

Photo-Blue-Bottle

Modellversuche zur Photosynthese und zur Atmung

M. Tausch

Einführung

Es ist bemerkenswert, daß sich die Biosphäre unseres Planeten in einer Weise mit dem Kosmos arrangiert hat, die eine Verzögerung der solaren Energiedissipation zur Folge hat. Die von der Sonne eintreffende Strahlung wird nicht steril in minderwertige Wärme umgewandelt, ein Teil davon wird zur Synthese von Biomasse (ca. $2 \cdot 10^{11}$ t/a) verwendet. Allerdings ist diese Biomasse ein zeitlich begrenzter Energiespeicher, denn früher oder später wird sie exergonisch, energieentwertend abgebaut, sei es durch die Atmung sei es durch andere oxidative Prozesse. Die beiden wichtigsten biochemischen Reaktionen, die Photosynthese und die Atmung, sind im Detail kompliziert und der experimentellen Nachahmung im Labor nur schwer bzw. noch gar nicht zugänglich. In den drei Schul-Naturwissenschaften werden die stofflichen und energetischen Aspekte dieser Reaktionen zwar angesprochen, aber das Versuchsrepertoire dazu ist dürftig.

Es ist bisher noch keine Versuchsreihe für den Schulunterricht beschrieben worden, bei der es gelingt, mit ein- und demselben System wiederholt eine endergonische, durch Licht angetriebene Reduktion (entsprechend der Photosynthese) und eine exergonische Oxidation mit Sauerstoff (entsprechend der Atmung) durchzuführen. Eine solche Möglichkeit bietet ein Versuch, der in Zusammenarbeit mit Prof. Dieter Wöhrle von der Universität Bremen entwickelt wurde [1-3]. Der **Photo-Blue-Bottle** Versuch verdankt diese Bezeichnung der Tatsache, daß er eine große Ähnlichkeit mit dem in Schulbüchern beschriebenen Blue-Bottle-Versuch aufweist, bei dem alkalische Methylenblau-Glucose-Lösung reversibel entfärbt und erneut durch Schütteln gefärbt wird.

Experimenteller Teil

Für die Versuche werden drei wäßrige Stammlösungen von käuflichen, nicht übermäßig teuren Substanzen benötigt:

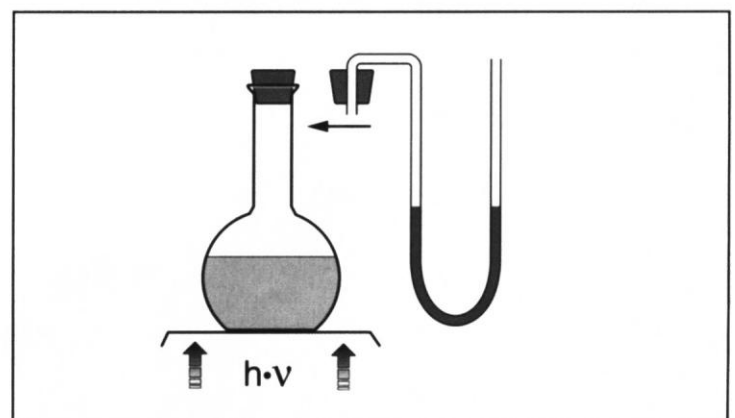
Substanzen und Bezugsquellen:

EDTA (Ethyldiaminotetraessigsäure-Dinatriumsalz, Titriplex III), MERCK 12029, 100 g ca. 22,— DM
MV²⁺ (Methylviologen, 1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridiniumdichlorid), T, ALDRICH 85,617-7) 1 g ca. 30,— DM
Proflavin (Diaminoacridinhemisulfat), ALDRICH 19,822-6, 25 g ca. 26,— DM

Stammlösungen (alle in Wasser):

I. 2,8 g EDTA in 100 ml Lsg. ($c = 7,5 \cdot 10^{-2}$ mol/l); II. 386 mg MV²⁺ in 10 ml Lsg. ($c = 1,5 \cdot 10^{-1}$ mol/l); III. 15,5 mg Proflavin in 100 ml Lsg. ($c = 3 \cdot 10^{-4}$ mol/l).

