aus der Lösung oder an die Reaktorwand) abgegeben. Wie in Abbildung 11 deutlich wird, sind bei der Desaktivierung eines angeregten *trans*-Isomeren das *trans*- und das *cis*-Isomere gleichermaßen zugänglich. Das gleiche gilt für ein angeregtes *cis*-Isomere. Der in Ab-

bildung 11 dargestellte Reaktionsweg erklärt somit alle in V 1 und V 2 beobachteten Phänomene, d. h. die in Schema (1) formulierte reversible Umlagerung und die Tatsache, daß sich bei der Bestrahlung der Lösung eines der beiden Isomeren nach und nach ein photostationäres Gleichgewicht beider Isomeren einstellt.

Das beschriebene Reaktionsmodell führt aber auch zu einer Reihe interessanter Vorhersagen:

- Der im Grundzustand zu überwindende Energieberg (thermische Aktivierungsenergie) dürfte bei der Umlagerung der um 23 kJ/mol energiereicheren Maleinsäure [16] in Fumarsäure nicht so hoch sein wie bei einer *trans-cis*-Umlagerung. Tatsächlich kann Maleinsäure durch Wärmezufuhr in Fumarsäure umgelagert werden (V 8), während es unmöglich ist, Fumarsäure thermisch in Maleinsäure zu überführen. Photochemisch können dagegen alle *trans*-Verbindungen in ihre *cis*-Isomere überführt werden und umgekehrt (sofern es sich um *cis-trans*-Isomerie an Doppelbindungen handelt).
- Da bei einer photochemischen Reaktion die zur Aktivierung nötige Energie in Form von Licht zugeführt und die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion von der Häufigkeit der Übergänge $S_0 \rightarrow S_1$ pro Zeitintervall bestimmt wird (und nicht von der kinetischen Energie der Moleküle!), sollte die Geschwindigkeit einer photochemischen Reaktion nicht temperaturempfindlich sein. Es ist tatsächlich ein Charakteristikum rein photochemischer Reaktionen, daß die RGT-Regel keine Gültigkeit hat und die thermische Aktivierungsenergie annähernd Null ist, d. h. eine Temperaturerhöhung hat keine Beschleunigung der Reaktion zur Folge.
- Wenn bei der Absorption von Lichtquanten durch Moleküle Elektronen auf höhere Energieniveaus gehoben werden und bei einer Molekülart nur bestimmte Energieniveaus erlaubt sind, dann sollten die Moleküle eines Stoffes nur Quanten bestimmter Wellenlängen absorbieren. Auch diese Aussage kann verifiziert werden, z. B. indem man Fumarsäure-Lösung mit sichtbarem Licht bestrahlt. Es bildet sich keine Maleinsäure. In dieser Aussage steckt aber auch der Schlüssel für das ganze Verständnis der Farbigkeit der Stoffe und der Photometrie im Sichtbaren und im UV. Darauf soll hier aber nicht mehr im Detail eingegangen werden.

3.2 Weitere didaktische und methodische Anmerkungen zu den Versuchen

- a) Berechnung der Zusammensetzung der Gleichgewichtsgemische in V 1 und V 2

Annahmen: Sowohl bei der Fumarsäure als auch bei der Maleinsäure findet nur die erste Protolysstufe statt; beide Säuren sind schwache Säuren [17].

Man berechnet aus den Anfangs-pH-Werten pH_0 in V 1 und V 2 die experimentellen Säurekonstanten K_s bei der Meßtemperatur (rd. 7 °C):

für Fumarsäure: $\text{pH}_0 = 2,94$;

$$K_s(\text{FS}) = \frac{(10^{-2,94})^2}{5 \cdot 10^{-3}} = 2,64 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1},$$

für Maleinsäure: $\text{pH}_0 = 2,73$;

$$K_s(\text{MS}) = \frac{(10^{-2,73})^2}{5 \cdot 10^{-3}} = 6,935 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

Für $\text{pH} = 2,77$ beim photostationären Gleichgewicht gilt:

$$10^{-\text{pH}} = \sqrt{K_s(\text{FS}) \cdot (5 \cdot 10^{-3} - c(\text{MS}))} + \sqrt{K_s(\text{MS}) \cdot c(\text{MS})}. \quad (4)$$

Die K_s -Werte und der pH-Wert werden in Gleichung (4) eingesetzt; für deren Auflösung nach $c(\text{MS})$ ist ein zweimaliges Quadrieren nötig. Man erhält: $c_1(\text{MS}) = 4,95 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ oder $c_2(\text{MS}) = 0,553 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Nur der zweite Wert verifiziert die Gleichung (4).

