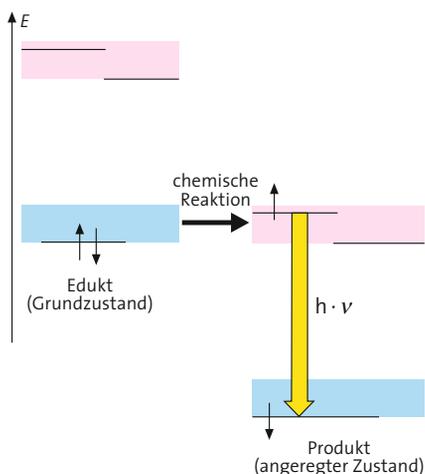


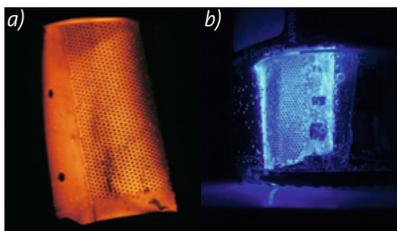
Kaltes Licht aus chemischen Reaktionen



B1 Kaltes Leuchten bei der Chemolumineszenz von Luminol. **A:** Erklären Sie die besonders hohe Intensität des Leuchtens in Gegenwart von reinem Sauerstoff.



B2 Erklärung der Chemolumineszenz (LV1) nach dem Energiestufenmodell



B3 Aufbau von V2 und leuchtende Scherfolien durch Elektrochemolumineszenz.

A: Erklären Sie mit Bezug auf die Leuchtfarben und B2, warum es sich in Bildteil a und b um zwei verschiedene Stoffe handeln muss.

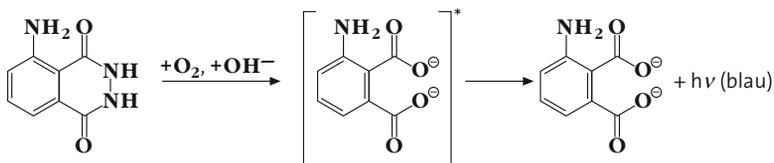
Versuche

LV1 „Kalte Weißglut“: Der Boden eines Erlenmeyerkolbens wird mit einer dünnen Schicht Kaliumhydroxid*-Plättchen bedeckt. Man fügt ca. 1 bis 2 mL Dimethylsulfoxid DMSO und eine Spatelspitze Luminol* hinzu. Im abgedunkelten Raum wird der Kolben kräftig (bei geöffnetem Kolbenhals) geschwenkt. Man beobachtet den Kolbeninhalt während des Schwenkens, während einer Pause und bei erneutem Schwenken.

V2 „Leuchtendes Scherblatt“: Lösen Sie 0,03938 g ($n = 5 \times 10^{-5}$ mol) Tris-(1,10-phenanthrolin)ruthenium(II)-chlorid $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ (z. B. von Aldrich) in 37,5 mL Wasser. Geben Sie 12,5 mL eines Phosphat-Puffers aus 0,12 g Natriumdihydrogenphosphat $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und 2,67 g Dinatriumdihydrogenphosphat $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ in 12,5 mL dest. Wasser dazu [$n(\text{Na}_2\text{HPO}_4) : n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 10 : 1$]. Lösen Sie anschließend eine kleine Spatelspitze (5 bis 10 mg) Ethylendiamintetraessigsäure-Dinatriumsalz EDTA, darin. Diese Lösung geben Sie in ein 50-mL-Becherglas oder ein Schraubdeckelglas. Als Elektroden tauchen Sie zwei gebrauchte Scherfolien von einem Elektro-rasierer ein. Verbinden Sie die Scherfolien **im Dunkeln** über Kabel und Krokodilklemmen mit einer 4,5-V-Batterie. (Nur die Scherfolien sollen in die Elektrolyt-Lösung tauchen.) Beobachten Sie zunächst, was ohne Rühren der Lösung passiert. Wiederholen Sie den Versuch und schwenken Sie nun die Lösung. Notieren Sie in beiden Fällen die Dauer des jeweiligen Leuchtens.

Auswertung

- Erklären Sie anhand zweier Beobachtungen, welche Rolle der Luftsauerstoff bei LV1 spielt.
- Schlagen Sie zum Versuch „Kalte Weißglut“ eine Versuchsanordnung vor, mit der Sie die Lumineszenz „löschen“ und wieder starten können.
- Verwenden Sie B2 und B4 zur Erklärung des Zustandekommens von Lumineszenz in LV1.
- Beschreiben Sie, wo genau bei V2 das Leuchten stattfindet und in welcher Phase sich die leuchtende Spezies befindet. (Vgl. die Dauer des Leuchtens mit und ohne Rühren.)
- Benennen Sie den Pol, mit dem die leuchtende Scherfolie verbunden ist und nennen Sie den Reaktionstyp, der bei Elektrolysen an diesem Pol stattfindet.
- Vergleichen Sie die Reaktion aus LV1/B1 mit der Verbrennung von Eisenwolle und nennen Sie Gemeinsamkeiten und Unterschiede bei LV1 und V2.



B4 Struktur des in LV1 eingesetzten Luminols und vereinfachte Darstellung der Reaktion. Das Dianion wird zunächst im angeregten Zustand gebildet.