Abb. 1: Photo-Blue-Bottle Versuch im Stehkolben



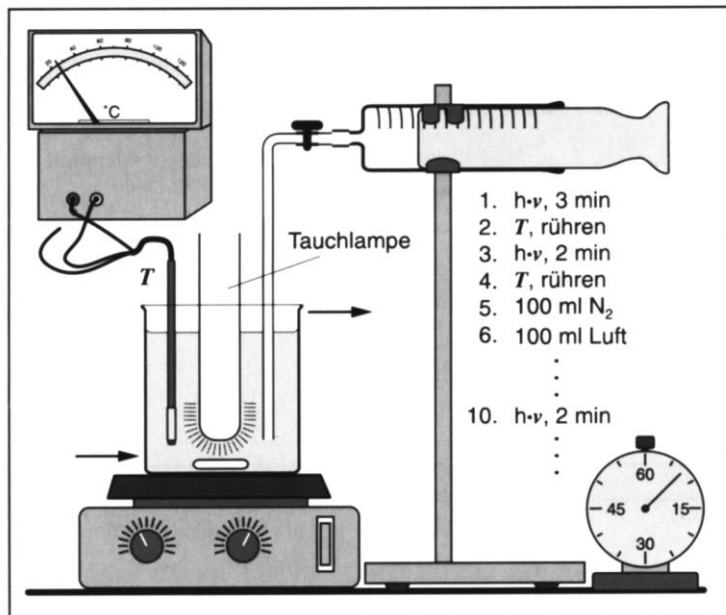


Abb. 2: Photo-Blue-Bottle Versuche im Tauchlampenreaktor

In der einfachsten Variante werden Ansätze gemäß Abb. 1 im Stehkolben mit dem sichtbaren Licht des Tageslichtprojektors in die blaue Form überführt und durch Schütteln wieder in die hellgelbe Farbe zurückgeführt. Die Vorgänge sind reversibel. Nach mehreren Blau-Gelb Zyklen und Abkühlung auf die Ausgangstemperatur kann eine Volumenverringerng der Gasphase über der Lösung festgestellt werden.

Ansatz: 8 ml I + 2 ml II + 15 ml III + 80 ml Wasser
Bestrahlung: Halogenlampe des Tageslichtprojektors
 Die erste Blaufärbung kommt nach ca. 6 min, die folgenden bereits nach ca. 2 min. Zyklenzahl (Blaufärbung durch Bestrahlung-Entfärbung durch Schütteln): mindestens 10. Gegen Ende werden die Zeiten sowohl bei der Blaufärbung als auch bei der Entfärbung länger. Nach dem ersten Zyklus (Blaufärbung und Rückfärbung) das U-Rohr aufsetzen und noch 2 bis 3 Zyklen durchführen. Zunächst dehnt sich die Luft im Kolben wegen der

Wärme des TLP aus, nach Abkühlung auf die Ausgangstemperatur ist jedoch die Volumenverringerng sichtbar.

Die Versuchsreihe kann erweitert werden, wenn ein Tauchlampenreaktor [4] verfügbar ist. So z. B. kann sehr bequem demonstriert werden, daß die Rückfärbung von blau nach gelb ein exothermer Prozeß ist und daß für diese Rückfärbung Sauerstoff als Bestandteil der Luft benötigt wird (vgl. Abb. 2).

Ansatz: 20 ml I + 6 ml II + 50 ml III + 250 ml Wasser

Bestrahlung: 150-W-Hg-Hochdruckbrenner

3 min ohne Rührung bestrahlen (Blaufärbung).

Temperaturfühler einführen, stark rühren: Entfärbung und T-Anstieg um 1,2°C. Erneut 2 min bestrahlen. Beim Rühren T-Anstieg (ca. 1°C), aber keine Entfärbung. 100 ml Stickstoff eindrücken; keine Entfärbung. 100 ml bis 300 ml Luft eindrücken; Entfärbung. Gut durchlüften (mehrere Male Luft eindrücken), dann wieder bestrahlen usw.

