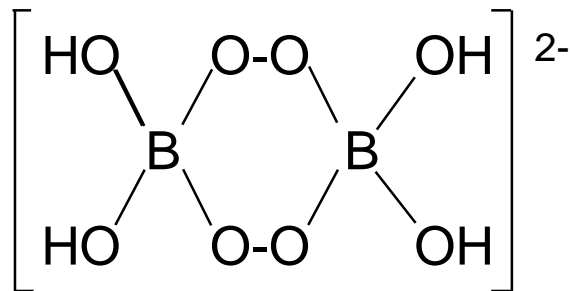


# IMPIEGO del PERBORATO in redox e per l'attivazione della luminescenza

# REATTIVITA' REDOX del PERBORATO DI SODIO ESAIDRATO

La struttura dello ione perossoborato è la seguente:



Lo stato di ossidazione dell'ossigeno nel **gruppo perossido  $-(\text{O-O})^{2-}$**  è -1

A temperatura di circa  $60^\circ\text{C}$  il perborato si **decompone in soluzione acquosa liberando perossido di**

**idrogeno  $\text{H}_2\text{O}_2$** , instabile rispetto alla reazione di **disproporzione**:



Dunque, il perborato può, agire **sia come ossidante** (l'ossigeno del gruppo perossido si riduce allo stato di ossidazione -2) **sia come riducente** (l'ossigeno si ossida e si forma ossigeno molecolare  $\text{O}_2$  con numero di ossidazione 0). Il perborato è in grado, ad esempio, di essere ridotto da  $\text{KI}$  (che si ossida ad  $\text{I}_2$  di colore scuro) o di essere ossidato da  $\text{KMnO}_4$  (che si riduce a  $\text{Mn}^{2+}$ ).

# ESPERIENZA di LABORATORIO

# REATTIVITA' REDOX del PERBORATO DI SODIO ESAIDRATO

- Prendere 2 provette da 25 mL e disporle nel porta provette
- Sciogliere 0.5 g in un beaker da 150 mL circa di perborato in 15 ml di soluzione di acido solforico  $H_2SO_4$  4 M
- Utilizzare la soluzione per le due prove seguenti:

Provetta 1) aggiungere 3-4 ml di soluzione di perborato e poi aggiungere 1 ml circa di soluzione 0.02 M di  $KMnO_4$ .

Provetta 2) aggiungere 3-4 ml di soluzione di perborato e poi aggiungere aggiungere 2 ml circa di una soluzione al 2% in peso di KI.



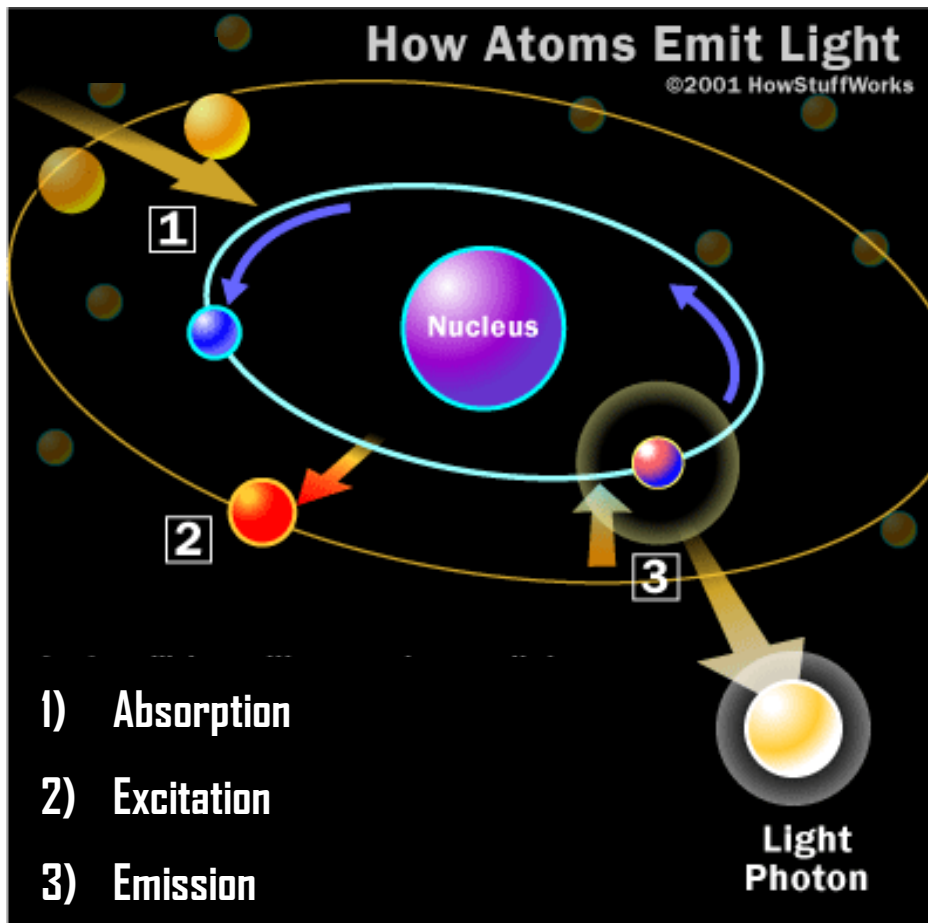
# IMPIEGO del PERBORATO per l'attivazione della luminescenza