Damit sind die Konzentrationen beim photostationären Gleichgewicht in V 1 und V 2: $c(\text{MS}) = 0,553 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und $c(\text{FS}) = 4,447 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Daraus ergibt sich die Zusammensetzung des in der Lösung enthaltenen Säuregemisches: 11,1% Maleinsäure und 88,9% Fumarsäure.

b) Kinetische Auswertung der Meßdaten aus V 1

Annahmen: Der Beitrag der Fumarsäure zur Leitfähigkeit der Lösung ist während der ersten 15 Minuten konstant; die anfangs gebildete Maleinsäure ist vollständig protolysiert (sehr hohe Verdünnung!).

Nach den Gleichungen der Konduktometrie [17] gilt für die Stromstärke $I(t)$ zum Zeitpunkt t :

$$I(t) = c(\text{FS}) \cdot A_1 \cdot (A/l) \cdot U + c(\text{MS}) \cdot A_2 \cdot (A/l) \cdot U. \quad (5)$$

In Gleichung (5) ist der erste Term eine Konstante (erste Annahme) und die Faktoren aus dem zweiten Term mit Ausnahme von $c(\text{MS})$ zeitunabhängige Parameter (A_2 äquivalente Leitfähigkeit, A/l Zellkonstante, U Spannung). Man bezeichnet den ersten Term aus Gleichung (5) mit I_0 und den konstanten Teil aus dem zweiten Term mit a und erhält:

$$I(t) = I_0 + a \cdot c(\text{MS}) \quad \text{oder} \quad I(t) - I_0 = a \cdot c(\text{MS}). \quad (6)$$

Andererseits kann die Linearität der Stromstärke-Zeit-Kurve, die in V 1 experimentell ermittelt und in Abbildung 5 graphisch dargestellt wurde, mathematisch so formuliert werden:

$$I(t) - I_0 = b \cdot t. \quad (7)$$

Die Konstante b ist der Steigungsfaktor des Geradenabschnitts der unteren Kurve aus Abbildung 5, I_0 ist der Ordinatenabschnitt und hat erkenntlich die gleiche Bedeutung wie in Gleichung (6).

Aus Gleichung (6) und Gleichung (7) folgt:

$$a \cdot c(\text{MS}) = b \cdot t \quad \text{oder} \quad c(\text{MS}) = \frac{b}{a} \cdot t, \quad (8)$$

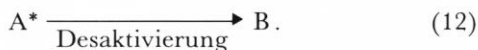
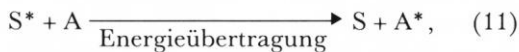
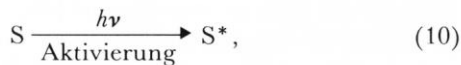
mit anderen Worten, die Konzentration der Maleinsäure ist anfangs (etwa während der ersten 15 Minuten) proportional zur Bestrahlungszeit. Gleichung (8) ist das Integralgesetz einer Kinetik 0. Ordnung. Das entsprechende Differentialgesetz lautet:

$$\frac{dc(\text{MS})}{dt} = \frac{b}{a} \cdot c^0 = \frac{b}{a}. \quad (9)$$

In dem Maße wie sich das System dem photostationären Gleichgewicht nähert, gelten die Annahmen immer weniger. Die Konzentration der Maleinsäure nimmt nicht mehr proportional zur Zeit zu, die Ordnung der Reaktion ändert sich allmählich. Eine kinetische Auswertung der Meßdaten ist auch in diesem Bereich möglich, z. B. durch Erstellung eines Rechenprogramms, mit dem aus den pH-Werten die entsprechenden Maleinsäure-Konzentrationen berechnet und in einer Konzentration-Zeit-Kurve aufgetragen werden. Die qualitativen Aussagen, zu denen man gelangt, gleichen den obigen, für die keine Rechnungen nötig waren. Da es außer den enzymatischen Reaktionen kaum Reaktionen 0. Ordnung gibt, ist V1 für einen Kurs über Reaktionskinetik wertvoll.

