

LED-Spektrometer mit LEGO® für Experimente mit Farben, Licht und Chemie

Einige Versuche und Überlegungen

1. Welches chemische Element für welche LED-Farbe – Elektronegativität visualisieren 1
2. Emissions- und Absorptionsfarben – Komplementärfarben, Farbenkreis 2
3. Photoreaktionen – passendes Licht führt zu chemischen Reaktionen 3
4. Lichtspektrum emittieren und absorbieren – innerer photoelektrischer Effekt 4
5. Photometer – die Lichtabsorption durch Farbstofflösungen messen 5
6. Fluoreszenz – sekundäres Licht messen 6
7. Spektrometrie ausserhalb des sichtbaren Bereichs 6

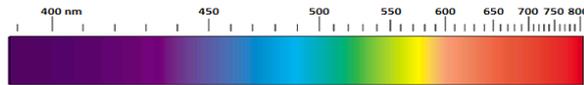
Einfach zusammensetzende Bausätze von LED-Spektrometern mit LEGO® sind im VSN-Shop erhältlich: <https://www.vsn-shop.ch/produkte/spektrometer-mit-lego/> (Zugriff 2.12.18)

Klemens Koch, PH Bern, Institut S II, Fachdidaktik Chemie, klemens.koch@phbern.ch, November 2018

1. Welches chemische Element für welche LED-Farbe – Elektronegativität visualisieren

Die LED wandeln elektrische Energie in Lichtenergie. Dieses Licht wird frei, wenn ein Elektron von einem höheren Energieniveau auf das Grundniveau hinunterfällt. Je stärker das Elektron vom Atomrumpf angezogen wird, desto mehr LED-Lichtenergie wird frei.

Die Lichtenergie sinkt im sichtbaren Bereich von **Blau über Grün und Gelb zu Rot**



und so sinken auch die Elektronegativität und die Ionisierungsenergie der beteiligten Atome.

Die LED bestehen aus Halbmetallen der Gruppen 13, 14 und 15 des Periodensystems

Gruppe 13 3 Aussen-e ⁻	EN	Gruppe 14 4 Aussen-e ⁻	EN	Gruppe 15 5 Aussen-e ⁻	EN
₅ B Bor	2,04	₆ C Kohlenstoff	2,55	₇ N Stickstoff	3,04
₁₃ Al Aluminium	1,61	₁₄ Si Silicium	1,90	₁₅ P Phosphor	2,19
₃₁ Ga Gallium	1,81	₃₂ Ge Germanium	2,01	₃₃ As Arsen	2,18
₄₉ In Indium	1,78	₅₀ Sn Zinn	1,96	₅₁ Sb Antimon	2,05

Typischerweise wird **Gallium aus Gruppe 13** mit **Stickstoff, Phosphor, Arsen oder Antimon aus Gruppe 15** gemischt, damit der Energieabstand zwischen Grund- und nächst höherem angeregtem Niveau für UV, sichtbares Licht oder IR passt. Die Mischungen haben alle Diamantstruktur und die Eigenschaften ändern nur graduell. Reine Elemente der Gruppe 14 haben einen zu grossen oder zu kleinen Energieabstand. Das Mischen oder Dotieren der oben genannten Elemente und teilweise noch zusätzlich mit Indium oder Aluminium ermöglicht und verbessert die Funktion der Leuchtdioden.

Die folgende Tabelle zeigt einige Zusammensetzungen in handelsüblichen LED (Mouser Electr. Inc. USA)

IR	rot	orange	gelb	grün	blau	UV
GaAs/GaSb	GaP _{0.85} As _{0.15}	GaP _{0.40} As _{0.60}	GaP _{0.65} As _{0.35}	GaP	GaP _{0.05} N _{0.95}	GaN

Für das Anpassen der Energiedifferenz werden häufig Elemente der Gruppe 15 verwendet.

