

Funktionelle Farbstoffe

A. Banerji und M. W. Tausch

Die Welt um uns herum ist bunt, denn sie ist erfüllt von Farbstoffen. Doch nur wenige von ihnen bedienen neben einer optischen oder ästhetischen Funktion auch eine intelligente Funktion. Dieser Beitrag thematisiert eben solche Farbstoffe und liefert dazu eine Übersicht didaktischer Veröffentlichungen sowie zwei neue Experimente.

1. Funktionelle Farbstoffe – eine Extraklasse

Man färbt Textilien, Lebensmittel, Kosmetika, Fahrzeugteile, Designergegenstände, Baumaterialien etc. in erster Linie, um sie dem Auge gefälliger zu machen. Künstler nutzen die Farbgebung zur Mitteilung von Gefühlen, Stimmungen und Botschaften.

Wenngleich die Farben in all diesen Fällen durchaus eine Funktion haben, sind die dabei eingesetzten farbgebenden Stoffe nach der chemischen Terminologie in aller Regel nicht der Klasse der funktionellen Farbstoffe zuzuordnen. Was sind **funktionelle Farbstoffe**?

Es handelt sich um eine Extraklasse von farbigen Substanzen, denen gemein ist, dass sie in einem Prozess, an dem Licht beteiligt ist, eine Schlüsselrolle spielen und dadurch zu

- Fluoreszenz- oder Phosphoreszenz-emittern für diverse Anwendungen (z. B. OLEDs),
 - Photosensibilisatoren oder Photokatalysatoren für nachhaltige Chemie,
 - photovoltaischen Energiewandlern für Solarzellen oder
 - molekularen Schaltern für intelligente Materialien
- werden.

Während Moleküle herkömmlicher Farbstoffe und Pigmente die Energie der absorbierten Lichtquanten zu Wärme entwerten (die angeregten Moleküle deaktivieren aus dem elektronisch angeregten Zustand in den Grundzustand durch Schwingungsrelaxation), können die Moleküle funktioneller Farbstoffe die Anregungsenergie auf unterschiedliche Weise nutzen. Das elektronisch angeregte Molekül eines funktionellen Farbstoffs kann einen Energietransfer, einen Elektronentransfer, eine Lichtemission, eine chemische Reaktion (z. B. Isomerisierung) oder einen photovoltaischen Effekt auslösen.

Für den Chemieunterricht sind funktionelle Farbstoffe innovative Inhalte und daher kaum im Pflichtrepertoire der



Abb. 1: Lumineszenz ist der Oberbegriff für die kalte Lichtemission. Dabei werden Lichtquanten aus elektronisch angeregten Teilchen oder Teilchenverbänden (z. B. Molekülen oder Festkörpern), die sich im elektronisch angeregten Zustand befinden, ausgesendet. Beispiele von Lumineszenz: Fluoreszenz, Phosphoreszenz, Chemilumineszenz, Elektrolumineszenz, Biolumineszenz, Thermolumineszenz [1], [13]



Abb. 2: Fluoreszenz und Phosphoreszenz einer Probe aus H-Säure (4-Amino-5-hydroxy-2,7-naphthalindisulfon-säure-mononatriumsalz) in einer Feststoffmatrix: Die bei der (blauen) Fluoreszenz emittierten Lichtquanten sind energiereicher als die bei der (gelben) Phosphoreszenz emittierten. Dieser Farbunterschied zeigt augenfällig die Energieunterschiede bei der Fluoreszenz (Desaktivierung von S_1 nach S_0) und bei der Phosphoreszenz (Desaktivierung von T_1 nach S_0). [1], [13]

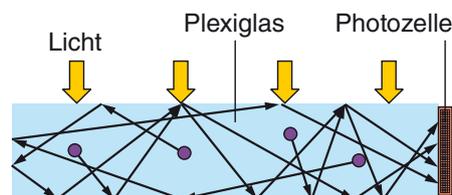


Abb. 3: Fluoreszenzkollektor aus Plexiglas und einem funktionellen Farbstoff: Eintreffendes Licht regt die Moleküle des Fluoreszenzfarbstoffs an. Die emittierten Quanten werden an den Kanten des Bauelements total reflektiert, d. h. sie werden immer wieder ins Innere des Kollektors zurückgeworfen. Erst wenn sie an einer Kante mit bestimmter geometrischer Formgebung auftreten, können sie aus dem Bauteil austreten und beispielsweise von einer Photozelle genutzt werden. [9], [13]