c) Photosensibilisation durch Aceton in V3

Aus V3 und Abbildung 6 wird deutlich, daß Aceton die Hinreaktion in (1) stark beschleunigt. Man bezeichnet einen Stoff, der eine photochemische Reaktion beschleunigt, indem er zu einer besseren Ausnutzung der zur Verfügung stehenden Lichtquanten beiträgt und in der Reaktion nicht verbraucht wird, als Photosensibilisator. Es gibt photochemische Reaktionen, die mit einer bestimmten Lichtquelle nur in Gegenwart eines geeigneten Sensibilisators ablaufen. Die Wirkungsweise eines Sensibilisators kann folgendermaßen zusammengefaßt werden:



Die HOMO-LUMO-Übergänge entsprechen bei Aceton-Molekülen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen, die bei einer Wellenlänge um $\lambda = 279 \text{ nm}$ stattfinden. Angeregte

Aceton-Moleküle können durch Stöße die Energie auf Fumarsäure-Moleküle übertragen. Da in V3 Fumarsäure-Moleküle sowohl durch Licht als auch durch angeregte Aceton-Moleküle angeregt werden können, findet die Umlagerung der Fumarsäure rascher statt.

d) Relation Struktur-Eigenschaft bei *cis*- und *trans*-Azobenzol

Die Versuche V9 und V10 können ebenso wie V1 und V2 als Beispiele für *cis-trans*-Isomerisierungen, photostationäre Gleichgewichte (in V1, V2 und V9) und thermodynamische Gleichgewichte (in V10 und den gängigen chemischen Reaktionen aus dem Schulunterricht) dienen. An den Ergebnissen der chromatographischen Trennungen kann man aber auch die Relation zwischen Teilchenstruktur und Stoffeigenschaft sehr gut verdeutlichen. Im *trans*-Azobenzol-Molekül kompensieren sich die Partialmomente gegenseitig, so daß das Molekül insgesamt unpolar ist (Abb. 12). Im *cis*-Azobenzol-Molekül dagegen summieren sich die Partialmomente in der dargestellten Weise; jedes Molekül des *cis*-Azobenzols ist ein Dipol. Die damit verknüpften Stoffeigenschaften sind das stärkere Adsorptionsvermögen von *cis*-Azobenzol an polaren Trägern wie neutralem Aluminiumoxid, seine schlechtere Eluierbarkeit (also auch Löslichkeit) mit unpolaren Lösungsmitteln wie Petrolether und seine höhere Schmelztemperatur. Wenn die Möglichkeit besteht, UV-VIS-Spektren der beiden Isomeren aufzunehmen, so kann man feststellen, daß die Absorptionsbanden beim *cis*-Azobenzol gegenüber den entsprechenden Banden beim *trans*-Azobenzol bei kleineren Wellenlängen zu finden sind. Dies kann durch die Abweichung des *cis*-Isomeren von der ebenen Anordnung der Atome erklärt werden (Abstoßung der beiden orthoständigen Wasserstoff-Atome von den Benzolringen). Dadurch ist die Bindungsdelokalisation nicht so groß wie im ebenen *trans*-Azobenzol-Molekül und die bindenden und antibindenden Molekülorbitale liegen energetisch weiter auseinander.

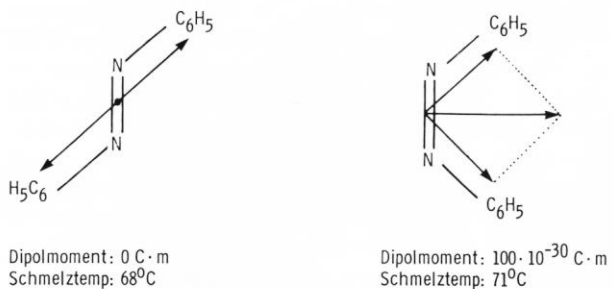


Abb. 12. *trans*-Azobenzol-Moleküle sind unpolar, *cis*-Azobenzol-Moleküle sind elektrische Dipole.

