

Phototrope Gläser

Inhalt

1	Einleitung/Theorie.....	2
2	Experiment.....	2
2.1	Aufgabenstellung.....	2
2.2	Durchführung.....	2
2.3	Beobachtungen/Messungen.....	3
2.4	Reaktionsgleichungen/Berechnungen.....	3
3	Simulation.....	4
3.1	Simulationsdiagramm(Typ 2).....	4
3.2	Zeitdiagramm.....	4
3.3	Dokumentation (Gleichungen, Parameter).....	4
3.4	Vergleich von Messungen und Simulation.....	5
3.5	Interpretation.....	5
4	Phototrope Gläser - ein chemisches Gleichgewicht.....	6
4.1	Einleitung/Theorie.....	6
4.2	Beobachtungen/Messungen.....	6
4.3	Simulation.....	7
4.3.1	Simulationsdiagramm (Typ 3).....	7
4.3.2	Zeitdiagramm.....	7
4.3.3	Dokumentation (Gleichungen, Parameter).....	7
4.4	Vergleich von Messungen und Simulation.....	8
4.5	Interpretation.....	9



Abbildung 1: Brille mit phototropen Gläsern, das rechte Glas wurde mit UV-Licht bestrahlt

1 Einleitung/Theorie

Eine photochemische Reaktion braucht Licht oder setzt Licht frei. Das Licht (Photon) liefert dann entweder als **Aktivierungsenergie** oder die für eine endotherme Reaktion **aufzuwendende Energie**. In jedem Fall kann Lichteenergie nur dann wirksam sein, wenn sie durch die Teilchen eines Stoffes absorbiert werden kann. Sichtbares Licht wird nur von farbigen Stoffen absorbiert; nur ein System, das farbige Stoffe enthält, kann daher auf sichtbares Licht reagieren.¹

Die Strahlen, die die Ozonschicht der Atmosphäre bis zur Erdoberfläche durchdringen, setzen sich folgendermassen zusammen:

- 7 Prozent ultraviolettes Licht (UV-B: 280 bis 315, UV-A: 315 bis 380 Nanometer)
- 45 Prozent infrarotes Licht (über 780 Nanometer)
- 48 Prozent sichtbares Licht (380 bis 780 Nanometer)

Die UV-A sind die langwelligsten UV-Strahlen, sie sind verantwortlich für die Bräunung der Haut. An der Dunkelfärbung von phototropen (photochromen) Gläsern sind auch sie massgeblich beteiligt:

Können die entstandenen Halogene nicht wegdiffundieren, so bilden sich die Silberhalogenide nach Ausbleiben der anregenden Strahlungen wieder in ihren energieärmeren und stabileren Ausgangszustand (Silberchlorid, AgCl) zurück.

2 Experiment

2.1 Aufgabenstellung

Man bestimme die Halbwertszeiten (HWZ), mit der ein „Selbsttönendes Brillenglas“ dunkel, und dann wieder hell wird. Die aus der HWZ abgeleitete Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k wird wie folgt berechnet: $k = \ln(2) / \text{HWZ}$.

2.2 Durchführung

Man nehme eine alte selbsttönende Brille und bestrahle sie mit der UV-Lampe oder an der Sonne. Die Transmission (Durchlässigkeit) des Lichts vom Glas wird gemessen².

¹ Christen H.R., Baars G., Chemie, Sauerländer, 1997, S.200

² Rodenstock, Wissenswertes über die Herstellung phototroper Brillengläser und ihre Wirkungsweise, 2/1995, S. 5ff