Abb. 4: Anorganische Leuchtstoffe [blau: $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}(\text{Eu}^{2+})$, grün: $\text{BaMgAl}_{11}\text{O}_{19}(\text{Tb}^{3+})$, rot: $\text{Y}_{10}\text{O}_3(\text{Eu}^{3+})$ – die in Klammern angegebenen Lanthanoid-Ionen sind nur in Spuren enthalten] finden Verwendung in Leuchtstoffröhren und Energiesparlampen. Durch passende Dosierung lässt sich das Emissionsspektrum der Lampe beliebig einstellen. [13]

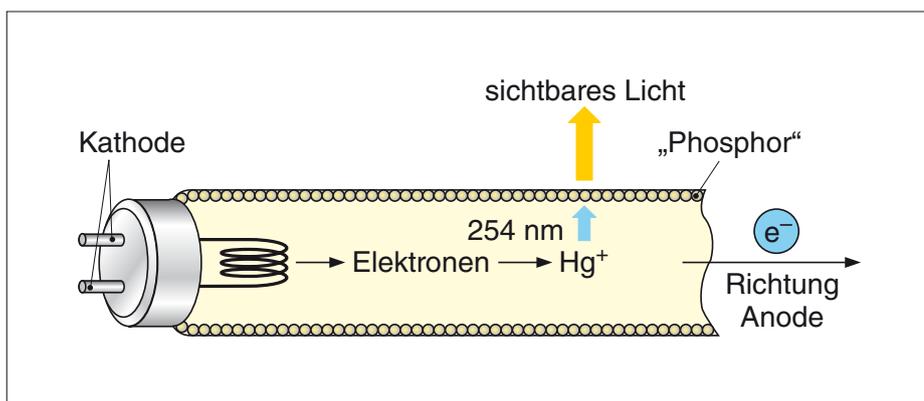


Abb. 5: Leuchtstoffröhre im Querschnitt: Die Innenwand ist mit einem Gemisch aus anorganischen Leuchtstoffen (unzutreffend als „Phosphor“ bezeichnet) beschichtet. Im Inneren der Lampe wird im Betrieb eine geringe Menge Quecksilber verdampft. Die Quecksilber-Atome werden im Spannungsfeld durch Elektronenstöße angeregt und übertragen ihre Anregungsenergie (UV-Energiequanten mit $\lambda = 254 \text{ nm}$) an die Leuchtstoff-Teilchen von der Innenwand. Diese desaktivieren unter Emission von „blauen“, „grünen“ und „roten“ Photonen, die sich zu weißem Licht addieren. [13]

Lehrpläne zu finden. Sie sollten aber dennoch mehr als es derzeit der Fall ist in den Lehrstoff der gymnasialen Oberstufe eingebunden werden, um einerseits motivierende Highlights aus der modernen Forschung und Technik zu aktivieren und andererseits das Verständnis obligatorischer Konzepte und Modelle des Chemieunterrichts (Relation Stoffeigenschaft-Teilchenstruktur, Gleichgewichte, Energetik, Donator-Akzeptor-Konzept, Atom- und Molekülmodelle) zu schärfen und zu vertiefen.

2. Funktionelle Farbstoffe in der PdN-ChiS und in Schulbüchern

In der folgenden Übersicht werden bereits publizierte Beispiele von funktionellen Farbstoffen, zu denen Experimente, Unterrichtsmaterialien und Vorschläge zur Einbindung in Lehrgänge entwickelt wurden, in Stichworten dargestellt. Details sind in der zitierten Literatur zu finden.

Die Beispiele aus Abbildung 1 bis Abbildung 6 stellen einige Facetten und Experimente des Themenfeldes Licht und Farbigekeit dar. Dabei liegt der Fokus auf der Erzeugung von Farbe durch *Lichtemission*, die als Ergänzung zur Farbigekeit durch *Lichtabsorption* zu betrachten und zu behandeln ist [1–4]. Farbigekeit durch Lichtemission ist ein phänomenologischer Grundpfeiler des Konzepts vom Grundzustand und angeregten Zustand [10, 14] und knüpft unmittelbar an die Lebenswelt der Schülerinnen und Schüler an. Beispiele dafür sind Leuchtfarben, mit denen modische Textilien, Ausweise, Geldscheine etc. ausgestattet sind und Farben bei modernen Farbbildschirmen und Handydisplays. Vorschläge zur curricularen Einbindung dieser Inhalte kön-

nen dem Lehrwerk *Chemie 2000+* [13] entnommen werden.