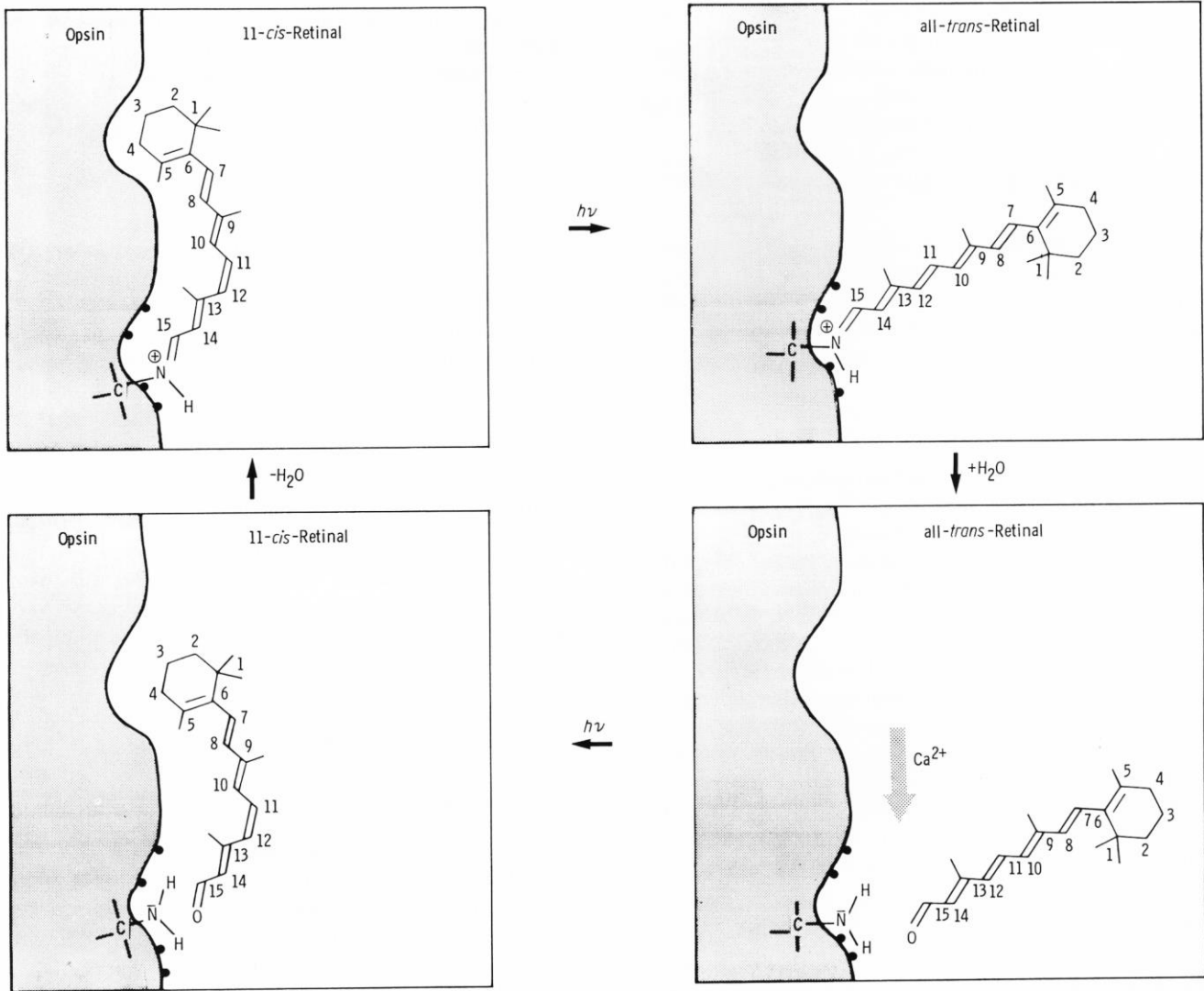


Abb. 13. *cis-trans*-Isomerisierungen beim Sehprozess.

