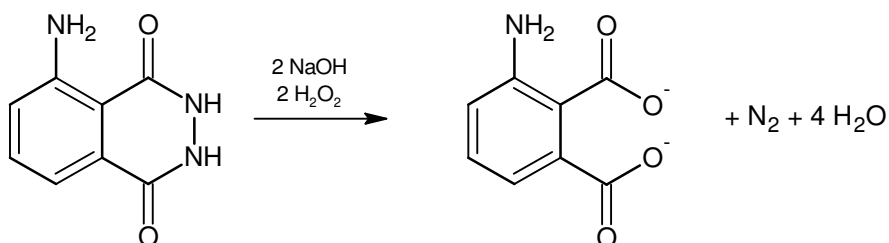


## Versuchsprotokoll

### Luminol – Kaltes Feuerwerk

Gruppe 12, Typ: Eigenversuch

#### 1. Reaktionsgleichung



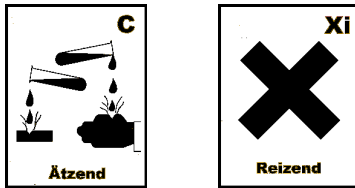
#### 2. Zeitbedarf

|                 | Teil 1 |
|-----------------|--------|
| Vorbereitung    | 30 min |
| Durchführung    | 20 min |
| Nachbearbeitung | 5 min  |

#### 3. Chemikalien

| Name                                     | Summenformel                               | Gefahrensymbol | R-Sätze         | S-Sätze                           | Einsatz in der Schule |
|--|--|----------------|-----------------|-----------------------------------|-----------------------|
| Luminol                                  | $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$ | Xi             | 36/37/38        | 26, 36                            | S I                   |
| Wasser                                   | $\text{H}_2\text{O}$                       | -              | -               | -                                 | S I                   |
| Natronlauge<br>(w = 0,1)                 | NaOH                                       | C              | 35              | 26,<br>37/39, 45                  | S I                   |
| Kaliumhexacyanoferrat<br>(III) (w = 0,3) | $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$       | Xi             | 32,<br>36/37/38 | 26, 36                            | S I                   |
| Wasserstoffperoxid<br>(w = 0,3)          | $\text{H}_2\text{O}_2$                     | C              | 22,41           | 17, 26,<br>28,<br>36/37/39,<br>45 | S I                   |
| Fluorescein                              | $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$     | -              | -               | 22, 24/25                         | S I                   |

## Gefahrensymbole



### 4. Materialien/Geräte

3 Bechergläser, Spatel, Messzylinder, Glasrohr, Stopfen mit Loch, Erlenmeyerkolben

### 5. Versuchsaufbau

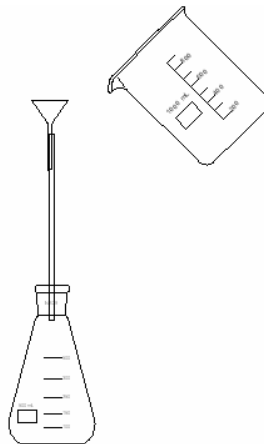


Abb. 1: Die chemolumineszierende Flüssigkeit wird zur fluoreszierenden Lösung gegeben

### 6. Versuchsdurchführung

Man löst 0,1 g Luminol in 45 mL Wasser und gibt 5 mL 10 %ige Natronlauge hinzu. In einem zweiten Becherglas löst man 1,5 g Kaliumhexacyanoferrat (III) in 48,5 mL Wasser. Nun gibt man die Lösungen in ein, mit 700 mL Wasser gefülltes, großes Becherglas und fügt 3 mL 30 %ige Wasserstoffperoxid-Lösung hinzu. Anschließend wird diese Lösung durch das Glasrohr (besserer Showeffekt) in den Erlenmeyerkolben geschüttelt, in dem sich eine fluoreszierende Flüssigkeit befindet (z.B. Fluorescein).

### 7. Beobachtung

Die Lösung in Becherglas 1 ist farblos und klar, die in Becherglas 2 gelb und klar. Gibt man diese beiden Lösungen in 700 mL Wasser so leuchtet dieses auf den ersten Blick hellgelb. Schaut man sich die Lösung jedoch in völliger Dunkelheit an, so ist kein Leuchten zu beobachten. Sobald man jedoch Wasserstoffperoxid-Lösung hinzu gibt, leuchtet die Lösung blau auf (Abb. 2). Das Leuchten ist auch in völliger Dunkelheit zu sehen, wenn auch nur schwach. Überführt man nun diese Lösung in den Erlenmeyerkolben mit der farblosen Fluorescein-Lösung, so leuchtet diese in Dunkelheit hellgelb (Abb. 3).