Nach einigen dieser Hyperzyklen tritt keine Blaufärbung mehr ein, weil das EDTA verbraucht ist.

Die Zyklen Blau-Gelb kommen im Tauchlampenreaktor rasch zum Erliegen, weil schon bei der zweiten Bestrahlung soviel „energiereiches Blau“ erzeugt wird, daß der gelöste Sauerstoff für die Rückfärbung nicht mehr ausreicht. Durch Lüftung der Lösung (das geht am besten mit einer kleinen Aquariumpumpe, aber auch mit dem Kolbenprober wie in Abb. 2) können die Zyklen wieder angestoßen werden. Wenn nach mehreren Hyperzyklen des Typs [(Blau-Gelb)_n-Luft]_m die Blaufärbung beim Bestrahlen nicht mehr eintritt, muß EDTA-Lösung hinzugefügt werden. Das Spiel geht dann von vorne los.

Experimentelles Fazit:

Beim Photo-Blue-Bottle Versuch wird ein System durch Licht (sowohl sichtbares, als auch UV-Licht) in einen energiereichen (blauen) Zustand „gepumpt“; unter Wärmeabgabe und Sauerstoffverbrauch kehrt das System in den energiearmen (gelben) Zustand zurück. Der Vorgang ist reversibel, jedoch nur für eine begrenzte Zahl von Reaktionszyklen. Die Zyklenzahl wird einerseits durch den im System enthaltenen Sauerstoff und andererseits durch das im System enthaltene EDTA begrenzt.