# ASSORBIMENTO ed EMISSIONE

## Alcune nozioni di base

Le onde elettromagnetiche sono caratterizzate sia da una lunghezza d'onda  $\lambda$  che da una frequenza  $\nu$  che sono tra loro in relazione tramite la legge  $\lambda \nu = c$  = velocità della luce nel vuoto = 300.000 km/s

Inoltre i fotoni sono portatori di una energia  $E = h \nu$



I fotoni interagiscono con gli elettroni in tre modi:

**Assorbimento:** un fotone viene assorbito da un elettrone che va dal livello energetico iniziale  $E_1$  al livello eccitato  $E_2$ , con:  $E_2 = E_1 + h\nu$

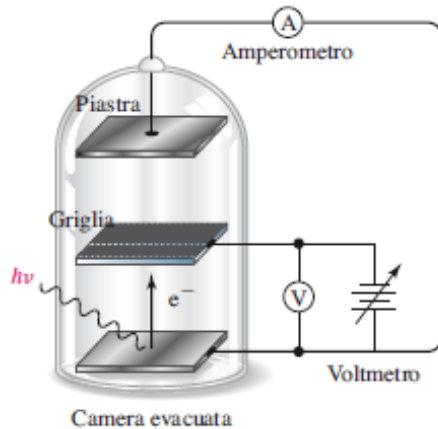
**Emissione spontanea:** l'elettrone che si trova in uno stato eccitato decade dal livello  $E_2$  al livello  $E_1$ , con  $E_1 = E_2 - h\nu$ .

**Emissione stimolata:** un elettrone che si trova in uno stato eccitato, che viene colpito da un fotone può diseccitarsi **emettendo un altro fotone.**

# Effetto fotoelettrico e modello di Bohr (cfr. capitolo 7 Silberberg)

## Alcune nozioni di base

**Dati sperimentali:** interazione luce / materia → spettri caratteristici



di emissione  
di assorbimento

**Einstein:** effetto fotoelettrico: ipotizza natura corpuscolare della luce con energia del fotone

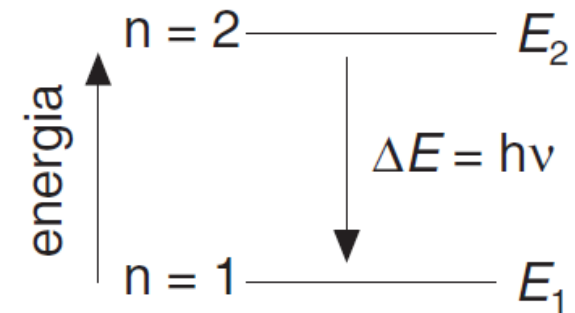
$$E = h \nu$$

## Bohr:

Un atomo può scambiare energia con l'esterno solo se un suo elettrone passa da un'orbita stazionaria a un'altra. Se ciò avviene, l'energia scambiata corrisponde all'assorbimento, o emissione, di un *fotone* con energia ( $h\nu$ ) pari alla differenza di energia tra i due stati coinvolti nella transizione.