Betrachten wir ihre Elektronegativität und Ionisierungsenergie im Vergleich zur Lichtenergie:

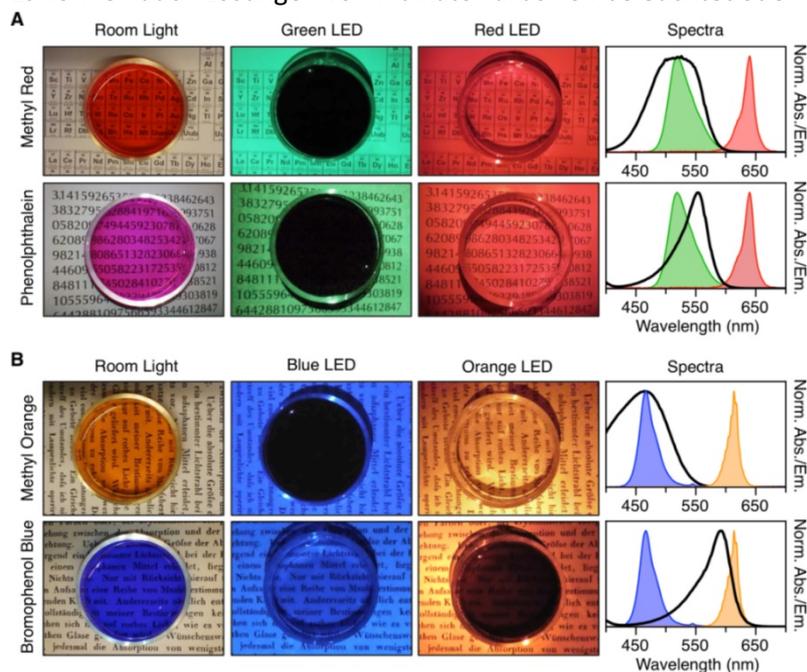
	Element	Elektro-negativität EN	Ionisierungs-energie/eV	Lichtenergie Photon/eV	EN Energie	Farbe
₇ N	Stickstoff	3,04	14,5	3,0	hoch	blau, UV
₁₅ P	Phosphor	2,19	10,5	2,4	mittel	grün
₃₃ As	Arsen	2,18	9,8	1,5	tief	rot, IR

Quelle: G. C. Lisensky, Beloit College, BCCE 2016 (4.8.16). A. B. Ellis et al.: A Materials Science Companion, 1993, ACS, Pauling's EN, Wikipedia ionisation energy http://www.uniterra.de/rutherford/tab_iong.htm (30.6.18)

2. Emissions- und Absorptionsfarben – Komplementärfarben, Farbkreis

Die verschiedenen Emissionsfarben der LED treffen z. B. beim Beleuchten der farbigen *LEGO*[®]-Bausteine oder anderer farbiger Gegenstände auf ihre komplementären Absorptionsfarben. Gegenstände erscheinen schwarz, wenn sie nur mit der Komplementärfarbe beleuchtet werden.

Es können auch Lösungen von Indikatorfarbstoffen beleuchtet oder durchleuchtet werden:

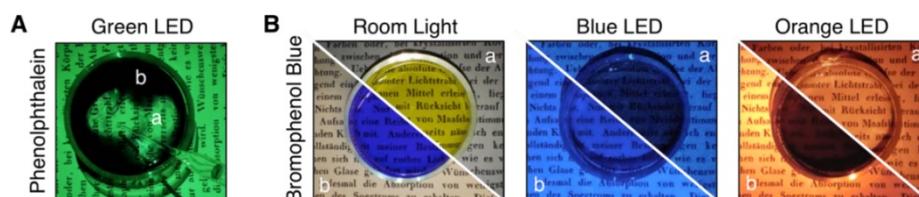


A Methylrot (in HCl aq 0.1 M) und Phenolphthalein (in KOH aq 0.1 M) bei Raumlicht, grüner oder roter Beleuchtung mit LED.