2.3 Beobachtungen/Messungen

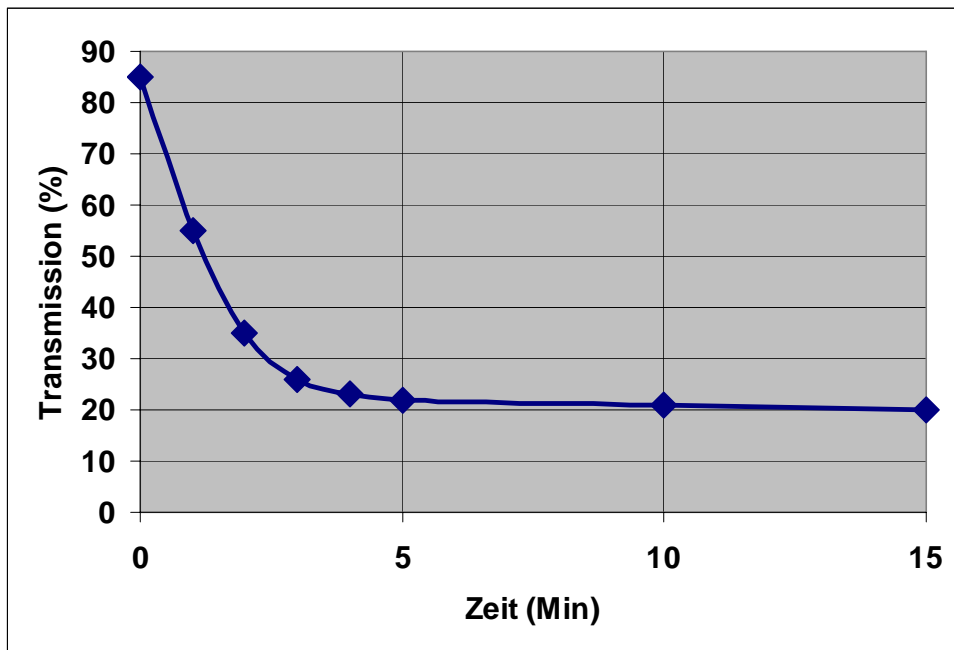
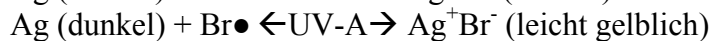


Abbildung 2: Messungen des Zeitverhaltens eines phototropen Glases

2.4 Reaktionsgleichungen/Berechnungen

Die meisten Brillen enthalten ein Gemisch von weißem AgCl und gelblichem AgBr.



In Silberhalogenidsalzen wie Silberchlorid (AgCl) oder Silberbromid (AgBr) liefert Licht die zur endothermen Spaltung des Salzes erforderliche Energie. Unter Einwirkung von Photonen (vorwiegend UV-A) kann ein Elektron von einem Chlorid-Ion (bzw. Bromid-Ion) auf ein Silber-Ion übertragen werden; die Silber-Ionen werden dadurch zu metallischem Silber, und aus den farblosen Chlorid-Ionen entsteht elementares Chlor (bzw. aus dem Bromid-Ion elementares Brom). Aus dem lichtdurchlässigen Zustand der Silberhalogenide wird metallisches, Licht absorbierendes Silber.

