

Chemiluminescencja singletowego tlenu

Osobliwy przypadek

Marek Ples

Chemiluminescencja to fascynujące zjawisko emisji światła, będące bezpośrednim skutkiem reakcji chemicznych. W przeciwieństwie do świecenia wywołanego światłem (jak w fluorescencji), tutaj źródłem energii niezbędnej do emisji fotonów nie jest promieniowanie zewnętrzne, lecz energia wydzielana podczas reakcji chemicznej. W jej trakcie powstają cząsteczki w stanie wzbudzonym, które wracając do stanu podstawowego, uwalniają nadmiar energii w postaci światła. Chemiluminescencja występuje w przyrodzie (np. u świetlików i niektórych organizmów morskich), znajduje zastosowanie w analizie chemicznej, a także stanowi podstawę wielu efektownych eksperymentów edukacyjnych.

Jednym z bardziej intrygujących przykładów chemiluminescencji jest emisja światła związana z tlenem molekularnym - czyli zwykłym, dwuatomowym O_2 , którego obecność w atmosferze umożliwia oddychanie organizmom tlenowym. Choć mogłoby się wydawać, że jest to substancja dobrze poznana i przewidywalna, to właśnie tlen cząsteczkowy okazuje się być pod pewnym względem wyjątkowy. W warunkach naturalnych tlen występuje niemal wyłącznie w stanie podstawowym, zwanym **trypletowym** (3O_2). W tej formie jego dwa zewnętrzne elektrony są niesparowane i znajdują się na orbitalach o tej samej energii, co sprawia, że cząsteczka ta ma charakter paramagnetyczny i wykazuje ograniczoną reaktywność chemiczną [1].

Zupełnie inaczej zachowuje się natomiast tlen w stanie **singletowym** (1O_2), w którym wszystkie elektrony są sparowane. Choć konfiguracja ta wydaje się bardziej uporządkowana, jest ona paradoksalnie formą wzbudzoną, o wyższej energii niż stan podstawowy i co stanowi odwrócenie sytuacji typowej dla większości innych pierwiastków i związków chemicznych. Tlen singletowy jest nietrwały i ma tendencję do szybkiego powrotu do stabilniejszego stanu trypletowego. W momencie tego przejścia energia różnicy poziomów energetycznych zostaje przekazana do otoczenia - częściowo w postaci ciepła, a częściowo w postaci promieniowania elektromagnetycznego. Jeśli emisja ta przybiera postać światła, mamy do czynienia właśnie z chemiluminescencją [2] [3].

Aby zaobserwować to zjawisko, w warunkach laboratoryjnych wytworzymy niewielką ilość tlenu w stanie singletowym i za pomocą prostych środków spróbujemy zarejestrować towarzyszącą temu emisję światła. Pomimo swojej subtelności, będzie to bezpośredni dowód na istnienie i właściwości tej niezwykłej formy jednego z najważniejszych pierwiastków w przyrodzie.

Czego potrzebujemy?

Tym razem potrzebujemy kilku dosyć niebezpiecznych odczynników, takich jak:

- nadtlenek wodoru H_2O_2 30% (perhydrol),
- wodorotlenek sodu NaOH,
- chlor Cl_2 .

W tym doświadczeniu wykorzystuje się NaOH, który jest mocną zasadą i ma silne działanie żrące. Perhydrol jest także żrący; w zetknięciu ze skórą wywołuje zmiany martwicze. Należy bezwzględnie unikać zanieczyszczenia oczu lub skóry. Konieczne jest stosowanie rękawic i okularów ochronnych. Chlor jest silnie trujący, doświadczenie trzeba prowadzić pod wyciągiem lub na zewnątrz. Konieczne jest stosowanie odpowiednich środków ochrony osobistej.

Trzeba bezwzględnie przestrzegać powyższych środków bezpieczeństwa! Jeśli chodzi o chlor, to najwygodniej byłoby go pozyskiwać z odpowiedniej butli gazowej. W razie jej braku gaz ten można wytworzyć w reakcji $KMnO_4$ z kwasem chlorowodorowym $HCl_{(aq)}$ lub przez elektrolizę roztworu tego kwasu.

Doświadczenie

Najpierw musimy sporządzić roztwór wodorotlenku sodu. W 35 cm^3 wody destylowanej należy rozpuścić 5 g wodorotlenku sodu. W innej zlewce odmieramy $7,5\text{ cm}^3$ nadtlenku wodoru. Oba roztwory musimy schłodzić do temperatury $2-4^\circ\text{C}$ (Fot. 1).