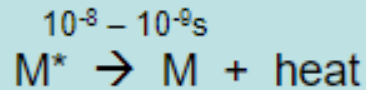
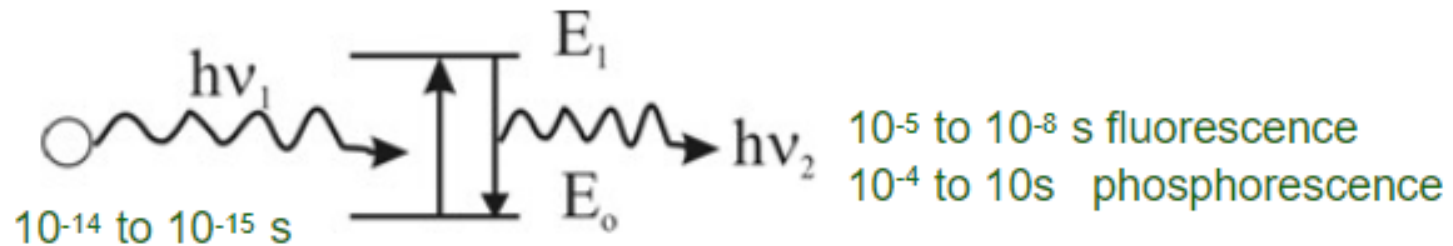
Se un elettrone passa dallo stato  $n = 2$  allo stato  $n = 1$  si ha l'emissione di un fotone di energia pari a:

$$E_2 - E_1 = h\nu$$



# FLUORESCENZA E FOSFORESCENZA

## Alcune nozioni di base



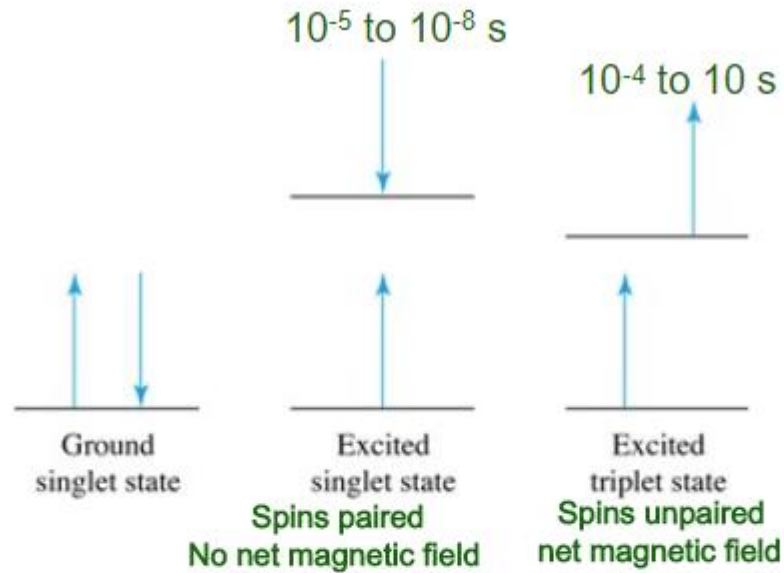
- Excitation of  $e^-$  by absorbance of  $h\nu$ .
- Re-emission of  $h\nu$  as  $e^-$  goes to ground state.
- Use  $h\nu_2$  for qualitative and quantitative analysis



# FLUORESCENZA E FOSFORESCENZA

## Differenti scale temporali

**Stato di singoletto:**  
elettroni con spin  
opposto



**Stato di tripletto:**  
elettroni con  
medesimo spin

Fluorescence

Phosphorescence

*Example of  
Phosphorescence*



0 sec



1 sec

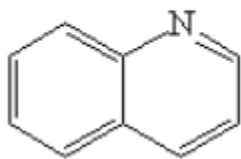


640 sec

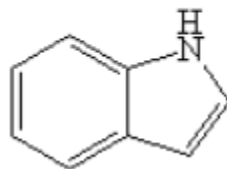
# FLUORESCENZA, FOSFORESCENZA E CHEMILUMINESCENZA

## Il ruolo della struttura

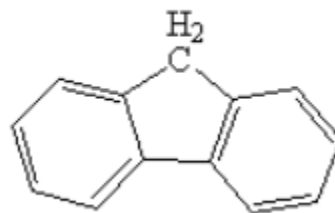
- Solitamente si tratta di composti aromatici, e cioè che contengono sistemi  $\pi$