B Methylorange und Bromphenolblau (beide in KOH aq 0.1 M) bei Raumlicht, blauer oder oranger Beleuchtung mit LED.

Die Abbildungen links zeigen die normalisierten Absorptionsspektren für jeden Farbstoff (schwarze Linien) und das normalisierte Emissionsspektrum für jede LED (gefüllte Kurven).

Folgende Experimente zeigen, wie Änderungen im pH-Wert die Lichtabsorption durch die Indikator-Lösungen verändern:



A Neutralisation von KOH aq 0.1 M mit Phenolphthalein durch tropfenweise Zugabe von HCl aq 1 M
B konjugierte Base-Formen (b) und konjugierte Säure-Formen (a) von Bromophenolblau bei Raumlicht, blauer oder oranger LED-Beleuchtung

nach W R Algar: Demonstration of the Spectrophotometric Complementary Color Wheel Using LEDs and Indicator Dyes, DOI: 10.1021/acs.jchemed.5b00665, J. Chem. Educ. 2016, 93, 162–165 (auch Quelle der Abbildungen)

3. Photoreaktionen – passendes Licht führt zu chemischen Reaktionen

a. Nachleuchtfolien (schnell abklingende phosphoreszierende Folien)

Die Bestrahlung mit UV- oder blauem Licht bringt einen phosphoreszierenden Farbstoff zum Nachleuchten. Mit anderen Farben geht es nicht.

b. UV-Perlen

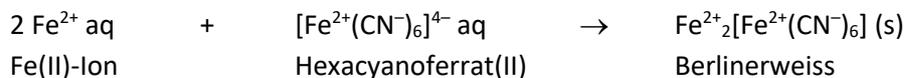
Die Bestrahlung mit UV-Licht bewirkt eine Verfärbung der Perlen durch Umlagerung in einem Molekül. Ohne UV-Licht verschwindet die Färbung wieder durch Wärme.

c. Cyanotypie – Photoreduktion von Fe(III)

Bei diesem Fotoverfahren entsteht Berlinerblau als Pigment. Das Photopapier ist mit grünem Ammoniumeisen(III)citrat imprägniert. Bei der Belichtung passiert folgende Photoreduktion, aber nur mit UV- oder blauem Licht. Das kann mit den verschiedenen Leuchtdioden getestet werden:



Nachher entsteht bei der Entwicklung mit Hexacyanoferrat (II) der Berlinerweiss-Komplex

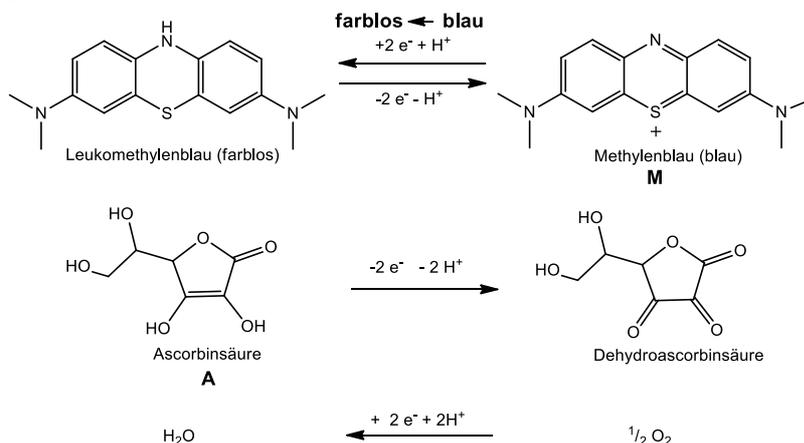


Der Berlinerweiss-Komplex wird schliesslich mit Wasserstoffperoxid oxidiert.