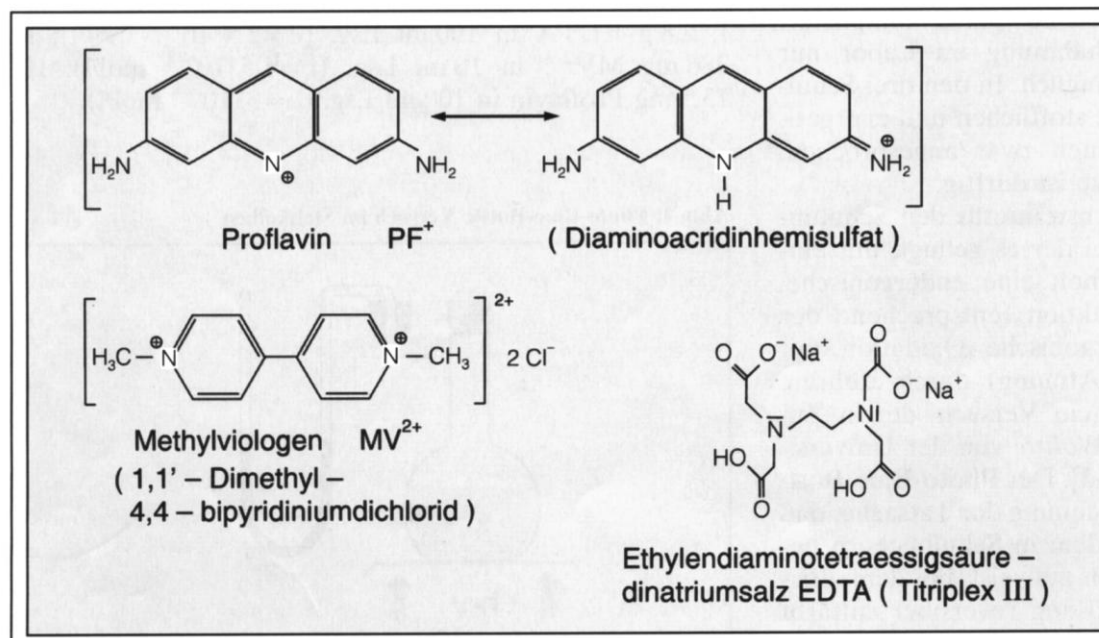


Abb. 3: Formeln der im PBB-Versuch verwendeten Substanzen

Theoretischer Teil

Während bei der Photosynthese der im Kohlenstoffdioxid gebundene Kohlenstoff zu Kohlenhydrat-gebundenem Kohlenstoff reduziert wird, erfolgt beim PBB-Versuch die Reduktion am Methylviologen-Dikation MV^{2+} . Woher kommen die Elektronen für diese Reduktion? Bei der Photosynthese wird Kohlenstoff auf Kosten von in Wasser gebundenem Sauerstoff reduziert, der sich dabei in elementarem Sauerstoff mit der Oxidationszahl $OZ=0$ umwandelt. Beim PBB-Versuch liefert ein sog. Opfer-Donor (*sacrificial-donor*) die Elektronen für die lichtangetriebene Reduktion. Er gibt sie aber nicht direkt und ohne weiteres an das MV^{2+} ab, sondern zunächst an den oxidierten Photokatalysator, in Abb. 4 als PF^{2+} gekennzeichnet. Es handelt sich um Proflavin, das in katalytischen Mengen im System vorhanden ist. Proflavin absorbiert in der anfänglich vorhandenen Monokation-Form PF^+ blaues Licht (man achte auf die anfangs gelbe Farbe der Lösung!). Im angeregten Zustand wirkt das Proflavin-Monokation PF^{+*} reduzierend auf das Methylviologen-Dikation MV^{2+} . Es kommt über einen *charge-transfer* zu einem *Exciplex* (von *excited complex*, ein Komplex im angeregten Zustand) und zu dessen Zerfall. Insgesamt bedeutet das einen Photoelektronentransfer (PET) von PF^{+*} zum MV^{2+} . Dabei wird die Lösung blau gefärbt, denn das sich bildende MV^+ absorbiert einen breiten Bereich aus dem sichtbaren Spektrum, vornehmlich gelb. Wenn nun das Proflavin den Namen Katalysator verdienen soll, dann muß der Zyklus von PF^{2+} nach PF^+ geschlossen werden, d. h. ein Elektronendonator ist notwendig, eben der Opfer-Donor, der in der Lage ist, diese Reduktion anzutreiben. Diese Funktion übernimmt beim PBB-Versuch das EDTA, das dabei allerdings irreversibel oxidiert wird und damit zu unbrauchbarem „Müll“ in der Photoflasche wird.

Während die Photosynthese-treibende Pflanze die Produkte der Photoreduktion, die Kohlenhydrate, ansetzt und dabei wächst, färbt sich die Photoreduktion treibende Lösung beim PBB-Versuch allmählich blau. Beim Wegschütteln der blauen Farbe läuft wieder ein Naturanaloger Prozeß ab: Ähnlich wie bei der Atmung Kohlenhydrate durch Oxidation mit Luftsauerstoff exergonisch wieder zu Kohlenstoffdioxid abgebaut werden, wird auch beim PBB-Versuch das energiereiche blaue MV^+ -Monokation-Radikal mit Sauerstoff aus dem Kolben, genauer gesagt, mit gelöstem Sauerstoff, zum farblosen MV^{2+} -Dikation zurückoxidiert. **Der Zyklus des Methylviologens entspricht also dem Kohlenstoff-Kreislauf bei der Photosynthese und der Atmung. Dazu kommt auch die reaktionstypische und energetische Analogie: endergonische, photochemische Reduktion bzw. exotherme Oxidation.**

Die Verzahnung der in Abb. 4 dargestellten Prozesse beim PBB-Versuch ist auf die Abgestimmtheit der Redoxpotentiale bei den beteiligten Redox-Paaren zurückzuführen (Abb. 5).