Die in den Abbildungen 7 bis 9 dargestellten Inhalte können als Ergänzung, Vertiefung und Anwendung obligatorischer Inhalte und Konzepte im Unterricht oder in Seminar-, Facharbeiten und Jugendforscht-Projekten thematisiert werden. Die angegebene Literatur bietet dazu experimentelle Details und theoretische Hintergründe.

3. Neue Experimente mit funktionellen Farbstoffen

3.1 Flexi-OLED selbstgemacht

In [14] berichteten wir bereits von einer Eigenbau-OLED (organischen Leuchtdiode), die mithilfe von einfachen Materialien im Schulversuch hergestellt werden kann. Somit steht für die curriculare Einbindung des Themas Elektrolumineszenz ein handhabbares und didaktisch prägnantes Schalexperiment zur Verfügung. Um den innovativen Charakter der organischen Leuchtdioden zu unterstreichen und ihre Vorteile als Flächenleuchtmittel gegenüber den punktuell leuchtenden anorganischen LEDs aufzuzeigen, wurde zusätzlich eine flexible Variante der Eigenbau-OLED entwickelt.

Versuch 1: Ausgangspunkt für die Flexi-OLED war die in Abbildung 10 schematisch dargestellte Eigenbau-OLED, deren starre Komponenten durch flexible Materialien ersetzt wurden.

a) In der Flexi-OLED kommt anstelle des ITO-Glases eine ITO beschichtete PET-Folie zum Einsatz und anstelle des Objektträgers dient ein weiterer Streifen Klebeband zum Abschluss der Unterseite. Die so erhaltene flexible

Variante weist jedoch eine deutlich schwächere Elektrolumineszenz auf als ihr starrer Vorreiter. Grund hierfür ist der vielfach höhere Widerstand der ITO-Folie ($R > 100 \Omega$) gegenüber dem ITO-Glas ($R \approx 30 \Omega$) und die damit verbundene verminderte Lochinjektion beim Betrieb der OLED. Erst bei Spannungen von über 20 V erkennt man bei der flexiblen OLED eine schwache Elektrolumineszenz.

b) Um die Betriebsspannung weiterhin niedrig zu halten, ist es daher nötig, eine zusätzliche Schicht einzuführen (Abb. 11). Die Lochinjektionsschicht – auch hole injection layer (HIL) – wird zwischen der Emissionsschicht und der ITO-Folie aufgetragen und besteht aus Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate; Abb. 12). Die Auftragung erfolgt aus einer wässrigen 2-Propanollösung über Spincoating. Zusätzlich zur verbesserten Leitfähigkeit führt die HIL vor allem zu einer erhöhten Lochinjektionsrate, da sie die energetische Lücke zwischen dem Fermi-Niveau des Halbleiters ITO und den höchsten besetzten Energiestufen der Emittermoleküle überbrückt. Man erhält so eine flexible OLED, die bei 12 V eine vergleichbar gute Lumineszenz aufweist wie ihr starrer Bruder (Abb. 13).

3.2 „Ein Fall für zwei“

Der folgende Versuch wird in die Kategorie „Ein Fall für zwei“ eingeordnet, weil es darin um das Zusammenwirken der beiden funktionellen Farbstoffe Chlorophyll (stellvertretend für die Chlorophylle) und β -Carotin (stellvertretend für die Carotinoide) geht. Die beiden Akteure Chlo-