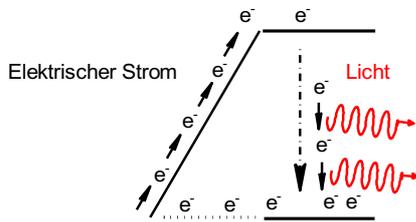
d. Methyleneblau – Photoreduktion durch Ascorbinsäure

Die Belichtung einer Lösung von Methyleneblau und Ascorbinsäure führt zu einer Photoreduktion von Methyleneblau, aber nur mit genügend Lichtenergie. Das kann mit den verschiedenen Leuchtdioden getestet werden:

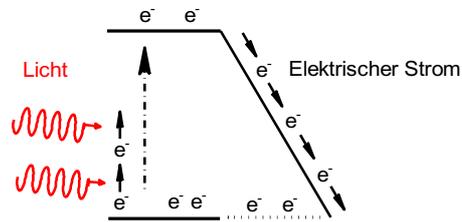


4. Lichtspektrum emittieren und absorbieren – innerer photoelektrischer Effekt

Eine LED (Light emitting diode) kann Licht emittieren und interessanterweise auch absorbieren:



Elektrischer Strom erzeugt Licht in einer LED. Elektronen werden durch elektrischen Strom (unfreiwillig) vom Grund-Niveau auf ein höheres Niveau befördert. Wenn sie wieder hinunterfallen, emittieren sie Licht.



Licht erzeugt elektrischen Strom in einer LED. Elektronen werden vom Grund- auf ein höheres angeregtes Niveau gehoben, fließen freiwillig als elektrischen Strom zurück und können gemessen werden oder Energie abgeben.

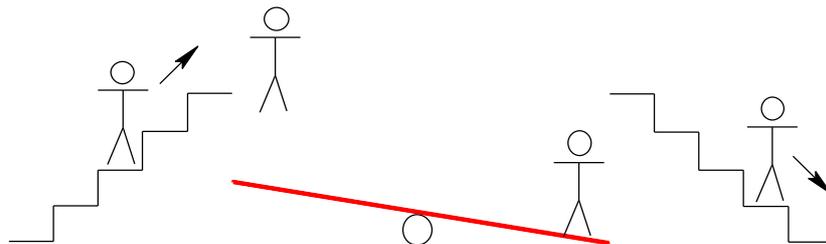
Der Elektronenstrom in der emittierenden LED führt zu einer Lichtemission, also einem Photonenstrom. Dieser bewirkt eine Anregung von Elektronen in einer anderen absorbierenden LED und so wieder zu einem elektrischen Elektronen-Strom I_{el} . Dieser erzeugt über dem elektrischen Widerstand R des Voltmeters eine messbare Spannung $U (= R \cdot I_{el}$ nach dem OHM'schen Gesetz).

Das ist auch das Funktionsprinzip von Solarzellen: Licht befördert Elektronen auf ein höheres Energieniveau und der daraus folgende elektrische Strom betreibt z. B. einen Taschenrechner. Auch in Digital-Kameras, z. B. in der Handykamera wird Licht absorbiert: Das bewirkt bei vielen kleinen Punkten (Pixeln) jeweils kleine elektrische Ströme, welche zusammen die Informationen für das Bild geben.

Untersuche mit verschiedenen Farbkombinationen: Welche LED können welche anderen LED anregen? Regt z. B. blaues Licht die rote LED an? Und umgekehrt?

EINSTEIN erklärte 1905 in Bern diesen „inneren photoelektrischen Effekt“ mit der Hypothese, dass Licht als Lichtquanta bzw. Photonen portioniert seien. Für die Anregung braucht es ein bestimmtes minimales Energiequantum, darunter geht es nicht. Die Energie von rotem Licht kann nicht einfach aufsummiert werden, um eine blaue LED anzuregen. Für diese Erklärungen erhielt Albert EINSTEIN 1921 den Nobelpreis.

Vergleiche die Situation mit einer „Photonenwippe“: Was entspricht was in der LED?