4 Biologische und technische Bedeutung der *cis-trans*-Isomerie

In Abbildung 13 sind die Schritte dargestellt, die den Sehvorgang einleiten. Die Zellen der menschlichen Netzhaut enthalten Rhodopsin (Sehpurpur), ein Kondensationsprodukt zwischen 11-*cis*-Vitamin-A-aldehyd (11-*cis*-Retinal) und einer Lysin-Einheit des Proteins Opsin [18, 19]. Bei Belichtung des Rhodopsins bildet sich *all-trans*-Retinal, das allerdings noch über eine Immonium-Brücke an das Opsin gebunden ist. Im nächsten Schritt wird diese Brücke hydrolytisch gespalten. Das »chemische Make-up an der Oberfläche« des Opsins wird dadurch geändert. Nun können Metall-Ionen an das Opsin gebunden werden (wahrscheinlich an freigelegte SH-Gruppen), und es

kommt zur Änderung des elektrischen Potentials. Darin besteht der eigentliche Schreiz. Das abgespaltene *all-trans*-Retinal isomerisiert photosensibilisiert (Isomerase) wieder zu 11-*cis*-Retinal, das sich erneut an das Opsin bindet. Das photostationäre Gleichgewicht enthält rd. 25% 11-*cis*-Retinal, 25% weitere *cis*-Isomere und 50% *all-trans*-Retinal [18].

Natürliche Produkte enthalten *cis*- und *trans*-Isomere in wohldefinierten Verhältnissen. So z. B. enthalten Pilze und Moos Fumarsäure, aber keine Maleinsäure. Maleinsäure wurde noch aus keinem Naturprodukt isoliert [16]. In Fetten und Ölen kommt ausschließlich das *cis*-Isomere der 9-Octadecensäure (Ölsäure) vor; das *trans*-Isomere ist nicht vertreten [16]. Es gibt aber auch Beispiele, wo sowohl das *cis*- als auch das *trans*-Isomere in der Natur vertreten sind.

trans-Phenylacrylsäure (Zimtsäure) ist im Zimtöl enthalten, *cis*-Phenylacrylsäure (Allozimtsäure) in den Blättern der Coca-Pflanze. Der Naturkautschuk besteht aus *cis*-1,4-Polyisopren, die unelastische Gutta-percha aus *trans*-1,4-Polyisopren [16].

Heute kann man mit Hilfe von Ziegler-Natta-Katalysatoren Isopren so polymerisieren, daß das Produkt dem Naturkautschuk sehr ähnlich ist [20]. Man weiß auch, daß die elektrophile Addition an die C=C-Doppelbindung als anti-Addition abläuft und man infolgedessen aus *cis*-Isomeren racemische Gemische aus Enantiomeren erzeugen kann, während die *trans*-Isomere zu meso-Verbindungen führen [21]. Durch Copolymerisation von Styrol und anderen vinylischen Monomeren mit Fumarsäureestern und Maleinsäureestern können maßgeschneiderte Polymere mit vorprogrammierten Eigenschaften hergestellt werden. Bei der industriellen Synthese von Vitamin-A fällt ein Isomerenmisch an, das relativ viel vom physiologische schwach wirksamen 11-*cis*-Isomer enthält. Man suchte nach einer Methode, nach der daraus hochwirksames all-*trans*-Vitamin-A zugänglich ist. Die Umlagerung ist thermisch möglich. Viel eleganter und schonender für das Produkt ist aber die erst seit wenigen Jahren bei BASF praktizierte Photoisomerisierung des Vitamin-A-Acetats mit sichtbarem Licht in Gegenwart eines Photosensibilisators bei niedrigen Temperaturen [22, 23].

5 Schlußwort

Wir sprechen heute bereits in der Mittelstufe wie selbstverständlich von »der räumlichen Anordnung der Atome in Molekülen«. Bis vor gut 100 Jahren wurde (erfolgreich!) Chemie betrieben, ohne daß man sich darum kümmerte. A. BUTLEROV war der erste, der um 1861 den Gedanken von der »räumlichen Stellung der Atome, falls diese wirklich existieren« äußerte [24]. Noch etliche Jahre später machte der renommierte deutsche Chemiker H. KOLBE ganz deutlich, was er von Stereochemie hielt, indem er über den Holländer VAN' T HOFF, einen der ersten, die BUTLEROVS Gedanken weiter entwickelten, schrieb: »Er (VAN' T HOFF) hat keinerlei Geschmack für die exakte chemische Forschung . . .«. Die Stereochemie setzte sich erst gegen Ende des 19. Jahrhunderts durch. Dieser historische Rückblick zeigt einmal mehr, mit welchem Tempo die Schüler in die heute als gültig anerkannten Paradigmen eingeführt werden. Der Fachdidaktik kommt die Aufgabe zu, diese Paradigmen für den Schüler das Ergebnis »gesunden Nachdenkens« über beobachtete Phänomene werden zu lassen.