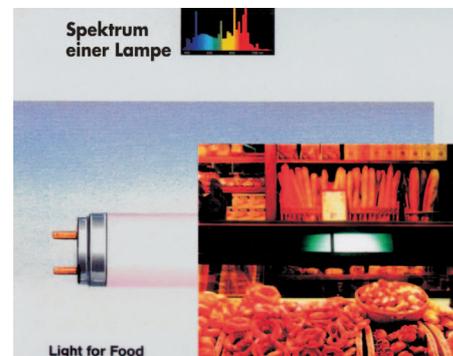


Abb. 6: Lebensmittel im „richtigen Licht“ erscheinen zu lassen ist möglich: Da das Spektrum einer Leuchtstoffröhre sich nach Wunsch einstellen lässt (Abb. 4), wird mittlerweile in vielen Bereichen optische Kosmetik betrieben. So erscheint beispielsweise Fleisch unter rötlichem Licht saftiger und Gemüse unter grünlichem Licht frischer und gesünder. [13]

rophyll und β -Carotin kooperieren bei der Lösung des „Falles Photosynthese“, wobei sich ihre Aufgaben ergänzen. Bei wenig Licht wirkt β -Carotin bekanntlich als Photosensibilisator (akzessorisches Pigment), weil β -Carotin-Moleküle auch Lichtquanten aus dem blau-grünen Be-

reich des sichtbaren Spektrums absorbieren und die aufgenommene Energie an Chlorophyll-Moleküle übertragen. Bei viel Licht ist β -Carotin der Lichtschutz für Chlorophyll im Blatt [5]. Der hier erstmalig beschriebene Versuch mit grünem Kürbiskernöl aus dem Supermarkt eignet

sich, um auf einfache Weise und mit minimalem Aufwand zu demonstrieren, dass β -Carotin im Gegensatz zu Chlorophyll nicht fluoresziert, die Fluoreszenz von Chlorophyll sogar löscht, dieses aber bei starker Lichteinwirkung in Gegenwart von (Luft)Sauerstoff vor dem Abbau schützt.

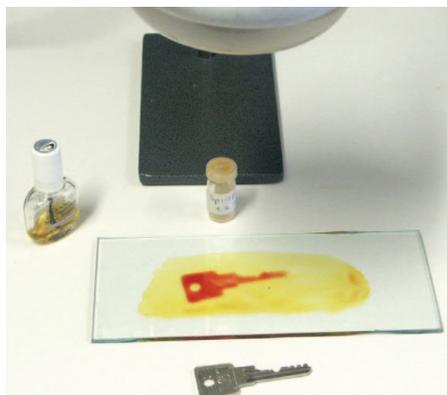
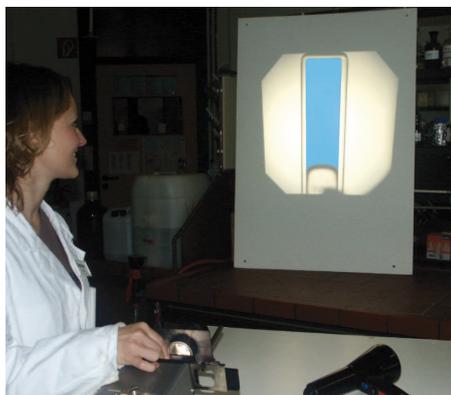


Abb. 7: Photochrome Farbstoffe ändern ihre Farbe reversibel bei der Bestrahlung mit Licht und bei Dunkelheit oder bei Bestrahlung mit Licht verschiedener Wellenlängen. In der Regel handelt es sich dabei um Isomerisierungsreaktionen zwischen zwei organischen Verbindungen. Ein leicht verfügbares (z. B. über [15] – Chemikalien für unsere Partnerschulen) und für Schulversuche geeignetes Isomerenpaar ist das System Spiropyran-Merocyanin mit der Molekülformel $C_{19}H_{18}O_3N_2$ (vgl. Strukturformeln in [13]). Das energieärmere, in Toluol farblose Spiropyran kann durch blaues oder violettes Licht photochemisch in das blaue Merocyanin überführt werden (Foto links). Bereits bei Raumtemperatur setzt die thermische Rückisomerisierung zum Spiropyran ein. In einer polaren Polymermatrix kann die Farbe dieses photochromen Systems ebenfalls mit Licht und bei Dunkelheit geschaltet werden, diesmal jedoch zwischen den Farben dunkelrot und gelb (Foto rechts). So lassen sich Kopien von Gegenständen herstellen.

Das Spiropyran-Molekül verhält sich wie ein molekularer Schalter, der sich mit einem Lichtquant geeigneter Wellenlänge (z. B. $\lambda = 450$ nm) in das isomere Merocyanin-Molekül schalten lässt. Funktionelle Farbstoffe dieser Art finden Anwendung bei der Herstellung von reversiblen optischen Datenspeichern und der Herstellung von „intelligenten Materialien“.