Wenn wir aus einer wäßrigen Säure-Lösung Wasserstoff freisetzen wollen, müssen wir Zink oder ein anderes unedles Metall einsetzen, oder eben ein Redoxsystem mit negativem Redoxpotential, das lernen Schüler bereits früh im Chemieunterricht. Hier ist es nicht anders: Um MV^{2+} in MV^+ überzuführen, brauchen wir ein System

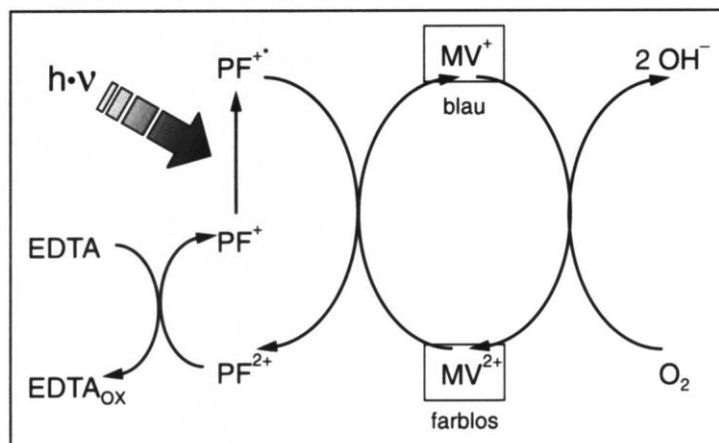


Abb. 4: Reaktionsschema zum PBB-Versuch

dessen Redoxpotential kleiner ist als $E = -0,45$ V. Ein solches System gibt es in der unbestrahlten Lösung nicht (die E^0 -Werte der vorhandenen Systeme (OH^-/O_2), ($EDTA/EDTA_{ox}$) und (PF^{2+}/PF^+) liegen alle im positiven Bereich, also unten auf Potential-Achse in Abb. 5). Durch Lichteinstrahlung wird das System (PF^+/PF^{2+}) hochgepumpt, sein Reduktionsvermögen wird ganz drastisch erhöht. In der elektronisch angeregten Form ist es in der Lage, als Elektronendonator auf das Methylviologen-System zu wirken, die Analogie zum Zink in der sauren Lösung ist perfekt. Und wie kommt es zu dieser drastischen Zunahme des Donor-Vermögens beim Proflavin? Man kann das mit Hilfe der HOMO-LUMO Situation im Grundzustand und im angeregten Zustand des PF^+ -Kations erklären (vgl. rechten Teil in Abb. 5): Im Grundzustand müßte bei einem Elektronentransfer von PF^+ nach MV^{2+} das betreffende Elektron unter Energieaufwand übertragen werden. Das ist energetisch verboten. Im angeregten Zustand dagegen ist der Übergang zum MV^{2+} -Dikation energetisch begünstigt, weil das Elektron aus einem höheren in ein tieferes Orbital überwechselt (statt mit Orbitalen könnte man hier übrigens auch mit Energieniveaus argumentieren).

Auf der Klaviatur der Redoxpotentiale in Abb. 5 spielt sich beim PBB-Versuch die von 1 bis 7 gekennzeichnete Folge ab; sie entspricht den in Abb. 4 dargestellten Prozessen (man achte darauf, daß einige davon Kreisprozesse sind, andere nicht). Dieses Spiel mag das Konzert der Elementarreaktionen auf der submikroskopischen Teilchenebene nur sehr vereinfacht wiedergeben, es nützt dem Verständnis und baut Brücken zu biochemischen Vorgängen, die sich durch die Aneinanderkopplung sehr vieler Kreisprozesse vom Typ derer aus Abb. 4 auszeichnen. Die PBB-Interpreten stellen lediglich ein Quartett dar (EDTA-Proflavin-Methylviologen-Sauerstoff), der natürliche Photosynthese-Atmungs-Zyklus wird von einem Riesenorchester gespielt. Es werden aber in beiden Fällen Stücke von sehr ähnlichem Aufbau gespielt.

Didaktische Hinweise

In Abb. 6 sind vier Themenbereiche genannt, bei denen der PBB-Versuch im Chemieunterricht eingesetzt werden kann.

