

Oszillierende Fluoreszenz und Chemolumineszenz

Geräte:

Waage, Messzylinder 50 ml, Erlenmeyerkolben 100 ml, Messpipette 200-500 μ l, UV-Lampe (sogenannte Wood-Lampe, $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$), z.B. ein Geldscheinprüfer, Magnetrührer (optional)

Chemikalien:

Malonsäure (Xn)



Kaliumbromat (O, T)



Schwefelsäure 6 N (C)



Tris-(2,2'-bipyridyl)-ruthenium(II)-chlorid (?)

Ammoniumcer(IV)-sulfat

Durchführung:

Man setzt getrennt folgende Lösungen an:

Lösung A: 2,0 g Malonsäure und 30 ml 6 N Schwefelsäure werden mit destilliertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt

Lösung B: 0,75 g Kaliumbromat und 25 mg Ammoniumcer(IV)-sulfat in 50 ml destilliertem Wasser

Lösung C: 2,5 mg Tris(bipyridyl)-ruthenium(II)-chlorid in 500 μ l destilliertem Wasser

Man stellt den Erlenmeyerkolben mit Lösung A auf den Magnetrührer und fügt 250 μ l Lösung C zu. Dann wird der Raum abgedunkelt und der Kolben von der Seite mit der UV-Lampe beleuchtet. Man schaltet den Magnetrührer ein und gibt Lösung B zu.

Die Flüssigkeit fluoresziert zunächst nicht. Nach einigen Minuten tritt eine helle rosafarbene Fluoreszenz auf, die in der Folge alle 25-30 Sekunden für etwa 5 Sekunden verschwindet und dann erneut auftritt (sollten die Oszillationen nach 5 Minuten noch nicht eingesetzt haben, so hilft ein vorsichtiges Erwärmen des Kolbenbodens auf dem Drahtnetz über einem Brenner: es tritt dann, von der erwärmten Stelle ausgehend, eine rosarote Fluoreszenz auf, die sich bald auf die ganze Flüssigkeit ausbreitet). Schaltet man die UV-Lampe aus, so erkennt man - nach Adaptation der Augen im völlig abgedunkelten Raum - ein periodenweises schwaches Aufleuchten der Flüssigkeit etwa alle 25-30 Sekunden, das wenige Sekunden danach bei Licht beobachtet man einen Farbwechsel von gelborange nach blassgelb und zurück. Die Oszillationen dauern für ca. 15 Minuten. Nach einigen Minuten ist die Flüssigkeit nicht

Entsorgung:

Die Lösung kann nach Neutralisation zum Abwasser gegeben werden.

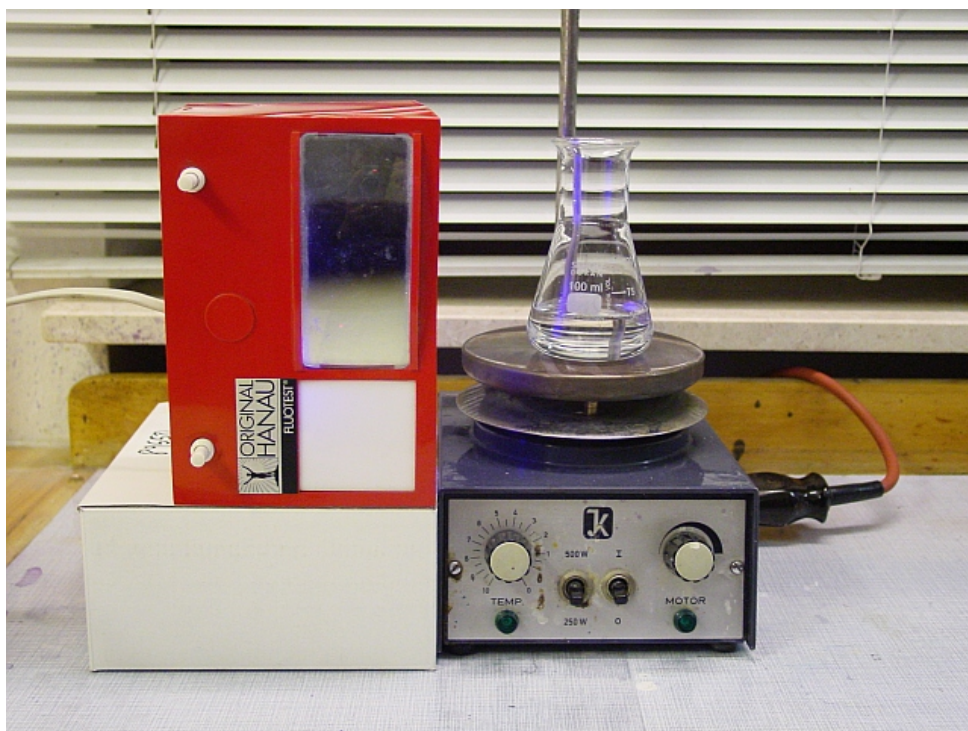
Erklärung:

Bei der Oxidation von Malonsäure durch Bromat im sauren Medium mit Cer(IV)-Ionen als Katalysator entstehen letztlich Bromid, Ameisensäure, Wasser und Kohlenstoffdioxid.