Am Beispiel Spiropyran-Merocyanin können im Chemieunterricht die Relation: Molekülstruktur – Farbe, die Unterschiede: chemisches Gleichgewicht – photostationäres Gleichgewicht sowie thermische Reaktion – photochemische Reaktion didaktisch prägnant und wissenschaftlich konsistent erschlossen werden. [2, 13]

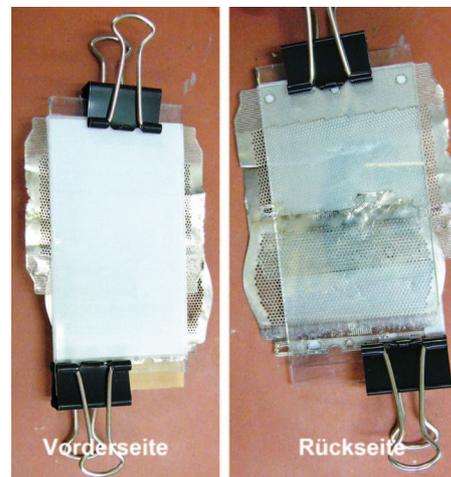


Abb. 8: Photovoltaisch aktive Materialien wie Silicium und Titandioxid werden zur Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie verwendet. Während die in der Praxis verbreiteten (und tatsächlich auch wirksameren) Siliciumsolarzellen für die Erschließung der Elementarprozesse bei der Umwandlung von Licht in elektrischen Strom didaktisch ungeeignet sind, können diese mithilfe verschiedener photogalvanischer und photoelektrochemischer Zellen auf der Basis von Titandioxid in Schulexperimenten erschlossen werden. Neben der im Bild dargestellten „Kompaktzelle“, einer Variante der „0-Topf-Zelle“, gibt es auch eine „1-Topf-Zelle“ und eine „2-Topf-Zelle“, mit denen anknüpfend an das Daniell-Element schrittweise die Grundbegriffe, Phänomene und Parameter bei der Photovoltaik erschlossen werden können. [6–8, 13]

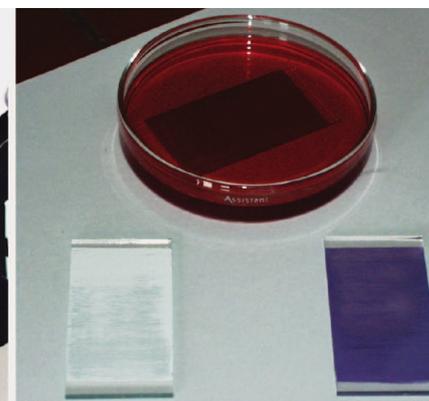


Abb. 9: Titandioxid kommt neben der verbreiteten Rutil-Modifikation auch in der für photochemische Zwecke interessanten Anatas-Modifikation vor. Nanopartikel aus Anatas sind n-Halbleiter und können Reaktionen wie z. B. die Oxidation von Organochlorverbindungen photochemisch katalysieren. Bei ausreichender Sauerstoffzufuhr wird im abgebildeten Solarreaktor (Eigenbau aus einer mit Aluminiumfolie ausgeklebten Satellitenschüssel) eine mit Chlorwasserstoffen kontaminierte Wasserprobe gereinigt, indem die Chlorverbindungen vollständig zu Kohlenstoffdioxid und Chlorwasserstoff abgebaut werden. Das mittlere Foto zeigt einen einfacheren Versuchsaufbau, mit dem eine farbige Modellsubstanz (Methylenblau) photokatalytisch mit Titandioxid abgebaut werden kann. Da Titandioxid nur den violetten Teil des sichtbaren Spektrums absorbiert, kann es mithilfe bestimmter Farbstoffe, z. B. Anthocyane aus Himbeeren, für einen größeren Teil des sichtbaren Lichtspektrums sensibilisiert werden (Foto rechts). Man erhält auf diese Weise eine Kombination aus einem photoaktiven Feststoff und einem Farbstoff, dessen Moleküle zu „Lichtantennen“ funktionalisiert wurden. Solche Kombinationen finden Anwendung bei den photovoltaischen Farbstoffzellen (Grätzel-Zellen). [11–13]