Da es sich beim PBB-Versuch hauptsächlich um **Redoxreaktionen** handelt, und diese im Chemieunterricht eine

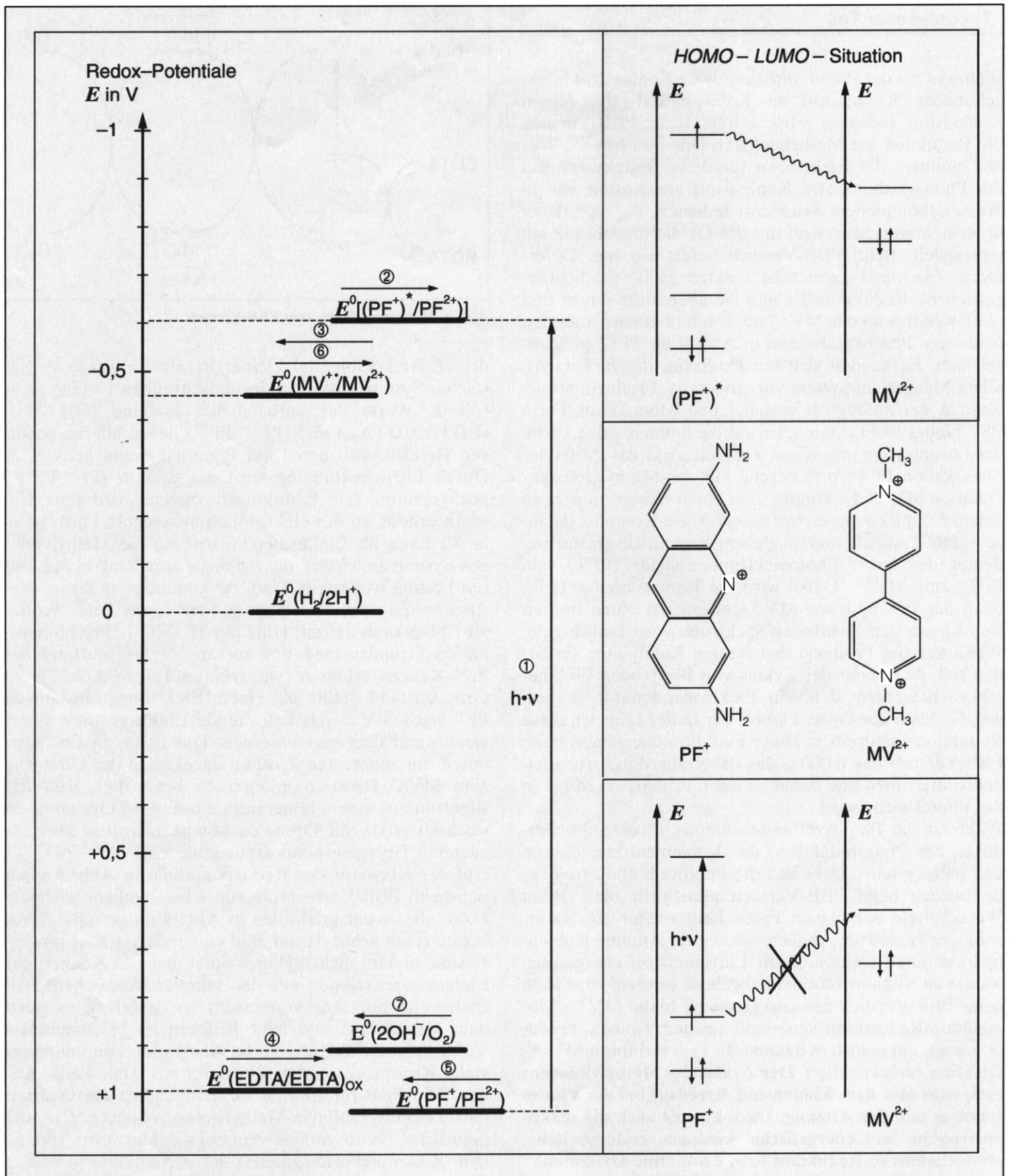


Abb. 5: Redox-Chemie mit Licht beim PBB-Versuch

zentrale Rolle spielen, bietet sich die Möglichkeit, anhand der Phänomene beim PBB-Versuch eine Reihe von Präzisionen, Vertiefungen und Erweiterungen in der Redoxchemie vorzunehmen, z.B.: a) die veränderten Redox-eigenschaften des angeregten Zustandes, der sowohl als Donator, als auch als Akzeptor fungieren kann und b) die energetischen Aspekte bei der Reduktion und Oxidation. Redoxreaktionen und Elektrochemie sollten gelegentlich

auch mit dem Präfix „photo“ Beachtung finden – der PBB-Versuch eignet sich dazu.