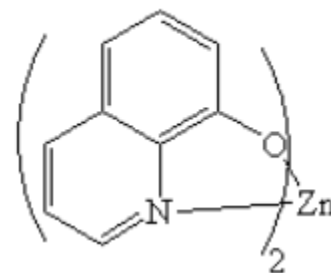
quinoline



indole



fluorene



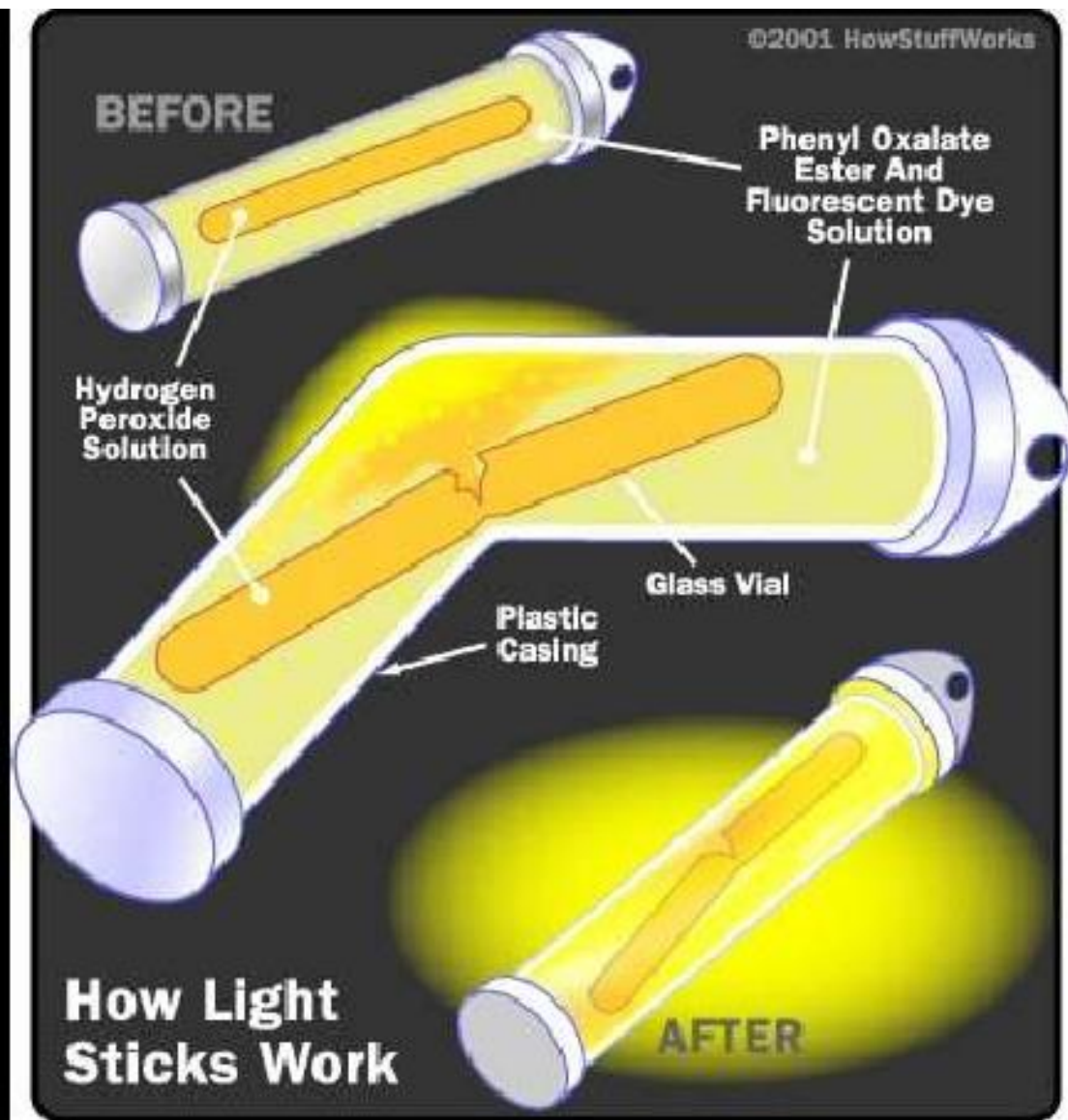
8-hydroxyquinoline

**Chemiluminescenza: l'eccitazione avviene attraverso «attivazione chimica» e non con radiazione elettromagnetica**

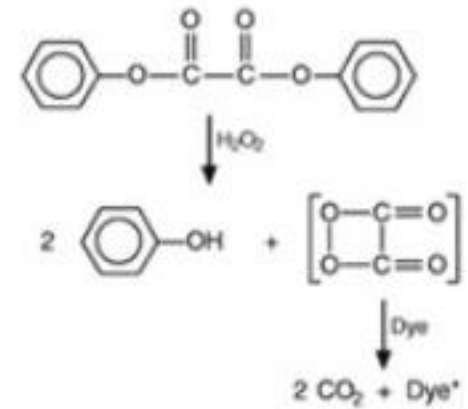
- chemical reaction yields an electronically excited species that emits light as it returns to ground state.
- relatively new, few examples