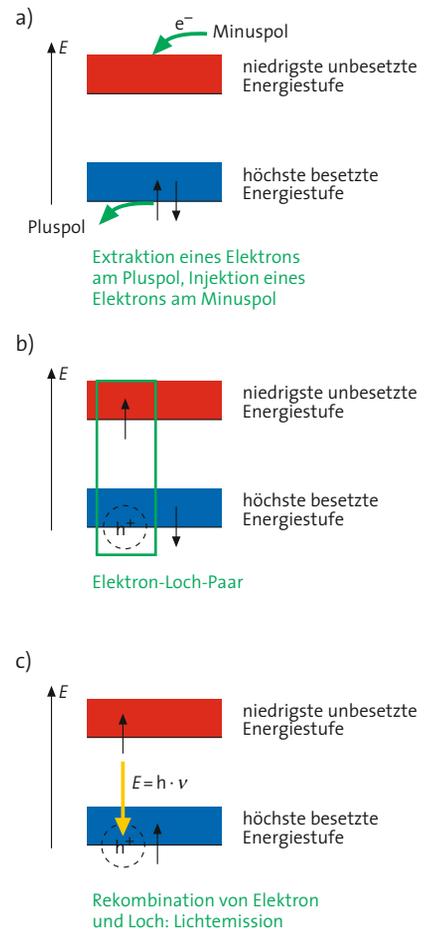
Wie bei allen Arten von Lumineszenz sind in LV1 und V2 elektronisch angeregte Zustände beteiligt. Im Gegensatz zu den fluoreszierenden und phosphoreszierenden Leuchtproben (vgl. S. 172) wird hier kaltes Licht ohne vorherige Bestrahlung mit einer UV-Lampe erzeugt. In LV1 beobachtet man **Chemolumineszenz**, also kaltes Leuchten, bei einer stark exergonischen chemischen Reaktion. Sie kommt dadurch zustande, dass die Produkt-Teilchen im angeregten Zustand gebildet werden (B2, B4). Durch Emission von Lichtquanten gelangen sie in den Grundzustand.

Wenn kaltes Licht beim Anlegen einer elektrischen Spannung emittiert wird, handelt es sich um **Elektrolumineszenz** (B5). Im Idealfall kommt diese wie folgt zustande: Am Pluspol wird ein Elektron aus der höchsten besetzten Energiestufe abgezogen und am Minuspol ein Elektron in die niedrigste unbesetzte Energiestufe injiziert (B5a). An der Stelle, in der höchsten besetzten Energiestufe, an der sich zuvor ein Elektron befunden hat, liegt nun ein Elektronendefizit vor, ein sogenanntes „Loch“ h^+ . Es hat sich ein **Elektron-Loch-Paar** gebildet, also ein Teilchen im angeregten Zustand (B5b). Auch in diesem Fall kann ein Übergang in den Grundzustand erfolgen. Durch **Rekombination** von Elektron und Loch kommt es dabei zur Lichtemission (B5c).

Wenn das Leuchten in V2 reine Elektrolumineszenz wäre, müsste es genau so lange zu beobachten sein, wie Spannung angelegt wird. Dies ist beim „Leuchtenden Scherblatt“ jedoch nicht der Fall, weil neben Elektronenübergängen an den Elektroden hier auch chemische Reaktionen in der Lösung eine wichtige Rolle spielen. Da das Leuchten ausschließlich an der mit dem Pluspol verbundenen Scherfolie zu beobachten ist, muss es unter anderem auf einer Oxidationsreaktion beruhen. An der Oberfläche der mit dem Pluspol verbundenen Scherfolie werden im ersten Schritt zwei Spezies aus der Lösung oxidiert: der Luminophor, ein Ruthenium-Komplexion mit aromatischen Liganden $Ru(phen)_3^{2+}$, und EDTA, ein guter Opferdonator (B6). In einem zweiten Schritt gibt das einfach oxidierte EDTA-Teilchen ein weiteres Elektron an das oxidierte Ruthenium-Komplexion ab, das dabei aber im angeregten Zustand entsprechend B5b entsteht. Das nun reduzierte, angeregte Ruthenium-Komplexion geht unter Lichtemission wieder in den Grundzustand über. Die beim „Leuchtenden Scherblatt“ beobachtete Lumineszenz ist Folge einer elektrischen Spannung *und* chemischer Reaktionen, es handelt sich somit um **Elektrochemolumineszenz**.

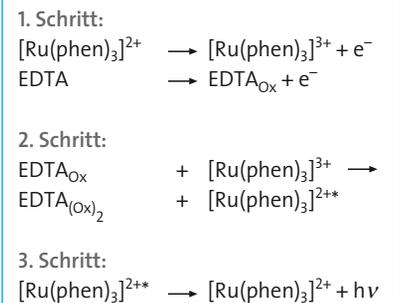
Aufgabe

A1 Erkunden Sie unter *Chemie 2000+ Online* den Flash-Baustein Elektrolumineszenz. Betrachten Sie die Animation im Teilchenmodell zum „Leuchtenden Scherblatt“ (Unterpunkt: *Die Zelle im Schulversuch*). Vergleichen Sie die dargestellten Prozesse mit den Reaktionsschritten in B6.



B5 Das Entstehen von Elektrolumineszenz.

A: Wenden Sie die Begriffe Oxidation, Reduktion und intramolekulare Redoxreaktion auf die in B5 dargestellten Prozesse an. Geben Sie an, was oxidiert bzw. reduziert wird.



B6 Reaktionen bei V2. **A:** Erläutern Sie, warum es prinzipiell unerheblich ist, dass der Ruthenium-Komplex teuer ist.