Die Thematik **Katalysator und Katalyse** ist an sich schon ausreichend umfangreich und schwierig, sollte da auch noch die Photokatalyse problematisiert werden? Das ist möglich, aber nicht notwendig, wenn der PBB-Versuch als Beispiel für Katalyse vorgeführt wird. Die Kopplung von Zyklen bei katalytischen Prozessen wird aus den Phä-

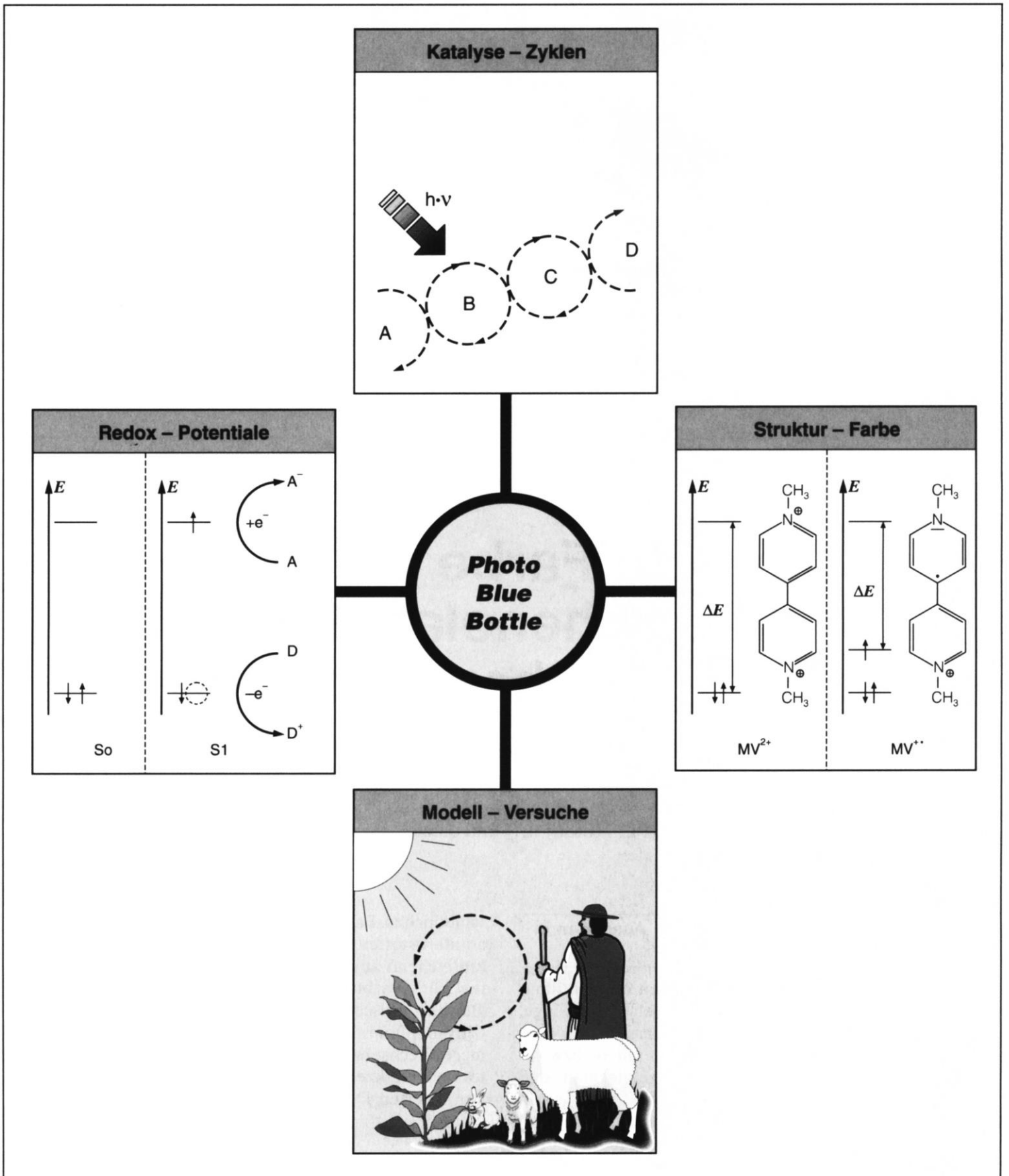


Abb. 6: Didaktische Bezüge des PBB-Versuchs

nomenen beim PBB-Versuch unter Berücksichtigung der Konzentrationen der einzelnen Komponenten im System offensichtlich. Wenn das Proflavin beim Bestrahlen nicht Zyklen durchläufe, könnte nicht so viel Blau entstehen, daß man es wahrnimmt. Die in der Biochemie übliche Darstellung von Kreisprozessen sollte auch in der Chemie öfter angewandt werden, zumal vieles von dem, was im Industriereaktor oder auch im Photoreaktor Atmosphäre

abläuft, in ähnlicher Weise zusammenhängt, wie die Kreisprozesse beim PBB-Versuch. Meistens führen erst mehrere gekoppelte Zyklen zum Erfolg, d. h. zum endgültigen Stoff- und Energieumsatz.

Die Relation **Teilchenstruktur-Stoffeigenschaft** zieht sich wie ein roter Faden durch den gesamten Chemieunterricht. Es mag trivial erscheinen, wichtig ist es dennoch: die organischen Komponenten des PBB-Versuchs ver-