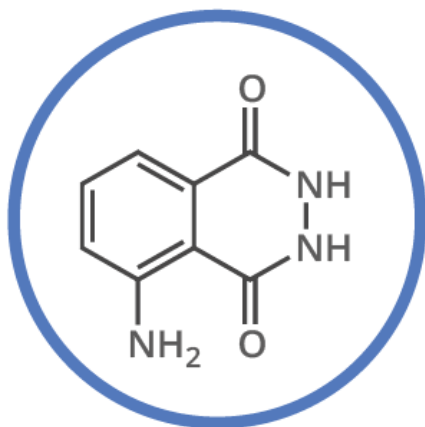
# LIGHT STICKS and GLOW STICK BRACELET



- phenyl oxalate ester (glow sticks)



# CRIME SCENE CHEMISTRY – LUMINOL



## WHAT TRIGGERS LUMINOL'S CHEMILUMINESCENCE?



**BLOOD**



**BLEACH**



**FAECES**



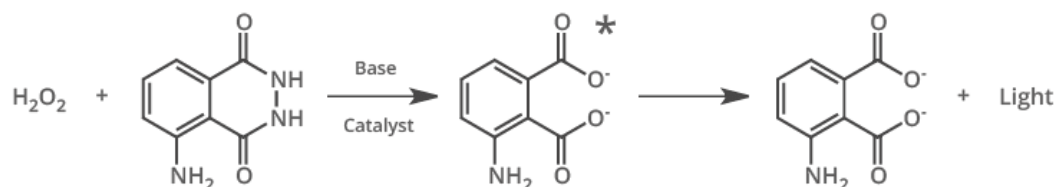
**URINE**



**HORSERADISH**

The reaction that triggers luminol's chemiluminescence has to be catalysed. The iron in blood can carry out this role, but luminol can also be oxidised by bleach to achieve the same effect. Enzymes in faeces and horseradish can also help trigger the reaction.

## HOW DOES LUMINOL REACT TO PRODUCE LIGHT?

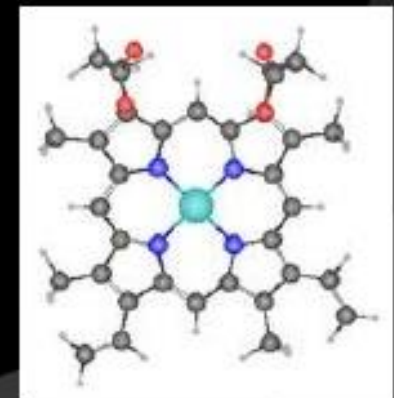


Luminol solution also contains an oxidising agent, such as hydrogen peroxide, and a base. In the presence of a catalyst, the reaction produces energy, promoting electrons in the product to higher energy levels, before they fall back down and release their excess energy as light.



