



PROTOKOLL ORGANISCHE CHEMIE III

Herstellung von Luminol Beobachtung von Chemolumineszenz

Teilnehmer:

Roman-Luca Zank

Protokollführer:	Roman-Luca Zank
Datum der Versuchsdurchführung:	22.03.2021
Abgabe:	17.03.2021

Merseburg den 17.03.2021

1 Einleitung und Versuchsziel

Im folgenden Versuch wird Luminol dargestellt und auf seine Chemolumineszenzeigenschaften untersucht. Im ersten Teilversuch wird aus 3-Nitrophthalsäure, Triethylenglycol, Hydrazinhydrat, Natriumdithionit, Natronlauge und Essigsäure, Luminol hergestellt. Im zweiten Teilversuch wird mit Hilfe von Natronlauge und Kaliumhexacyanoferrat das Luminol auf seine Chemolumineszenz untersucht. Hauptsächlich werden in diesem Versuch arbeitsmethodische Kenntnisse im Erhitzen mittels Rückflusskühlung und Zentrifugieren benötigt. Das Luminol wird mit Hilfe der Schmelzpunktbestimmung auf seine Reinheit geprüft.

Nachfolgend sind die Mechanismen, der Luminolsynthese und der Lichtabgabe durch Zersetzung von Luminol unter Einwirkung von Eisen(III)-Ionen dargestellt.

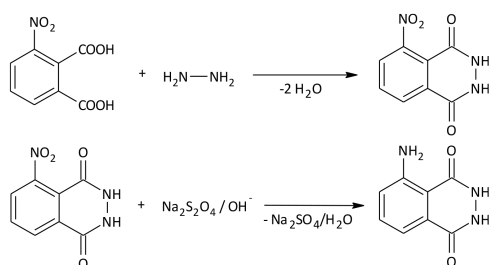


Abb. 1: Mechanismus
Luminolsynthese
3-Nitrophthalsäure

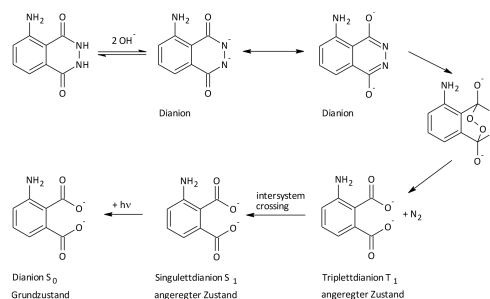


Abb. 2: Chemolumineszenzreaktion
von Luminol

2 Geräte und Chemikalien

Geräte:

- Magnetrührer mit Heizplatte und Rührfisch
- Pipetten
- 50 mL-Zweihalskolben
- Destillationsbrücke
- Auffangkolben
- BÜCHNER-Trichter
- 500 mL Erlenmeyerkolben
- Aufbau zur Schmelzpunktbestimmung
- Zentrifuge
- Uhrglas
- Trockenschrank
- Rückflusskühler
- Heizpilz

Proben/Chemikalien:

- Eis
- Wasser
- 2,5 g 3-Nitrophthalsäure
- 7,5 mL Triethylenglycol
- 5 mL 8%ige Hydrazinhydrat-Lösung
- 17,5 mL 10%ige Natronlauge
- 8,4 g Natriumdithionit
- 5 mL Essigsäure
- 2 mL Wasserstoffperoxid-Lösung
- 20 mL 3%ige Kaliumhexacyanoferrat-Lösung

3 Versuchsdurchführung

Durchführung:

Versuchsteil 1: Synthese von Phthalsäurehydrazid

Der erste Versuchsteil begann mit dem Lösen von 2,5 g 3-Nitrophthalsäure, 7,5 mL Triethylenglycol und 5 mL 8%ige Hydrazinhydrat-Lösung in einem 50 mL Zweihalskolben bei 80-90 °C. Durch Erwärmen auf 110-130 °C wurde das Wasser im Kolben abdestilliert. Nach dieser Destillation wurde der Kolbeninhalt für 2 min auf 210-220 °C erhitzt. Anschließend wurde der Inhalt des Reaktionskolben auf unter 100 °C abgekühlt und mit 30 mL siedendes, heißes Wasser versetzt. Danach ist die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt worden und in Folge dessen mit Eis für 30 min auskristallisiert.

Mit Hilfe eines BÜCHNER-Trichters wurde dann das beigefarbene Phthalsäurehydrazid abgesaugt. Die Ausbeute des feuchten Produktes beträgt **0,0 g**.

Versuchsteil 2: Synthese des Luminol

Das feuchte Produkt aus Versuchsteil 1 wurde zurück in den Kolben gegeben und mit 12,5 mL 10%ige Natronlauge unter Rühren aufgelöst. Es entstand eine dunkel-rotbraune Lösung, welche daraufhin portionsweise mit **4,2* Ausbeute 0,0 g** Natriumdithionit versetzt wurde. Es folgte ein 15 minütiges Sieden unter Rückfluss mit darauffolgendem Abkühlen. Danach wurden 5 mL Essigsäure hinzugegeben und es fiel Luminol als hellgelber Feststoff aus. Dieser Niederschlag wurde mit Hilfe einer Zentrifuge von der wässrigen Phase abgetrennt, in dem diese Phase nach dem Zentrifugieren dekantiert wurde. Es erfolgte eine erneute Aufschlämmung des Luminol mit etwas Wasser und die darauffolgende Zentrifugation und Dekantieren der wässrigen Phase. Schlussendlich wurde der Feststoff auf ein Uhrglas überführt und bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet. Die Ausbeute nach dem Trocknen betrug **0,0 g (maximal 12 mmol) laut Anleitung rund 0,7 g**.