3 Simulation

3.1 Simulationsdiagramm³(Typ 2)⁴

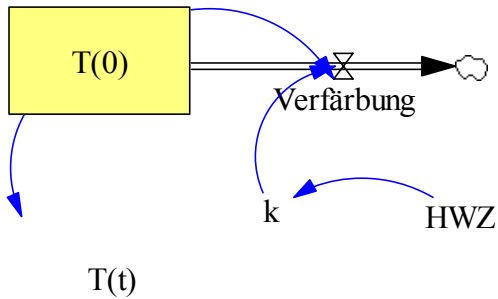


Abbildung 3: Simulationsdiagramm der Änderung der Transmission beim Bestrahlen

3.2 Zeitdiagramm

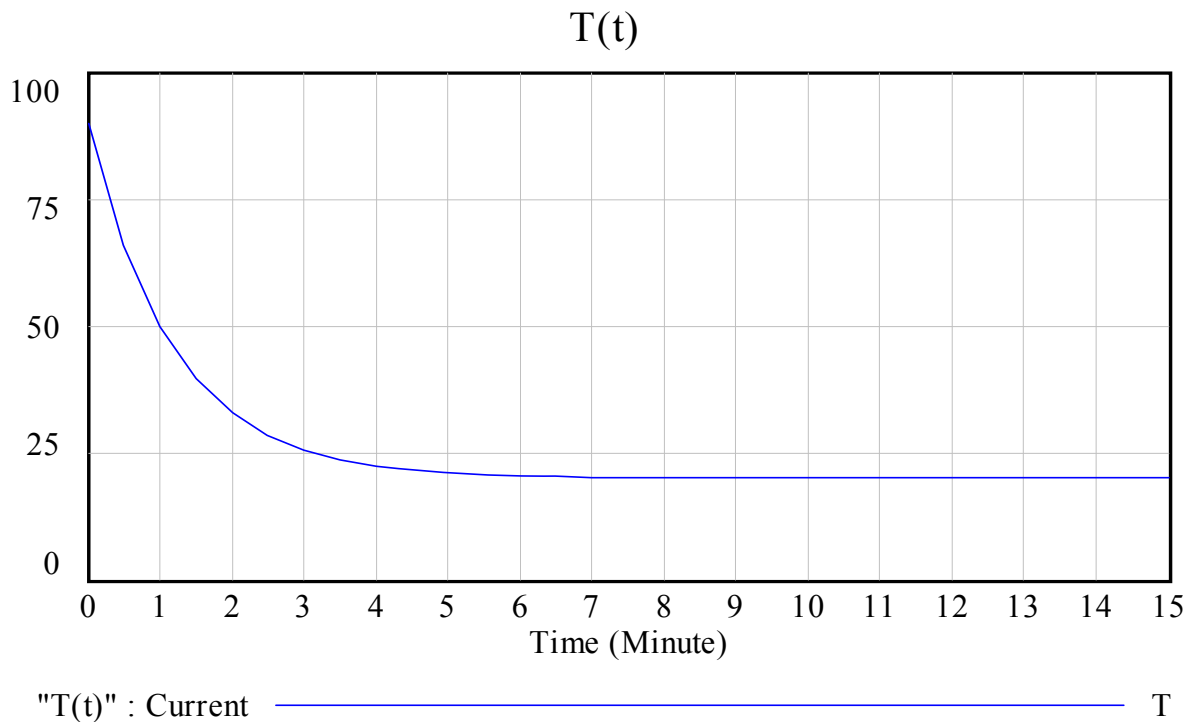


Abbildung 4: Zeitdiagramm der Transmission beim Bestrahlen

3.3 Dokumentation (Gleichungen, Parameter)

- (01) FINAL TIME = 15
Units: Minute
The final time for the simulation.
- (02) HWZ= 1

³ Simulations-Software: Vensim® PLE, Ventana Systems, Inc., <http://www.vensim.com/>

⁴ Bützer Peter, Roth Markus, Die Zeit im Griff, Systemdynamik in Chemie und Biochemie, verlag pestalozzianum, Zürich 2006, S.43ff

- Units: Minute
Halbwertszeit der Verdunkelung
- (03) INITIAL TIME = 0
Units: Minute
The initial time for the simulation.
- (04) $k = \frac{\ln(2)}{\text{HWZ}}$
Units: 1/Minute
Reaktionsgeschwindigkeit $k = \ln(2)/\text{HWZ}$
- (05) SAVEPER = TIME STEP
Units: Minute [0,?]
The frequency with which output is stored.
- (06) "T(0)" = INTEG (-Verfärbung, 70)
Units: T
Transmission (Lichtdurchlässigkeit)
- (07) "T(t)" = $20 + "T(0)"$
Units: T
Transmission (Lichtdurchlässigkeit); 20 ist die Transmission des unverdunkelten Glases
- (08) TIME STEP = 0.5
Units: Minute [0,?]
The time step for the simulation.
- (09) Verfärbung = $k * "T(0)"$
Units: T/Minute
Verdunkelungsgeschwindigkeit = Reaktionsgeschwindigkeit