danken ihre Wasserlöslichkeit der Tatsache, daß es sich ausschließlich um Ionen handelt. Am Beispiel des MV^{2+} -Dikations und des MV^+ -Monokation-Radikals kann auch die Relation Struktur-Farbe diskutiert werden. Inwiefern man dabei beim einfachen Mesomerie-Modell bleibt, oder das Orbital-Modell heranzieht und Vergleiche anstellt, etwa zum Biphenyl und zu chinoiden Systemen, sei dahingestellt.

Auf den **Modellcharakter** des PBB-Versuchs für biochemische Vorgänge in Pflanze, Tier und Mensch wurde weiter oben ausreichend hingewiesen. Derartige Modellversuche haben einen ganz besonderen didaktischen Wert, weil sie einerseits das Verständnis von Vorgängen aus der Natur und der Technik erleichtern und andererseits zum kritischen Umgang mit der Aussagekraft von Experimenten auffordern.

Literatur

- [1] *M. Tausch*, Photochemie im Chemieunterricht. Script zum gleichnamigen GDCh-Lehrerfortbildungskurs, Bremen, 1987, 1989, 1990, 1991, 1992, 1992, 1994
- [2] *K. Kalyanasundaram* und *D. Dung*, Role of Proflavin as a Photosensitizer for the Light-Induced Hydrogen Evolution from Water. *J. Phys. Chem.*, **84**, 2551, 1980
- [3] *D. Wöhrle* und *J. Gützel*, Photoredox Properties of Tetra-2,3-pyridinoporphyrazines (29H,31H-Tetrapyrido[2,3-b2',3'-g:2'',3''-I:2''',3'''-q]porphyrazine). *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, 1171, 1985
- [4] *M. Tausch*, UV-Tauchlampenreaktor für Schulversuche. Bezugsquelle: Fa. Jürgens & Co KG, Bremen, Langenstraße, Tel. 0421/175990

Anschrift des Verfassers:

Dr. rer. nat. Dipl.-Ing. *Michael Tausch*, Am Schwarzen Berg 31, 28857 Syke