5. Photometer – die Lichtabsorption durch Farbstofflösungen messen

Das Photometer misst die Lichtintensität I_{Li} nach Absorption durch eine Farbstofflösung. Lichtquelle und -detektor sind LEDs gleicher Farbe. Im Detektor fliesst proportional zur Lichtintensität I ein elektrischer Strom I_{el} , der über einem Widerstand R als Spannung $U (= R \cdot I_{el})$ gemessen wird.

Messungen der Spannung an Detektor-LED

Miss und berechne bei Wasser a. ohne und b. mit Licht und dann mit den bereitstehenden Lösungen die Grössen gemäss Tabelle unten. Miss Lösungen unbekannter Konzentration.

Überlege vor jeder Messung, wie gross die Lichtintensität im Vergleich zu den bisherigen Messungen sein sollte. Begründe die korrekten Prognosen oder erkläre die Abweichungen.

Messung	Küvette enthält	Intensität I_{Li} als Spannung U am Detektor	Transmission T Verhältnis Messwert I / Ausgangsmesswert I_0	Absorption A $-\log T$ (vgl. Erklärung unten)
a. ohne Licht	nur Wasser	Sollwert: $I_{Li} = 0$ (kontrollieren!)	-	-
b. mit Licht, ohne Farbstoff	nur Wasser	Ausgangsmesswert $I_{Li0} = \underline{\hspace{2cm}}$	$T = I_{Li0}/I_{Li0} = 1$ (oder 100%)	= $\underline{\hspace{2cm}}$
Farbstofflösungen (für jede Messung eine neue Zeile)	verschiedene Farbstoffe und Konzentrationen	Messwert: $I_{Li} = \underline{\hspace{2cm}}$	$T = I_{Li}/I_{Li0} = \underline{\hspace{2cm}}$	= $\underline{\hspace{2cm}}$

...und so weiter: eine Zeile für jede gemessene Lösung

Transmission T und Absorption A werden wie folgt berechnet:

- Die **Transmission T** ist der Anteil des Lichtes, der durch eine Lösung hindurchgeht, z. B. in Prozent. Sie ist das Verhältnis des Messwertes I zum Ausgangsmesswert I_0 : $T = I/I_0$
- Die **Absorption $A = -\log T$** ist ein Mass für den absorbierten Anteil des Lichtes, das direkt proportional zur Konzentration des dafür verantwortlichen Farbstoffes ist.
Begründung: Die Transmission nimmt exponentiell mit der Konzentration ab, z. B. $T = 1, 1/10, 1/100$ etc. Nach dem Logarithmieren und einer Vorzeichenumkehr gibt es einen linearen und zur Konzentration proportionalen Anstieg: $A = -\log T$, z. B. $A = 0$ für $T = 1$; 1 für $T = 1/10$; 2 für $T = 1/100$ etc.

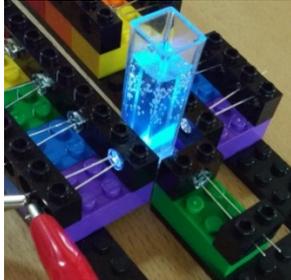
Geeignete Lösungen zur Messung

- Lösungen von Lebensmittelfarbstoffen.
- Methylenblau-Lösung.
- Kaliumpermanganatlösung 0.032 mol/l (molare Masse $M = 158,03 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.) und fortlaufende Verdünnungen dieser Lösung, indem immer ein Teil mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, die Konzentration also halbiert wird.

Die Lösungen sollen so verdünnt werden, dass die Proportionalität der Konzentration mit der Absorption gewährleistet ist. Die Verdünnung und der Widerstand sollen so gewählt werden, dass weder mit dem Farbstoff (bei zu grosser Konzentration) noch mit dem Licht im Detektor (zu viel emittiertes Licht bzw. zu geringe Konzentrationen) Sättigungseffekte auftreten.