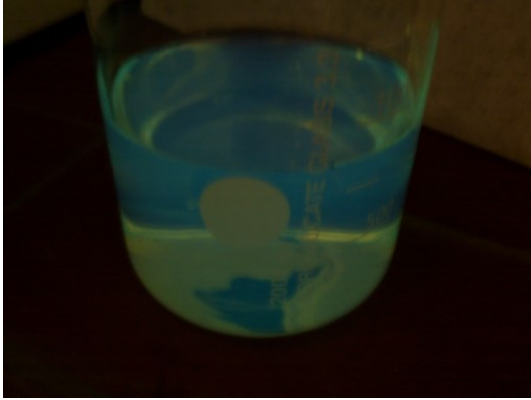


Abb. 2: Lösung nach Zugabe von Wasserstoffperoxid



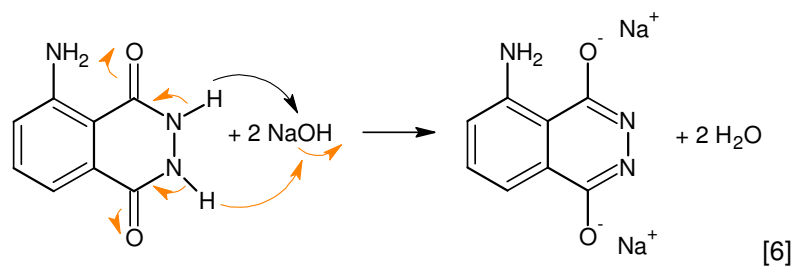
Abb. 3: Fluorescein-Lösung nach Zugabe der Lösung aus Abb. 2

## 8. Entsorgung

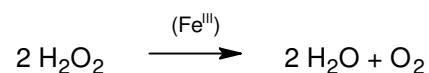
Die Lösungen werden ausgekocht und im Behälter für organische Lösungsmittel entsorgt.

## 9. Fachliche Analyse

Im ersten Schritt wird Luminol mit Natronlauge versetzt. Dabei bindet je eine Hydroxid-Gruppe der Natronlauge ein Wasserstoffatom der beiden Stickstoffatome und spaltet sich als Wasser ab. Die Doppelbindung der Sauerstoffatome bricht auf, es bildet sich eine Einfachbindung aus, wodurch die Sauerstoffatome eine negative Ladung bekommen, die von den zwei Na-Ionen ausgeglichen wird. Die Bindungen der Stickstoffatome zu den Wasserstoffatomen bleiben am Stickstoff zurück und bilden eine neue Bindung aus, wodurch die beiden Doppelbindungen entstehen.

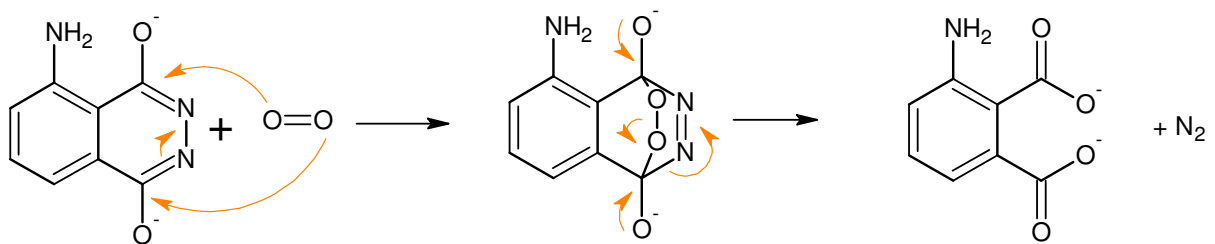


Wasserstoffperoxid wird durch die Metallionen des roten Blutlaugensalzes, die als Katalysator dienen, zersetzt in Wasser und Sauerstoff.