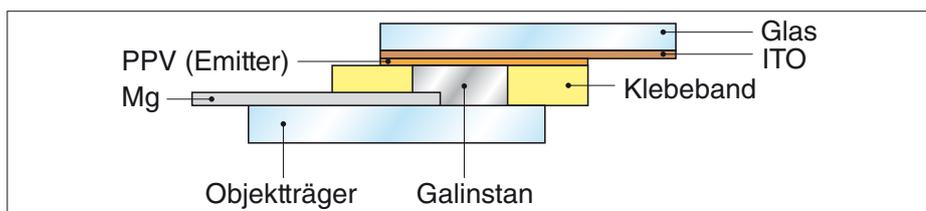


Abb. 10: Starre OLED

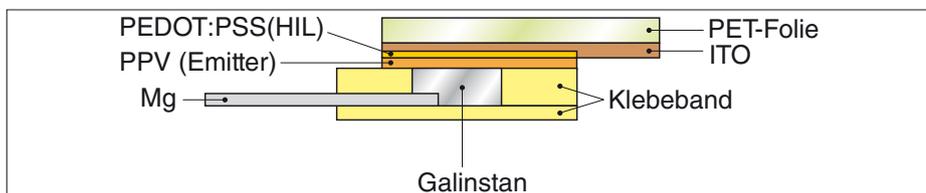


Abb. 11: Flexi-OLED

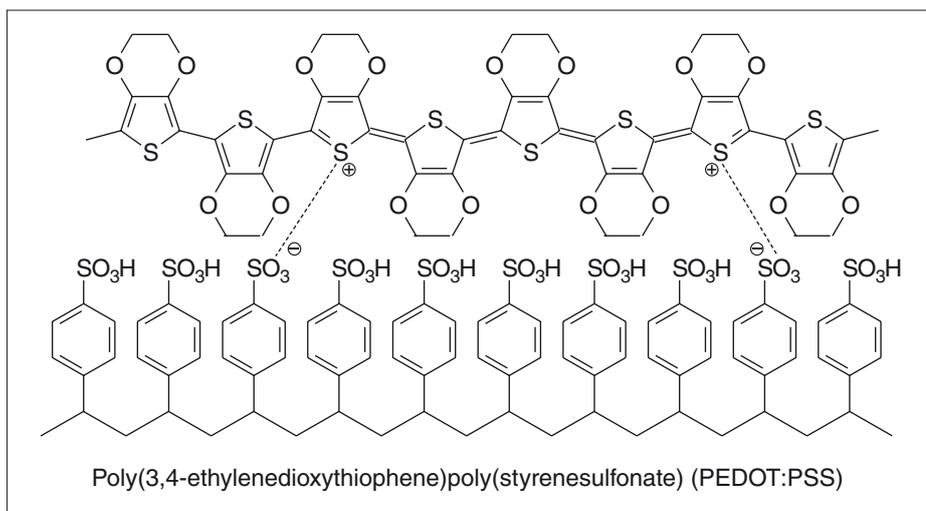


Abb. 12: Struktur von PEDOT:PSS [16]