3.4 Vergleich von Messungen und Simulation

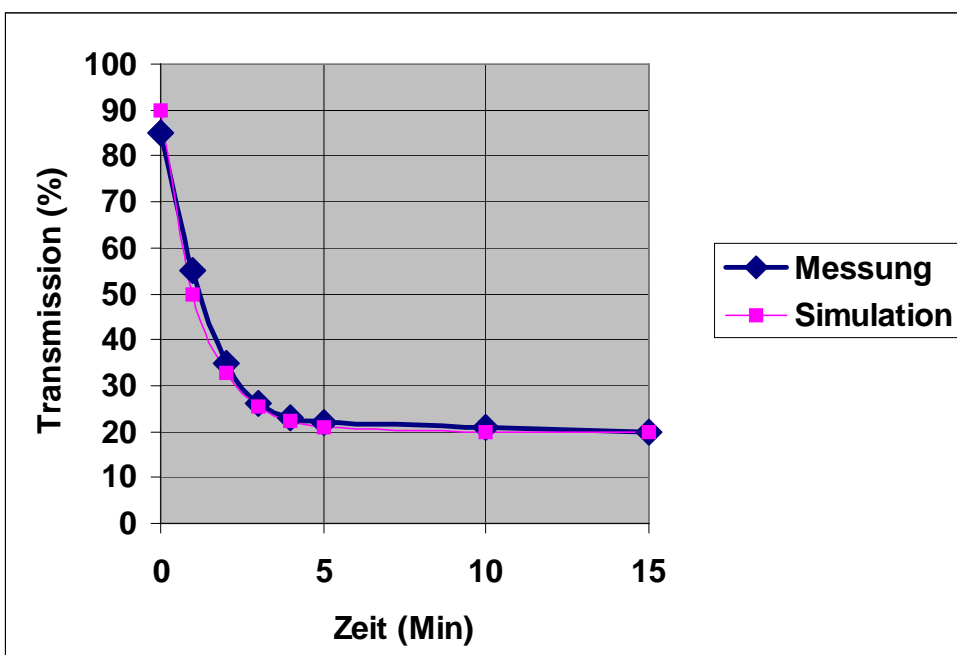


Abbildung 5: Vergleich von Messungen und Simulation beim Bestrahlen eines Glases

3.5 Interpretation

Die Verfärbung eines Glases als Transmission einer photochromen Brille folgt einem exponentiellen Verlauf. Das ist nicht verwunderlich, denn die Konzentration von dunklem Silber nimmt linear zu, das heisst die Absorption von Licht ist linear. Zwischen der Absorption

(Konzentration von Silber) und der Transmission besteht aber physikalisch ein exponentieller (logarithmischer) Zusammenhang.

4 Phototrope Gläser - ein chemisches Gleichgewicht

4.1 Einleitung/Theorie

Die Aufhellung der phototroper Gläser geschieht, wenn kein UV-A-Licht mehr auftrifft. Dieses Hellerwerden kann mit einer Lichtsonde verfolgt werden (Solariumlampe Philips für die Belichtung) ein phototropes Glas (Rhodenstock) direkt vor der Lichtsonde zum Abdunkeln, Tageslicht für das Aufhellen (Lichtsonde Vernier).

4.2 Beobachtungen/Messungen

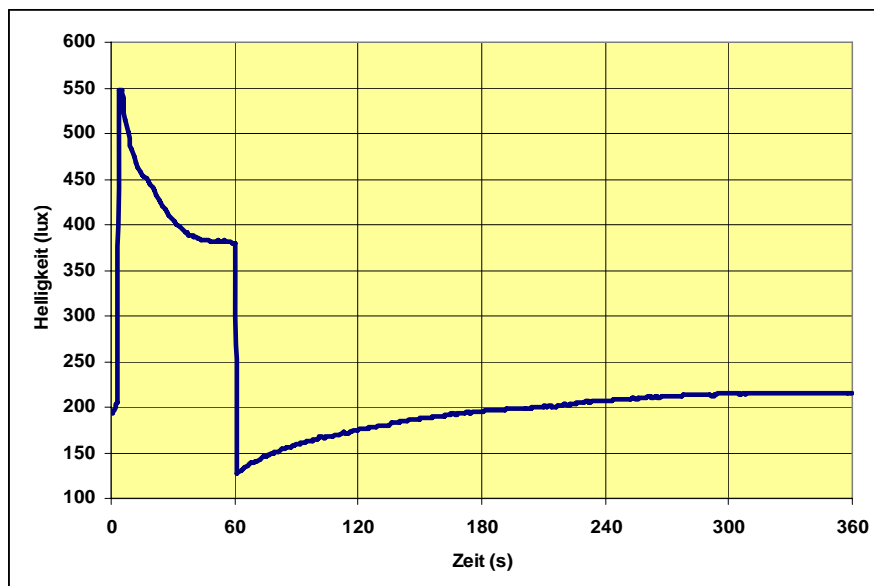


Abbildung 6: Messungen der Abdunklung und Aufhellung eines Glases (mit Fremdlicht)

Diese Grafik macht deutlich, dass es sich beim photochromen Glas um ein chemisches Gleichgewicht mit einem exponentiellen Verlauf handelt:

$$k(\text{Abnahme}) = 0.06554, b = 374; k(\text{Zunahme}) = 0.105, b = 221$$

Beide Teile lassen sich separat einfach simulieren,

- Verdunklung: Der Fluss ist mit dem Edukt verbunden, $k_v = 0.0655$ (Messwert), $k_a = 0.0105$; Gleichgewichtskonstante $K = 0.0655/0.0105 = 6.24$ (wenn Energie in Form von Licht auftrifft)
- Aufhellung: Der Fluss ist mit dem Produkt verbunden, $k_v = 0.0006$ (Schätzung), $k_a = 0.0105$; Gleichgewichtskonstante $K = 0.0006/0.0105 = 0.057$ (wenn nur Tageslicht auftrifft)