6. Fluoreszenz – sekundäres Licht messen

Bei UV-Licht kann die Absorption gemessen werden. Es kann aber auch Fluoreszenz anregen und die Fluoreszenz-Emission kann gemessen werden (Fluorimeter). Dazu wird eine fluoreszierende Lösung in den Gang des ultravioletten Lichtes gestellt und die Fluoreszenz z. B. durch Absorption mit einer grünen LED gemessen, welche in einem 90°-Winkel zum Lichtstrahl montiert wird.

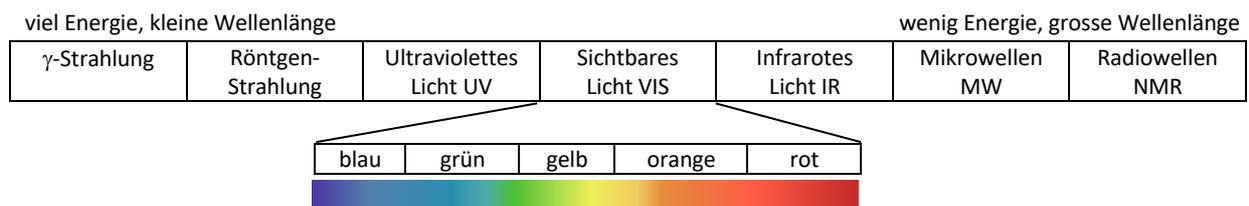


Vorschlag für Messungen mit folgenden fluoreszierenden Lösungen:

- Schweppes® mit fluoreszierendem Chinin
- Chlorophyllextrakt z. B. einen Beutel Pfefferminztee mit Ethanol extrahieren
- Esculin (Aesculin) aus Rosskastanienzweigen: Nach Anschneiden der Rinde mit Wasser extrahieren.

7. Spektrometrie ausserhalb des sichtbaren Bereichs

Das Spektrometer erlaubt mit den entsprechenden UV und IR-LED auch Experimente ausserhalb des sichtbaren Bereichs. Das zeigt exemplarisch, dass Spektrometrie im ganzen elektromagnetischen Spektrums möglich ist, z. B. auch mit Röntgenstrahlen, Mikrowellen und Radiowellen (bei NMR).



Quellen

- Ł. Tymecki, R. Koncki (Universität Warschau): Simplified paired-emitter–detector–diodes-based photometry with improved sensitivity, *Analytica Chimica Acta* 639 (2009) 73–77
- D. Anh Bui, P.C. Hauser (Universität Basel): Absorbance measurements with light-emitting diodes as sources: Silicon photodiodes or light-emitting diodes as detectors? *Talanta* 116 (2013) 1073–1078
- J. Asheim, E. V. Kvittingen, L. Kvittingen, R. Verley (Trondheim, Norway): A Simple, Small-Scale Lego Colorimeter with a Light-Emitting Diode (LED) Used as Detector, *J. Chem. Educ.* 2014, 91, 1037–1039, [dx.doi.org/10.1021/ed400838n](https://doi.org/10.1021/ed400838n)
- E. V. Kvittingen, L. Kvittingen, B. J. Sjørnes, R. Verley (Trondheim, Norway): Simple and Inexpensive UV-Photometer Using LEDs as Both Light Source and Detector, *J. Chem. Educ.* 2016, 93, 1814–1817, DOI: 10.1021/acs.jchemed.6b00156
- M. Pokrzywnicka, R. Koncki, Ł. Tymecki (Universität Warschau): A concept of dual optical detection using three light emitting diodes. *Talanta* 82 (2010) 422–425
- E. V. Kvittingen, L. Kvittingen, Th. B. Melø, B. J. Sjørnes, Richard Verley (Trondheim, Norway): Demonstrating Basic Properties of Spectroscopy Using a Self Constructed Combined Fluorimeter and UV-Photometer, *J. Chem. Educ.* 2017, 94, 1486–1491, DOI: 10.1021/acs.jchemed.7b00121