# Forensic Application of Luminol

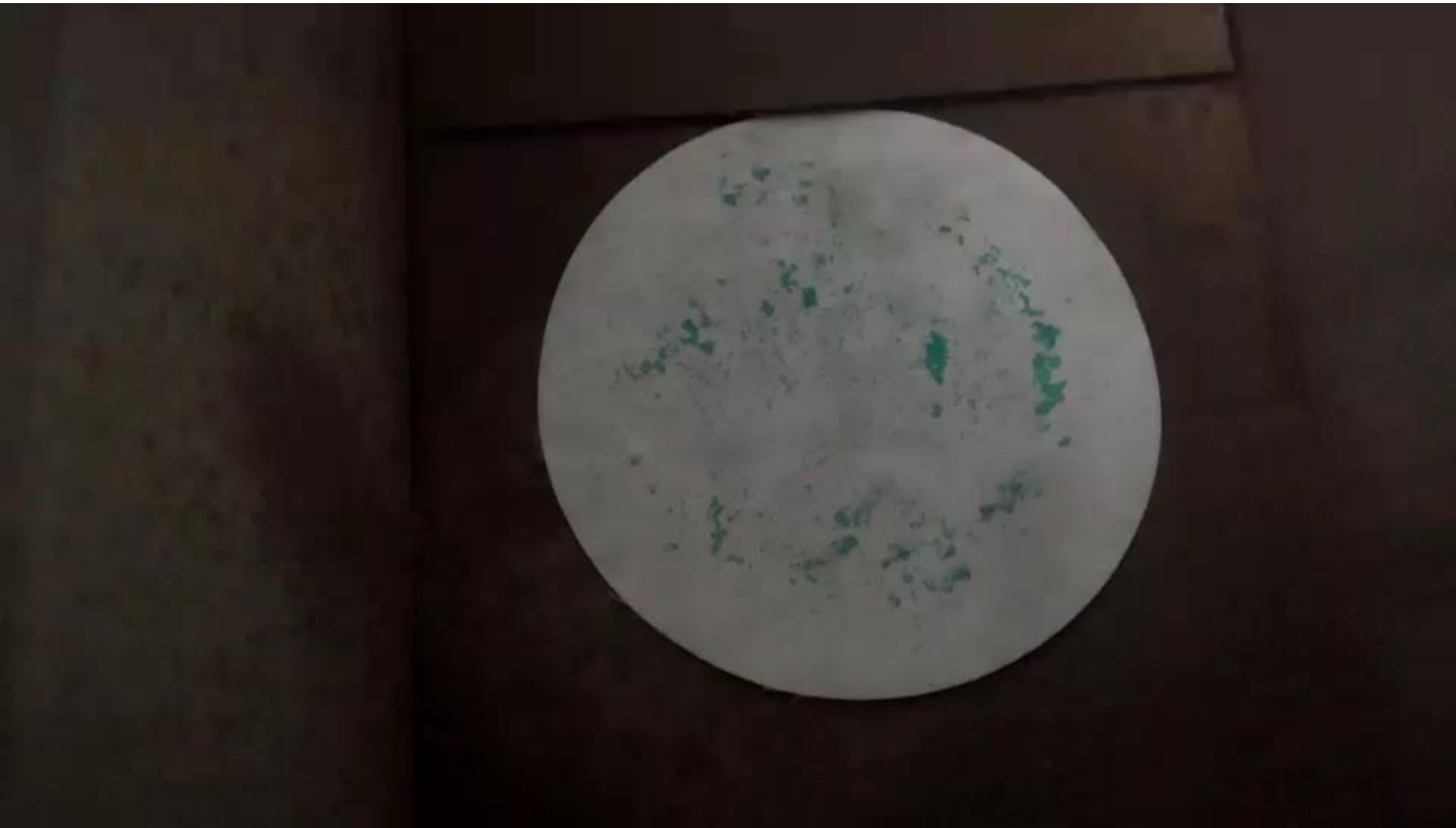
- 1930s: German forensic scientist discovered luminol could be used to test for presence of blood
- Blood is naturally alkaline (pH is slightly basic...7.35 to 7.45)
- Blood contains Hemoglobin, responsible for carrying oxygen throughout the body
- Hemoglobin contains the trace metal Iron (Fe)
  - Iron in hemoglobin catches oxygen atoms so RBC can carry them throughout the body
  - Iron in blood acts as a catalyst, oxidizing luminol and creating a faint glow





# Drawbacks of Luminol

- ⦿ Forensics in the media
- ⦿ Luminol may react with other chemicals and produce a glow, not just blood
  - Reacts with cleaning reagents, such as bleach
  - What can this tell us about a crime scene
- ⦿ Luminol can also destroy genetic evidence in blood
  - Makes DNA testing less efficient or impossible
  - Should not be used where there is little blood evidence present
    - You don't want to further dilute the blood with luminol or compromise the little genetic evidence available
- ⦿ Luminol often is used as a last resort to support trace evidence from the scene