Zeit (s)	Helligkeit (Lux)	
0	196	
5	547	
10	483	
15	455	
20	440	
25	420	
30	405	
35	394	
40	387	
45	384	
50	382	
55	382	
60	379	126
70		141
80		152
90		159
100		165
110		170
120		174
130		179
140		183
150		187
160		191
170		193
180		195
190		197
200		198
210		200
220		203
230		206
240		207
250		209
260		210
270		211
280		213
290		213
300		215

4.3 Simulation

4.3.1 Simulationsdiagramm³ (Typ 3)⁵

Die Simulation geht davon aus, dass:

1. Die chemische Reaktion eine Gleichgewichtsreaktion ist.
2. Das Abdunkeln mit Energiezufuhr geschieht.
3. Beim Aufhellen nur wenig Energie auf das Glas kommt.

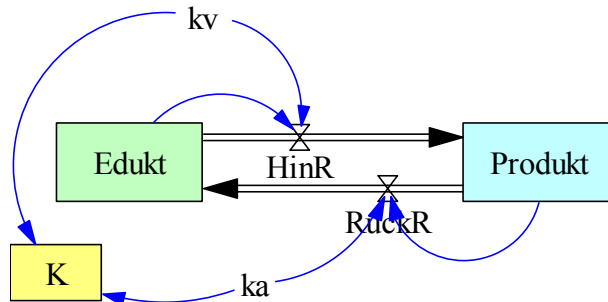


Abbildung 7: Simulationsdiagramm des ganzen zeitlichen Verlaufs von einem phototropen Glas

4.3.2 Zeitdiagramm

Für das Verdunkeln (Energiezufuhr) muss $kv = 0.0655$ sein, für das Aufhellen hingegen 0.0006 .

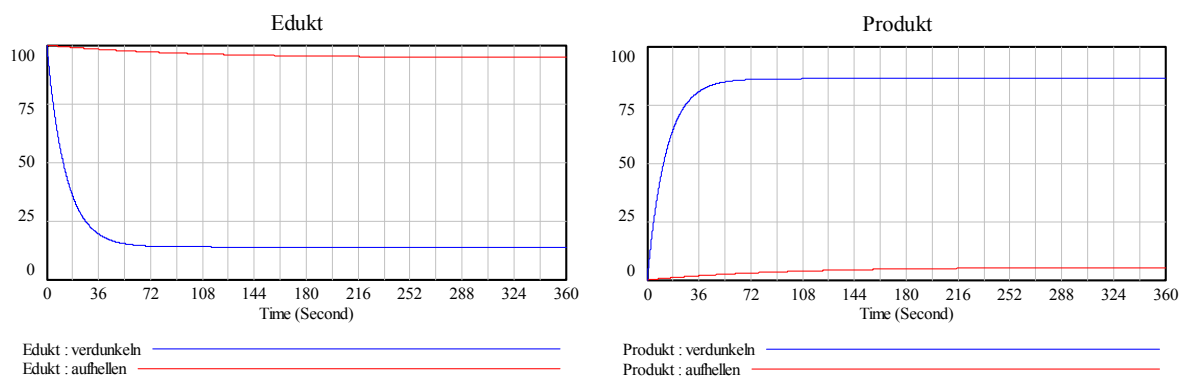


Abbildung 8: Zeitdiagramme vom Abdunkeln und Aufhellen

4.3.3 Dokumentation (Gleichungen, Parameter)

- (01) Edukt= INTEG (+RückR-HinR, 130)
Units: Transmission [0,?]
- (02) FINAL TIME = 360
Units: Second
The final time for the simulation.
- (03) HinR= kv*Edukt
Units: Transmission/Second [0,?]
- (04) INITIAL TIME = 0
Units: Second
The initial time for the simulation.