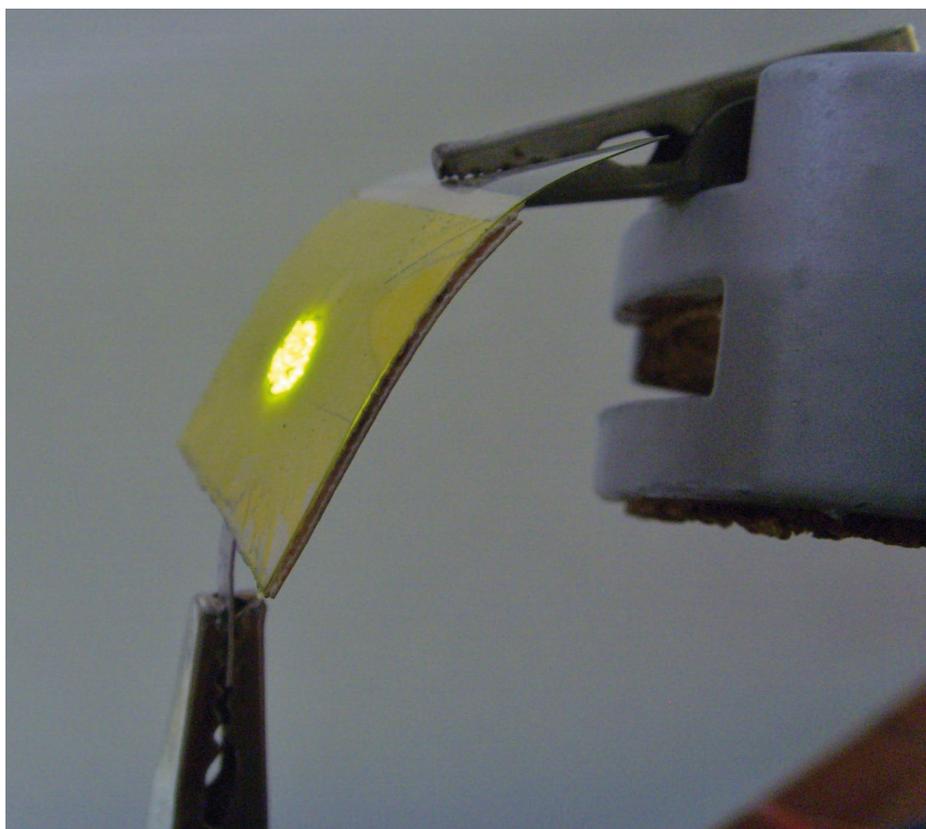


Abb. 13: Flexi-OLED in Betrieb

Versuch 2:

a) 2 mL grünes Kürbiskernöl (verschiedene Ölsorten aus der Steiermark eignen sich am besten) werden mit 2 mL Aceton (F, leicht entzündlich) verdünnt und gut durchmischt. Mit dieser Lösung wird mithilfe einer Pipette ein rundes Filterpapier getränkt. Es wird an der Luft geschwenkt, um die Verdunstung des Acetons zu beschleunigen und anschließend mit Laborpapier abgetupft, um das überschüssige Öl abzusaugen. Das bei Tageslicht grün erscheinende Filterpapier wird im Dunkeln ins Licht einer UV-Laborhandlampe ($\lambda = 366 \text{ nm}$) gehalten. Es ist ganzflächig die bekannte rote Fluoreszenz des Chlorophylls zu beobachten.

b) Wenige Kristalle β -Carotin werden in 0,5 mL Aceton so gelöst, dass eine gesättigte Lösung entsteht. Mit einer Glaskapillare wird ein Fleck mit dieser

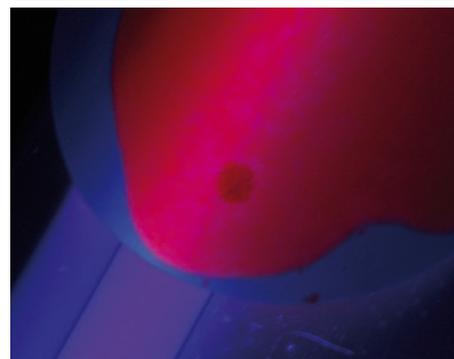
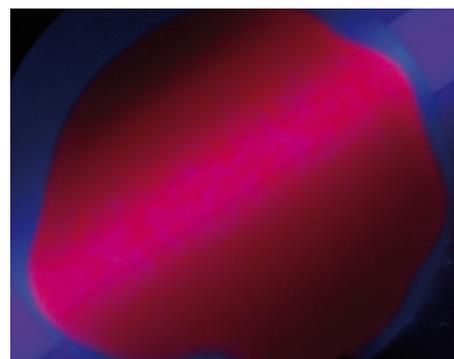


Abb. 14: Beobachtungen bei Versuch 2: Fluoreszenz von Chlorophyll (oben), Fluoreszenztlöschung durch β -Carotin (Mitte) und Photoprotektion des Chlorophyll-Abbaus durch β -Carotin (unten)

Lösung auf das mit Kürbiskernöl getränkte Filterpapier aus a) aufgetragen. Der gelb-orange Fleck erzeugt im UV-Licht eine starke Abschwächung der roten Fluoreszenz des Chlorophylls.