Versuchsteil 3: Chemolumineszenz des Luminol

In diesem Versuchsteil soll die Chemolumineszenz des Luminols untersucht werden. Dafür wurden 120 mg des synthetisierten Luminol zusammen mit 5 mL 10%iger Natronlauge in 45 mL Wasser gelöst. Parallel dazu wurde die lumineszenzauslösende Lösung aus 160 mL Wasser, 2 mL 3%iger Wasserstoffperoxid-Lösung und 20 mL Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung hergestellt. Nun wurden 25 mL der Luminol-Lösung mit Wasser auf ein Volumen von 200 mL verdünnt.

Zur Beobachtung der Chemolumineszenz wechselte man in einen dunklen Raum. In diesem wurden in einem 500 mL Erlenmeyerkolben die beiden Lösungen gemischt. Es ist ein blaues Leuchten der Lösung wahrzunehmen, welches sich durch Schwenken oder Zugabe von Natronlauge verstärkt.

Entsorgung

Alles Laborgeräte welche Hydrazin-Reste enthalten konnten, wurden mit Wasserstoffperoxid versetzt bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Die Entsorgung aller Waschphasen, auch die der wässrigen Phase beim Zentrifugieren, erfolgte über die wässrigen Abfälle.

4 Ergebnisse

Ausbeute

Die zu Beginn des Versuches abgemessenen 2,5 g 3-Nitrophthalsäure und 5 mL 8%ige Hydrazinhydrat-Lösung entsprachen Stoffmengen von jeweils 12 mmol. Die Masse an synthetisierten Luminol wurde trocken mit 0,0 g eingewogen und eine molare Masse von $177 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ bestimmt. Aus diesen Angaben wurden die Ausbeute der Luminol-Synthese in Gleichung 1 bestimmt.

Berechnung überarbeiten !

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{n_{\text{Luminol}}}{n_{3\text{-Nitrophthalsäure}}} = \frac{m_{\text{Luminol}}}{n_{3\text{-Nitrophthalsäure}} \cdot M_{\text{Luminol}}} \\ &= \frac{0,0 \text{ g}}{12 \text{ mmol} \cdot 177 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \\ &= \underline{0,0 \%}\end{aligned}\tag{1}$$

Schmelzpunktbestimmung

Über den Schmelzpunkt ließ sich bestimmen, wie rein das Syntheseprodukt vorliegt. Für das synthetisierte Luminol wurde eine Schmelztemperatur von 0,0 °C bestimmt. Im Vergleich dazu gab eine Literaturrecherche für reines Luminol eine Schmelztemperatur von 329-332 °C bzw. 319-320 °C an [1].

Beobachtung der Chemolumineszenz

Durch Mischung der peroxidischen Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung mit der Luminol-Lösung entsteht eine hellblau leuchtende Lösung.

5 Diskussion der Ergebnisse

In Betrachtung der offensichtlichsten Beobachtung dieses Versuches - das Leuchten der Luminol-Lösung nach Zugabe der Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung - wird davon ausgegangen, dass die Chemolumineszenz durch Zersetzung von Luminol stattgefunden hat.

Das Kaliumhexacyanoferrat(III) wirkt hierbei in Form einer Eisenverbindung, ähnlich wie Hämoglobin beim forensischen Blutnachweis, dabei als Katalysator für die Zersetzung des Wasserstoffperoxids. Dabei entstehen Sauerstoff und Wasser. Die Hydroxid-Ionen, der Natronlauge entfernen währenddessen als Basen die Protonen aus dem Stickstoffatom und bilden eine Struktur im Luminol, welche zusammen mit dem reinem Sauerstoff der Wasserstoffperoxidzerseztung zu einem instabilen Peroxid reagiert. Es erfolgt die sofortige Bildung von Aminophthalsäure im angeregten Zustand. Zusammen mit der Freisetzung von Stickstoff. Wenn sich die Aminophthalsäure in den Grundzustand entspannt wird dabei überschüssige Energie als sichtbares Licht freigesetzt. Dieser Vorgang wird als Chemolumineszenz bezeichnet [2].

Vergleicht man den gemessenen Schmelzpunkt mit den Schmelzbereichen der Literatur, so erkennt man **hier weiter schreiben**.

Die Ausbeute von **0,0 %** wird vermutlich hauptsächlich durch Rückstände in den jeweiligen Messgeräten und Apparaturen zu erklären sein.

Literatur

- [1] RÖMPP-REDAKTION ; WAGNER-KLEMMER, Christa: *Luminol*. Thieme Gruppe, 2019 <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-12-01751>
- [2] SABNIS, Ram W. ; ROSS, Erwin ; KÖTHE, Jutta ; NAUMANN, Renate ; FISCHER, Wolfgang ; MAYER, Wilhelm-Dietrich ; WIELAND, Gerhard ; NEWMAN, Ernest J. ; WILSON, Charles M.: Indicator Reagents. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (2009). http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a14{__}127.pub2. – DOI 10.1002/14356007.a14_127.pub2. – ISSN 1435-6007