Der Sauerstoff greift im nächsten Schritt das Dianion an. Die Doppelbindung des Sauerstoffatoms bricht auf und es bildet sich eine Einfachbindung aus. Eines der Sauerstoffatome greift das Kohlenstoffatom des Dianions an und bindet sich an dieses. Das andere Sauerstoffatom bindet sich an das andere Kohlenstoffatom, nimmt dabei jedoch noch die zwei Elektronen der ehemaligen

Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung auf. Nun spaltet sich Stickstoff ab. Dabei brechen die Bindungen der Stickstoffatome zu den Kohlenstoffatomen, wobei die Elektronen einer Bindung bei einem Stickstoffatom bleiben und für die Ausbildung der Dreifachbindung zwischen den Stickstoffmolekülen verantwortlich sind. Die anderen Elektronen der ehemaligen Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung werden auf das Sauerstoffatom übertragen, wodurch dieses die Bindung zum anderen Sauerstoffatom bricht und eine negative Ladung erhält. Die Bindungselektronen wandern mit zum anderen Sauerstoffatom, werden dort zum freien Elektronenpaar und geben diesem Sauerstoff ebenfalls eine negative Ladung. Je ein freies Elektronenpaar der Sauerstoffatome des ehemaligen Luminols klappen rum zum benachbarten Kohlenstoffatom und bilden somit die neuen Doppelbindungen aus.



Korrekterweise sei hier angemerkt, dass die oben angeführte Valenzschreibweise des Sauerstoffs nicht korrekt ist. Sie bringt zwar den Doppelbindungscharakter des Moleküls zum Ausdruck, missachtet jedoch die die besetzten antibindenden Orbitale und den Radikalcharakter des Sauerstoffs. Bis heute ist noch keine richtige Valenzschreibweise für das Sauerstoffmolekül gefunden worden.

Beim letzten Reaktionsschritt, der Abspaltung des Stickstoffs, wird Energie in Form von Licht frei. Nur sehr wenig Energie geht in Form von Wärme verloren. Da die Temperatur der Lösung weit unter den Glühtemperaturen der beteiligten Stoffe liegt, spricht man auch von „Kalttem Licht“. Damit ein System chemoluminesziert, also Licht emittiert, muss die Reaktion exergonisch verlaufen, es muss also logischerweise Energie vom System abgegeben werden. Bei dieser Reaktion beträgt die freiwerdende Energie ca. 254 kJ/mol betragen, da blaues Licht mit der Wellenlänge von 450 nm emittiert wird. An der Reaktion müssen außerdem Atome oder Moleküle beteiligt sein, die sich unter den gegebenen Bedingungen in einen elektronisch angeregten Zustand überführen lassen, damit sie beim Rückfall in den Grundzustand ihre Energie in Form von Licht abgeben können.

Die bei der Reaktion frei werdende Energie wird beim Zusammentreffen der chemolumineszierenden Lösung mit der fluoreszierenden Lösung übertragen, d.h. die Atome bzw. Moleküle dieser Substanz werden durch die frei werdende Energie angeregt und anschließend in Form von Licht einer für den Farbstoff charakteristischen Wellenlänge emittiert. Bei diesem Versuch war im Erlenmeyerkolben Fluorescein, welches durch Zugabe der blau-chemolumineszierenden Lösung gelbgrün chemolumineszierte. Das Fluorescein hat dabei das Licht der Chemolumineszenz absorbiert und schließlich in Form von gelbgrüner Fluoreszenz emittiert.

Die Chemolumineszenz ist eine Art der Lumineszenz. Hier entsteht die Anregung durch eine chemische Reaktion. Es gibt aber noch andere Arten der Lumineszenz, wie z.B. die Biolumineszenz, als Spezialform und Chemolumineszenz, oder, die Photolumineszenz mit den beiden Formen der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz.

Die Biolumineszenz verläuft wie die Chemolumineszenz, nur eben durch biochemische Reaktionen. Der bekannteste Vertreter ist wohl das Glühwürmchen. Als Startsubstanz dient das Luciferin, welches enzymatisch oxydiert wird, wobei die Energie in Form von Licht frei gesetzt wird.

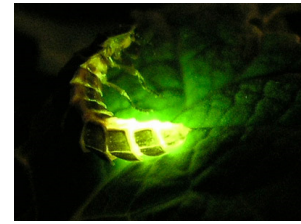


Abb. 4: Glühwürmchen<sup>[8]</sup>

Ein weiterer großer Bereich der Lumineszenz ist die Photolumineszenz. Unterschieden werden die Fluoreszenz und die Phosphoreszenz. Die Substanz wird dabei mit Licht oder UV-Strahlung bestrahlt, wodurch Elektronen auf einen höheren Energie-Zustand angehoben werden. Sobald diese von diesem Zustand zurück fallen emittieren sie die Energie in Form von Licht.