Literatur

[1] J. DALTON: Ein neues System des chemischen Theiles der Naturwissenschaft – aus dem Englischen übersetzt von FRIEDRICH WOLFF, der Weltweisheit Doctor und Professor am Joachimsthalschen Gymnasium. – Berlin: J. E. Hitzig 1812.

- [2] T. S. KUHN: Die Struktur wissenschaftlicher Revolutionen. – Frankfurt/M.: Suhrkamp 1979.
- [3] E. BAUMBACH: Photochemische Chlorierung von verflüssigtem Butan. – Praxis der Naturwissenschaften (Chemie) **33** (1984) 182.
- [4] D. POTRAWA – A. SCHLEIP: Die Chemilumineszenz von Oxalestern. – MNU **36** (1983) 284 und B. DOMKE: Chemilumineszenz im Chemieunterricht? – Eine Anregung für den Oberstufenunterricht. – MNU **38** (1985) 92.
- [5] E. FRANK – G. SEXTL – W. WEIGAND: Singulett-Sauerstoff. – Praxis der Naturwissenschaften (Chemie) **32** (1983) 71.
- [6] M. TAUSCH: UV-Tauchlampenreaktor für Schulversuche. – Bremen: Jürgens & Co. 1983.
- [7] H. DAECKE: Isomerie. – Frankfurt/M., Berlin, München: Diesterweg, Salle, Sauerländer 1976.
- [8] M. TAUSCH: Strukturaufklärung in der organischen Chemie – Ermittlung der Strukturformeln von Maleinsäure und Fumarsäure. – Praxis der Naturwissenschaften (Chemie) **32** (1983) 44.
- [9] BEILSTEINS Handbuch der organischen Chemie, Bd. 2/3. S. 2199–2204. – Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1976.
- [10] A. SCHÖNBERG: Präparative organische Chemie. – Berlin: Springer 1958.
- [11] DMS UV-Atlas organischer Verbindungen. Bd. 3, Bd. 5. – London: Butterworths, Weinheim: Verlag Chemie 1967 und 1971.
- [12] M. TAUSCH: Chemische Solarenergiespeicherung in Valenzisomeren. – Praxis der Naturwissenschaften (Chemie) **32** (1983) 79.
- [13] H.-D. SCHARF – J. FLEISCHHAUER – H. LEISMANN – I. RESSLER – W. SCHLEKER – R. WEITZ: Kriterium für Wirkungsgrad, Stabilität und Kapazität abiotischer photochemischer Solarenergiespeicher. – Angew. Chem. **91** (1979) 696.
- [14] M. TAUSCH: Bindung und Struktur. – Paderborn: Schöningh 1981.
- [15] N. J. TURRO: Modern Molecular Photochemistry. – Menlo Park, California: The Benjamin/Cummings Publishing Co. Inc. 1978.
- [16] C. D. NENITZESCU: Chimie Organica. – Bukarest: Editura didactica si pedagogica 1966.
- [17] J. EGGERT – L. HOCK – G.-M. SCHWAB: Lehrbuch der physikalischen Chemie. – Stuttgart: Hirzel 1968.
- [18] Autorenkollektiv: Einführung in die Photochemie. – Berlin: VEB Dtsch. Vlg. d. Wissenschaften 1976.
- [19] K. RISCH – H. SEITZ: Organische Chemie. – Hannover: Schroedel 1981.
- [20] E. CEASESCU: Polimerizarea stereospecifica a izoprenului – Bukarest: Editura Academiei 1979.
- [21] J. B. HENDRICKSON – D. J. CRAM – G. S. HAMMOND: Organic Chemistry. – McGraw-Hill Inc. 1970.
- [22] M. FISCHER: Photochemische Synthesen in technischem Maßstab. – Angew. Chem. **90** (1978) 17.
- [23] E. HENKES: Photochemische Verfahren in der Technik. – Umschau **85** (1985) 92.
- [24] M. PETROVANU – M. HERSCOVICI: Istoria chimiei – Bukarest: Editura didactica si pedagogica 1967.