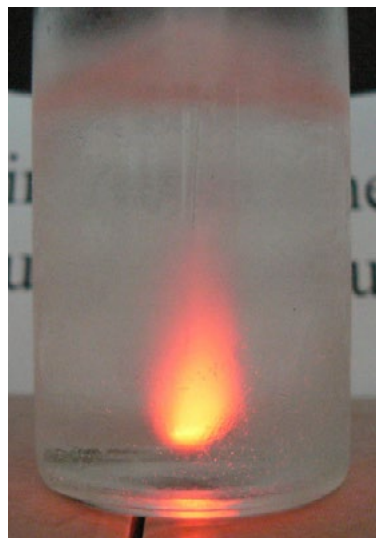
Kiedy roztwory będą odpowiednio schłodzone, to należy je zlać razem i szybko wymieszać. Następnie przez roztwór przepuszczamy strumień chloru. Chlor najlepiej



Fot. 1 – Przygotowane roztwory



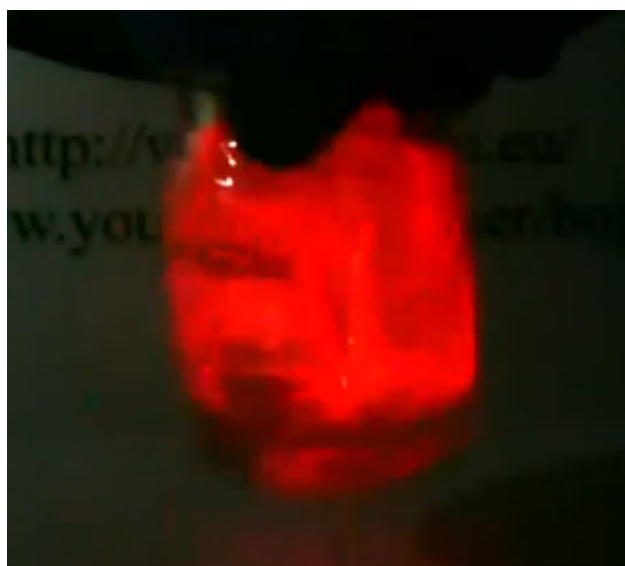
Fot. 2 – Układ reakcyjny



Fot. 3 – Chemiluminescencja singletowego tlenu



Fot. 4 – Wprowadzanie gazowego chloru ponad powierzchnię roztworu



Fot. 5 – Chemiluminescencja widoczna podczas wytrząsania

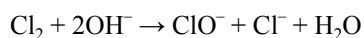
dostarczać rurką z wąskim ujściem. Można w tym celu wykorzystać szklaną pipetę pasteurowską (Fot. 2).

Po zaciemnieniu laboratorium możemy z łatwością dostrzec jasnoczerwoną poświatę powstającą wokół strumienia chloru. Zdjęcia przy wydłużonym czasie ekspozycji pozwalają docenić piękno tego zjawiska (Fot. 3). Doświadczenie można też przeprowadzić inaczej. Alkaliczny roztwór nadtlenku wodoru należy wlać wtedy do butelki, a chlor wprowadzić **nad** powierzchnię cieczy (Fot. 4).

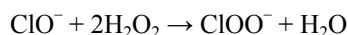
Chlor jest stosunkowo ciężkim gazem, więc wypełniająca naczynie powoduje wyparcie z niego powietrza. W czasie wytrząsania mieszanina rozbłyskuje jasnym światłem (Fot. 5).

Wyjaśnienie

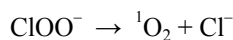
W silnie zasadowym roztworze wodorotlenku sodu i nadtlenku wodoru dochodzi do reakcji z chlorem, dzięki czemu powstaje podchloryn:



Następnie nadtlenek wodoru reaguje z jonem podchlorynowym dając w wyniku jon nadtlenochlorowy:



Jon nadtlenochlorowy jest nietrwały i szybko rozpada się na cząsteczkę tlenu i jon chlorkowy:



Różnica energii pomiędzy stanem podstawowym a stanem singletowym wynosi 94,3 kJ/mol. Odpowiada to energii promieniowania o długości fali około 1270 nm, a więc w zakresie bliskiej podczerwieni. Taka emisja chemiluminescencyjna nie jest widoczna gołym okiem, ponieważ światło to leży poza zakresem widzialnym [4] [5].

Przy wysokim stężeniu tlenu singletowego może dodatkowo dochodzić do emisji promieniowania o długości fali 634 nm, czyli w zakresie czerwieni. Zjawisko to zachodzi podczas zderzeń dwóch cząsteczek ${}^1\text{O}_2$. Właśnie taką emisję obserwujemy w omawianym doświadczeniu.

Innym przypadkiem, w którym można zaobserwować chemiluminescencję gazu jest świecenie wzbudzonego chemicznie azotu [6].

Mgr Marek Ples

Katedra Biomechatroniki, Wydział Inżynierii Biomedycznej

Politechnika Śląska

marek.ples@o2.pl, www.weirdscience.eu

Literatura:

- [1] Bartosz G., *Co to są reaktywne formy tlenu?*, w: *Druga twarz tlenu*, Wyd. II, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2008, str. 19
- [2] Laingl M., *The Three Forms of Molecular Oxygen*, Journal of Chemical Education, 66 (6), 1989, str. 453-455
- [3] Pinto G., Rohrig B., *Use of chloroisocyanurates for disinfection of water*, Journal of Chemical Education, 80(1), 2003, str. 41-44
- [4] Roesky H. W., Möckel K., *Niezwykły świat chemii*, Wydawnictwo Adamantan, 2001, str. 161-163
- [5] Schweitzer C., Schmidt R., *Physical Mechanisms of Generation and Deactivation of Singlet Oxygen*, Chemical Reviews 103 (5), 2003, str. 1685-1757
- [6] Ples M., *Niezwykłe światło – o toksycznym chlorze i chemiluminescencji wzbudzonego azotu*, Chemia w Szkole, 4 (2022), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 48-53