⁵ Bützer Peter, Roth Markus, Die Zeit im Griff, Systemdynamik in Chemie und Biochemie, verlag pestalozzianum, Zürich 2006, S.50ff

- (05) $K = kv/ka$
Units: Dmnl [0,?]
- (06) $ka = 0.0105$
Units: 1/Second [0,?]
- (07) $kv = 0.0006$
Units: 1/Second [0,?]
- (08) Produkt = INTEG (HinR-RückR, 100)
Units: Transmission [0,?]
- (09) RückR = $ka \cdot \text{Produkt}$
Units: Transmission/Second [0,?]
- (10) SAVEPER = 1
Units: Second [0,?]
The frequency with which output is stored.
- (11) TIME STEP = 0.01
Units: Second [0,?]
The time step for the simulation.

4.4 Vergleich von Messungen und Simulation

Für den Vergleich wurden die oben aufgeführten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ka und kv , verwendet. Die Basiswerte für die Edukte und Produkte waren:

Abdunkeln: Edukt = 550 Produkt = 2200

Aufhellen : Edukt = 130 Produkt = 100

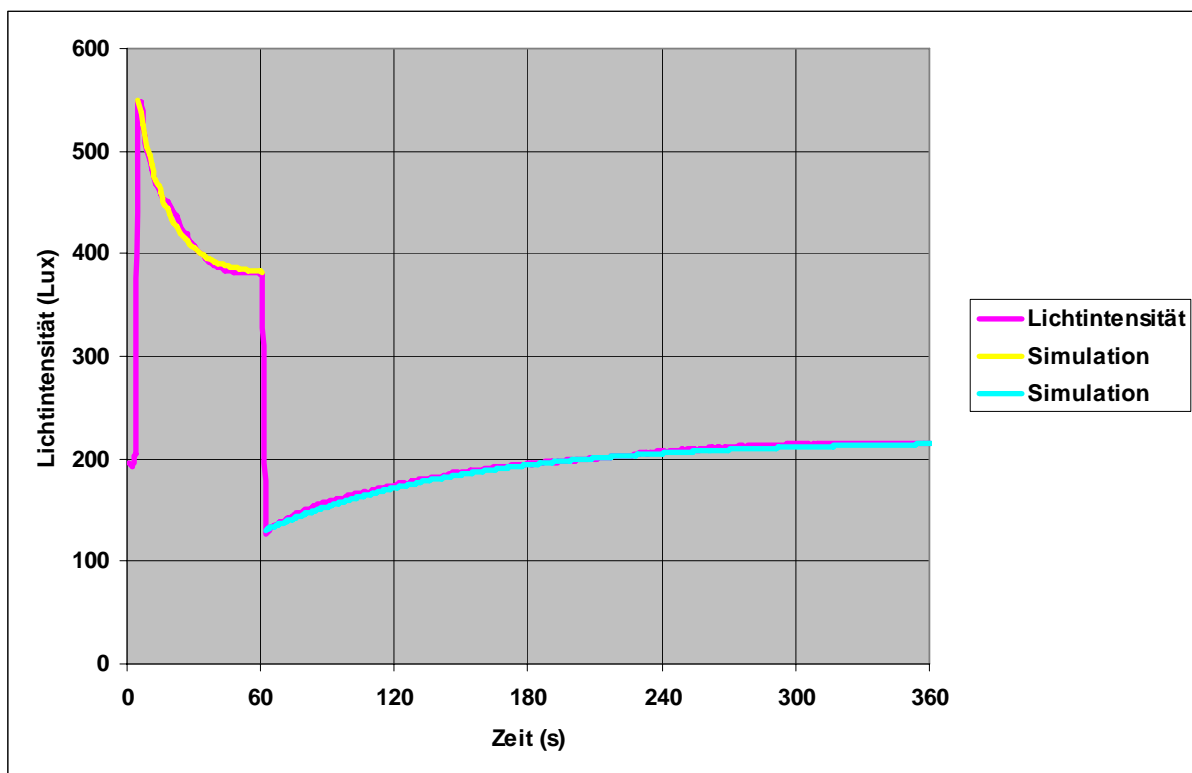


Abbildung 9: Vergleich von Messungen und Simulationen

Die Simulation gibt die Messungen sehr genau wieder, was bei dem einfachen chemischen Gleichgewichts-System nicht verwunderlich ist.

4.5 Interpretation

Die Simulation ermöglicht die Unterschiede zu erklären, wenn mehr oder weniger Licht auf die Gläser auftrifft. Dazu ist es notwendig, die Reaktion als Gleichgewicht zu formulieren, was dem beobachteten Phänomen auch entspricht, nämlich, dass sich die Brille im Sonnenlicht verdunkelt, und ohne bei bedecktem Himmel hell wird.