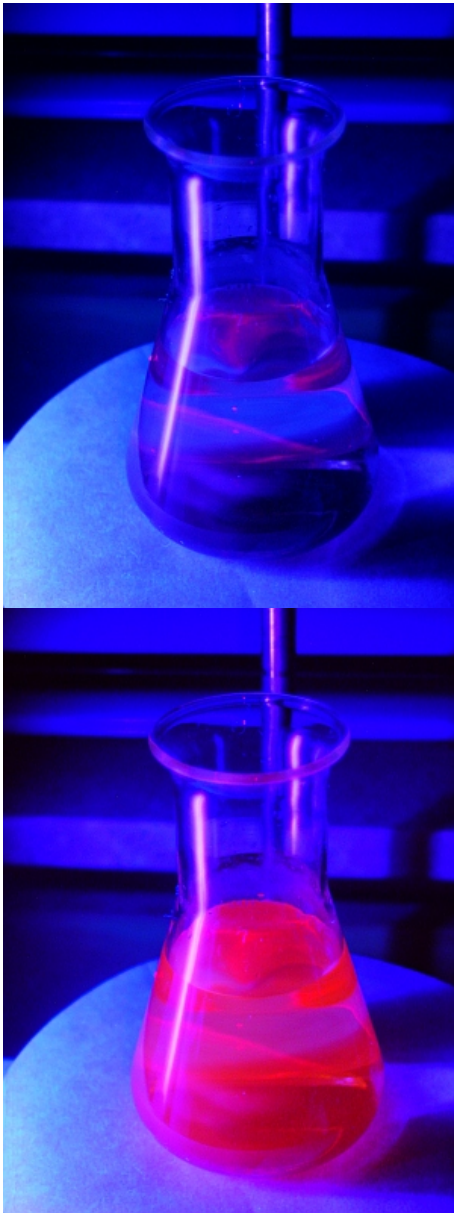


Der Reaktionsablauf ist jedoch sehr komplex. Es spielen sich mehrere konkurrierende Prozesse ab, die dazu führen, daß die Konzentrationen bestimmter Reaktionszwischenprodukte in periodischen Abständen schwanken (zum detaillierten Mechanismus der Reaktion siehe Literatur). Durch kurzzeitig auftretende starke Oxidationsmittel (insbesondere BrO_2^-) wird Ruthenium(II) zu Ruthenium(III) oxidiert. Das dreiwertige Ruthenium fluoresziert im UV-Licht nicht, wodurch die im Versuch beobachteten Oszillationen eintreten. Die Rückbildung von Ruthenium(II) aus der dreiwertigen Oxidationsstufe ist mit einer - in dieser Versuchsanordnung schwachen, aber sichtbaren - Chemolumineszenz verbunden (siehe dazu auch hier: <http://illumina-chemie.de/chemilumineszenz-von-%28bipy%293rucl2-t3161.html#47291>).

Bilder:

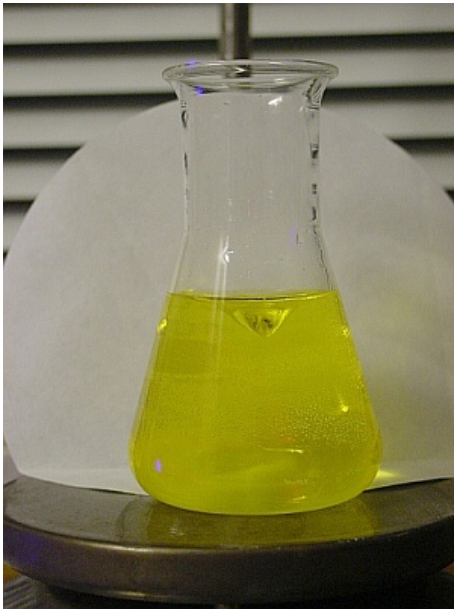


Versuchsaufbau



Oszillation unter UV-Licht





Oszillation bei Tageslicht

Literatur:

Field, R. J., Schneider, F. W., "Oszillierende chemische Reaktionen und nichtlineare Dynamik." *Chemie in unserer Zeit* **22** (1988): 17-29

Brandl, H., *Oszillierende chemische Reaktionen und Strukturbildungsprozesse*. Praxis Schriftenreihe Chemie Band 46, Aulis-Verlag Deubner Co. KG Köln, 1987 (ISBN N 3-7614-0993-1)