# ESPERIENZA di LABORATORIO



# Equipments e vetreria necessari



Cilindro graduato



Beaker



Vetrini d'orologio



Beuta



Spatola



ancoretta  
magnetica



Piastra riscaldante  
e agitante



Pipetta Pasteur

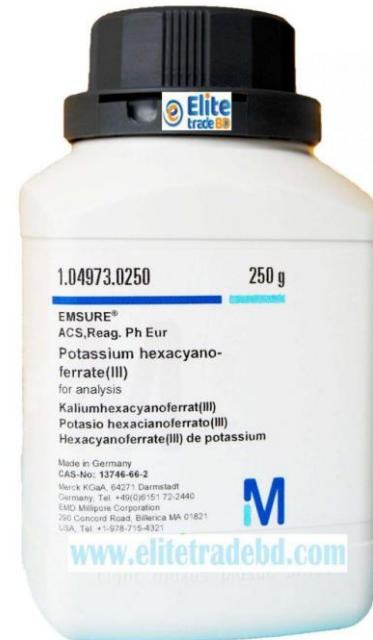
Imbuto  
a tramoggia



# Reattivi necessari

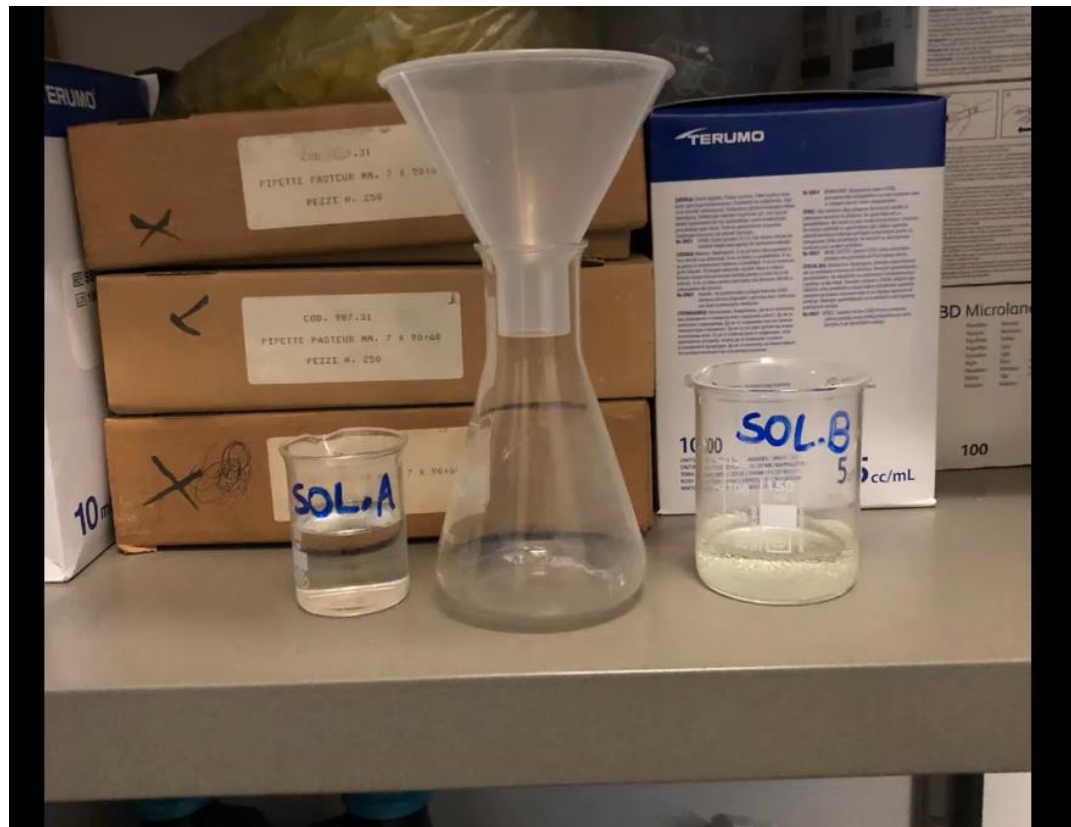


Perborato di sodio esaidrato



# Procedura sperimentale

1. Preparare una soluzione basica, dissolvendo 0.1 g circa di luminol su bilancia analitica in 38 mL di acqua distillata (usare cilindro graduato da 100 mL) e aggiungere 2 mL di NaOH 3M (con pipetta Pasteur); lasciare sotto agitazione fino a completa dissoluzione (**soluzione A**).
2. Pesare circa 0.8 g sodio perborato su bilancia analitica e scioglierlo in 32 mL di H<sub>2</sub>O \*(usare cilindro graduato da 100 mL) ed aggiungere (con pipetta Pasteur) 4 mL di soluzione di K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] al 3% (**soluzione B**).
3. Andare in una stanza buia e **versare la soluzione A e B contemporaneamente** in un imbuto a tramoggia posto su di una beuta da 150 mL e visualizzare la luce emessa



\* Se non si scioglie e si ottiene una sospensione va bene comunque