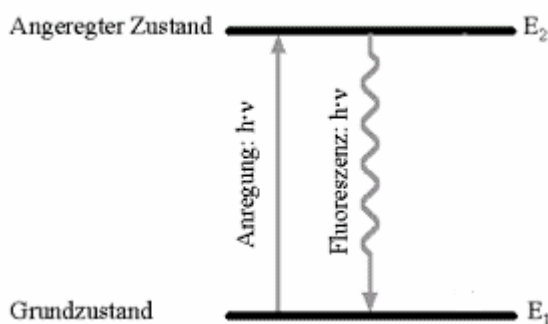


Abb. 5: Das Elektron wird durch Anregungslicht (UV-Licht) in den angeregten Zustand überführt. Da sich das Elektron aus energetischen Gründen hier nicht halten kann, fällt es unter Emission von längerwelligem Licht in den Grundzustand zurück, was der Mensch als Fluoreszenz wahrnimmt.<sup>[5]</sup>

Von Fluoreszenz spricht man jedoch nur dann, wenn das Licht innerhalb von 10 sek. nach der Bestrahlung emittiert wird. Wird das Licht nach mehr als 10 sek. emittiert, spricht man von Phosphoreszenz. Das Nachleuchten kann in diesem Fall bis zu mehreren Stunden andauern.

Die Chemolumineszenz begegnet uns im Alltag in Form der Knicklichter. Diese bestehen sozusagen aus zwei Röhren. In der äußeren befindet sich meist Diphenyloxalat und ein Farbstoff, in dem inneren Röhrcchen befindet sich Wasserstoffperoxid. Wird das innere Röhrcchen, welches aus Glas besteht, zerbrochen, so tritt die Wasserstoffperoxid-Lösung aus.

- 1) Ein Knicklicht besteht aus einem äußeren Röhrchen aus Plastik.
- 2) Das innere Glasröhrchen enthält eine Wasserstoffperoxid-Lösung.
- 3) Die Flüssigkeit im äußeren Röhrchen enthält einen Farbstoff (z.B. 9,10-Bis(phenylethynyl)anthracen) und Diphenyloxalat.
- 4) Durch Knicken wird das Glasröhrchen zerbrochen, die Wasserstoffperoxid-Lösung tritt aus
- 5) und reagiert mit dem Diphenyloxalat, wobei Chemolumineszenz auftritt.

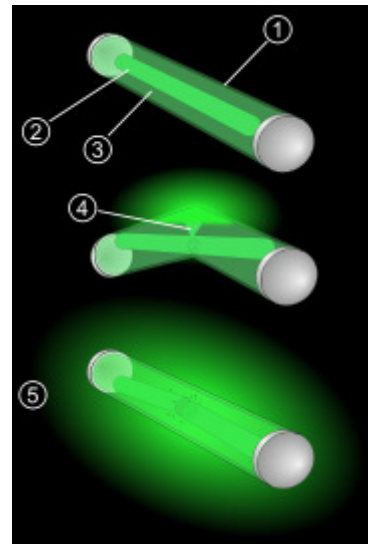
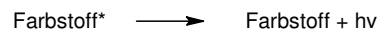
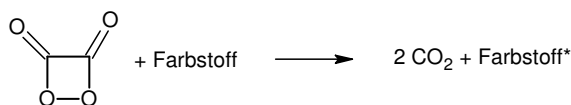
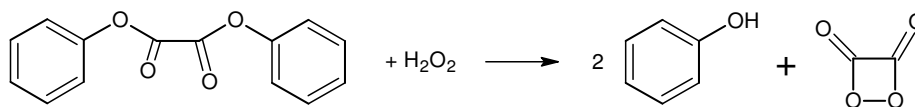


Abb. 6: Funktionsweise eines Knicklichts<sup>[9]</sup>

Die Reaktionsgleichung lässt sich dementsprechend folgendermaßen zusammenfassen:



[9]

Das Sternchen steht für den angeregten Zustand. Der Farbstoff wird durch die Energie, die beim Zerfall des Esters zu Kohlenstoffdioxid frei wird, auf einen höheren elektronischen Zustand angeregt. Da dieses Niveau energetisch sehr instabil ist, fällt das Molekül jedoch wieder zurück in den Ausgangszustand und emittiert dabei Licht.

Die Knicklichter kennen wir zwar heute vor allem von Partys, ihre eigentliche Verwendung ist jedoch eine sehr sinnvolle. Sie dienen z.B. als Notbeleuchtung oder Markierung von zu transportierenden Gütern, weil sie leicht mitzunehmen und gut zu verwenden sind. Ebenso dienen sie Fischern, um die Spitze der Angel im Wasser erkennen zu können.