- c) Eine Zone rund um den in b) erzeugten β -Carotinfleck wird 2 min lang in den Strahlengang eines Diaprojektors mit einer 200-Watt-Halogenlampe gehalten und anschließend wird erneut die Fluoreszenz des gesamten Filterpapiers untersucht. Die mit der Halogenlampe bestrahlte Fläche erscheint bereits bei Tageslicht stark ausgebleicht und fluoresziert im UV-Licht nicht mehr. Allerdings ist dort, wo der β -Carotinfleck war, noch eine schwache rote Fluoreszenz zu beobachten (Abb. 14).

Auswertung: Die zur fachlichen und didaktischen Auswertung dieses Versuchs notwendigen Grundlagen und Unterrichtsmaterialien sind unter den Stichworten „ β -Carotin – ein Biochrom mit multiplen Funktionen“ in [5] und in diversen Länderausgaben von *Chemie 2000+* [13] zu finden. Ein ausführliches Video zum Versuch und eine mehrteilige, interaktive Flash-Animation mit Modellen und Energiediagrammen stehen online unter [15] zur Verfügung. ■

Dank

Wir danken der Firma Merck-AG für die Bereitstellung des Emitterfarbstoffes Superyellow® und der Firma Geratherm für die Bereitstellung von Galinstan®. Dem Fonds der chemischen Industrie FCI danken wir für die Förderung der curricularen Innovationsforschung an der Bergischen Universität Wuppertal.

Literatur

- [1] M. W. Tausch, D. Paterkiewicz, Phosphoreszenz und Fluoreszenz. *PdN-ChiS* 37 (1), 14 (1988)
 [2] M. W. Tausch, H. Brandl, Lichtbeteiligung bei chemischen Reaktionen. *MNU* 50 (4), 206 (1997)
 [3] M. W. Tausch, A. Grolmuss, B. Piwek, Echtfarbenemissionsspektren EFES – Ein Beitrag zum Verständnis von Licht und Farbe. *PdN-ChiS* 47 (2), 10 (1998)
 [4] M. W. Tausch, A. Grolmuss, M. Woock, Vom Lichtquant zum Sehreiz. *PdN-PhiS* 47 (5), 26 (1998)
 [5] M. W. Tausch, A. Schmidt, β -Carotin – ein Multitalent. *Chemkon* 6 (3), 135 (1999)
 [6] M. W. Tausch, C. Bohrmann, Hypermedia-Baustein: Photoelektrochemische Zelle. *PdN-ChiS* 50 (7), 37 (2001)
 [7] M. W. Tausch, C. Bohrmann, Vom galvanischen Element zur Solarzelle – Lichtgetriebene elektrochemische Prozesse im Chemieunterricht. *NiU-Ch* 66 (12), 12 (2001)

[8] M. W. Tausch, C. Bohrmann, Photogalvanic Cells for Classroom Investigations – A Contribution for Ongoing Curriculum Modernization. *Journal of Chemical Education* 80, 1471 (2003)

[9] M. W. Tausch, F. Gärtner, Fluoreszenzkollektoren. *PdN-ChiS* 53 (3), 20 (2004)

[10] C. Bohrmann-Linde, M. W. Tausch, Von der Elektrolyse zur Leuchtdiode – Elektrolumineszenz im Chemieunterricht. *PdN-ChiS* 53 (3), 12 (2004)

[11] M. W. Tausch, Titandioxid – Weißpigment und Photokatalysator. *PdN-ChiS* 54 (3), 1 (2005)

[12] M. W. Tausch, M. Seesing, Redoxreaktionen an Nano-Titandioxid – Reaktionsmöglichkeiten eines modernen Photokatalysators. *PdN-ChiS* 53 (3), 16 (2005)

[13] M. W. Tausch, M. v. Wachtendonk (Hrsg.) *Chemie 2000+, Ausgaben für verschiedene Bundesländer*. C. C. Buchner, Bamberg 2007 – 2010

[14] A. Banerji, M. W. Tausch, Elektrolumineszenz in organischen Leuchtdioden. *PdN-ChiS* 59 (4), 42 (2010)

[15] <http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de> > Flash-Animationen > Ein Fall für Zwei

Anschrift der Verfasser

Amitabh Banerji und Prof. Dr. Michael W. Tausch, Bergische Universität Wuppertal, FB C – L13.01/04, Gaußstr. 20, 42119-Wuppertal, E-Mail: a.banerji@uni-wuppertal.de und mtausch@uni-wuppertal.de