## 10. Didaktische Analyse

Die Lumineszenz wird im Lehrplan nicht explizit erwähnt und passt daher am besten in die Jahrgangsstufe 12 unter das Thema „Farbstoffe“. Bei den Schülern wird durch die leuchtende Flüssigkeit sicherlich Interesse geweckt, zumal sie gleich eine Verknüpfung zu den Knicklichtern schlagen werden, die sie von Partys kennen. Sie werden dadurch nicht nur verstehen warum Flüssigkeiten von sich aus Leuchten können, sondern auch in der Lage sein nach zu vollziehen,

woher die unterschiedlichen Farben stammen. Das Ergebnis des Luminol-Versuches ist vor allem in Dunkelheit sehr gut sichtbar. Da die Substanz Luminol jedoch mit 5 g für 43 Euro sehr teuer ist, empfiehlt sich der Versuch nicht als Gruppenversuch für Schüler. Man könnte jedoch die verschiedenen Lösungen von je zwei Schülern herstellen lassen und schließlich auch das Überführen in die fluoreszierende Lösung von einem Schüler durchführen lassen. Der Materialaufwand ist alles andere als hoch, lediglich die Herstellung der Lösung nimmt etwas Zeit in Anspruch.

Das Thema Lumineszenz eignet sich hervorragend um Referate für stillere Schüler zu verteilen. Vorher sollten sie jedoch wissen worauf die Farbigekeit von Feststoffen beruht. Bevor die Chemolumineszenz besprochen wird, sollte die Fluoreszenz besprochen werden, z.B. mit dem Nachweis von Vitamin B1 und B2, denn bei dem Versuch spielt lediglich die Emission von Licht eine Rolle und noch nicht die chemische Reaktion, die auch in der Lage sein kann Elektronen anzuregen.

## 11. Literatur

Versuchsquelle:

[1] Seilnacht, T., *Kaltes Feuerwerk*, <http://www.seilnacht.com>, (letzter Zugriff: 27.01.09, 15:09 Uhr)

Fachquellen:

[2] Andrade, A., *Chemolumineszenz und Farbstoffe*, Eberhard Karls Universität Tübingen, Fakultät für Chemie und Pharmazie, 2008, <http://www.uni-tuebingen.de/straehle/kristallstrukturanalyse/pdf/farbstoff3.pdf>, (letzter Zugriff: 27.01.09, 15:09 Uhr)

[3] Dörfler, A., *Chemolumineszenz*, Universität Bayreuth, Didaktik der Chemie, <http://www.old.uni-bayreuth.de/departments/didaktikchemie/umat/chemolumineszenz/chemolum.htm#was%20ist%20chemolumineszenz>, (letzter Zugriff: 27.01.09, 15:09 Uhr)

[4] *Lehrplan Chemie für die Jahrgangsstufen G7 bis G12* des hessischen Kultusministeriums, 2005 ([http://www.kultusministerium.hessen.de/irj/HKM\\_Internet?uid=3b43019a-8cc6-1811-f3ef-ef91921321b2](http://www.kultusministerium.hessen.de/irj/HKM_Internet?uid=3b43019a-8cc6-1811-f3ef-ef91921321b2))

[5] PAS-Tech Gasanalytik GmbH, Hamburg, *Photo Akustische Spektroskopie*, <http://www.pas-tech.com/photoakustik.html> (letzter Zugriff: 27.01.09, 15:09 Uhr)

[6] Rother, I., *Chemilumineszenz*, Phillips-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, 1980, [http://www.chids.de/dachs/expvotr/121Chemilumineszenz\\_Rother\\_Scan.pdf](http://www.chids.de/dachs/expvotr/121Chemilumineszenz_Rother_Scan.pdf), (letzter Zugriff: 27.01.09, 15:09 Uhr)

[7] Unfallkasse Hesse (UKH), Hessisches Kultusministerium, *Hessisches GefahrstoffInformations System Schule (HessGISS)*, Version 11.0, 2006/2007

[8] Westdeutscher Rundfunk Köln, Jetzt ist Glühwürmchen-Zeit, [http://www07.wdr.de/themen/panorama/25/gluehwuermchen/\\_mo/gluehwuermchen\\_fotos.jhtml](http://www07.wdr.de/themen/panorama/25/gluehwuermchen/_mo/gluehwuermchen_fotos.jhtml), (letzter Zugriff: 27.01.09, 15:09 Uhr)

[9] Wikimedia Foundation Inc., <http://de.wikipedia.org> (letzter Zugriff: 27.01.09, 15:09 Uhr)