



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: 25.03.2021

Merseburg den 25.03.2021

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.

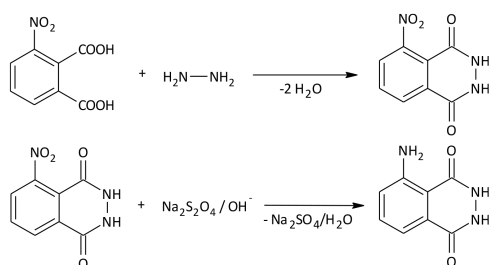


Abb. 1: Mechanismus der Luminolsynthese aus 3-Nitrophthalsäure

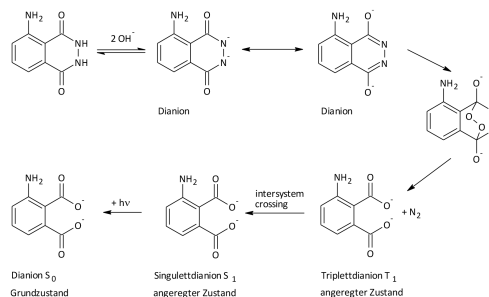


Abb. 2: Chemolumineszenzreaktion von Luminol

2 Geräte und Chemikalien

Geräte:

- Magnetrührer mit Heizplatte und Rührfisch
- Pipetten
- 50 mL-Zweihalskolben
- Destillationsbrücke
- Auffangkolben
- BÜCHNER-Trichter
- 500 mL Erlenmeyerkolben
- Bechergläser
- Glastrichter
- Aufbau zur Schmelzpunktbestimmung
- Zentrifuge
- Abdampfschale
- 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

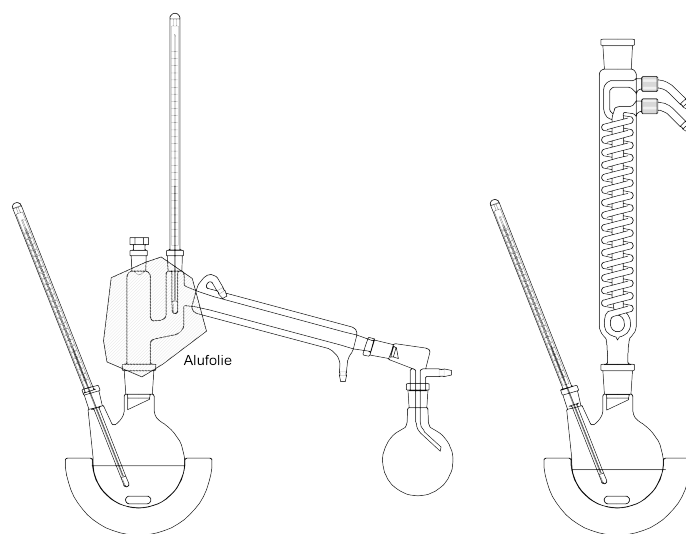


Abb. 3: Versuchsaufbau

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 der aufgebauten Destillationsapparatur bei 80-90 °C. Hierfür wurde der Heizpilz auf Stufe 10 und der Rührer auf 500 rpm eingestellt. Nach 15 min erreichte die Temperatur im Kolben 50 °C und die Stoffe hatten sich bereits zu einer orange(-braunen) Lösung umgesetzt.

Durch weiteres Erwärmen für 15 min wurde das Wasser im Kolben abdestilliert. Bei 110 °C sind erstmals Tropfen am Dampfthermometer zu erkennen, sowie eine Änderung der Dampftemperatur von Raumtemperatur auf 60 °C. Bei 118 °C begann die Lösung erstmals zu sieden und die Dampftemperatur erhöhte sich weiter auf 88 °C. Ab einer Kolbentemperatur von 126 °C fiel zwar der erste Tropfen des abdestillierten Wassers/Hydrazins in den Auffangkolben, jedoch kondensierte ein Großteil des Dampfes noch vor der Destillationsbrücke. Aus diesem Grund wurde das „U“ der Destillationsbrücke mit Alufolie umwickelt um ein solch frühzeitiges Auskondensieren zu vermeiden.

Daraufhin stieg die Dampftemperatur auf konstante 98 °C und weitere Tropfen folgten im Auffangkolben. 5 min später erreichte der Inhalt des Reaktionskolbens eine Temperatur von 210 °C und die Dampftemperatur sank auf 80 °C. Durch Verstellen der Hebebühne wurde der Kontakt zwischen Heizpilz und Reaktionskolben reguliert und somit auch dessen Temperatur. Diese Temperatur wurde für 2 min auf 210 °C bis 220 °C gehalten.

Anschließend wurde der Inhalt des Reaktionskolbens 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 mit bis zu einer Temperatur von 1 °C auskristallisiert. Während des kompletten Abkühlungsvorganges ist ein Ausfallen eines feinen gelben Niederschlages zu beobachten, durch welchen die Lösung gelblich-trüb erscheint.

Mit Hilfe eines BÜCHNER-Trichters und eines zuvor ausgewogenen Filterpapiers ($m_{FP} = 0,2 \text{ g}$) wurde dann das gelbliche Phthalsäurehydrazid abgesaugt. Filterkuchen und Filterpapier wurden nach diesem Vorgang zusammen gewogen ($m_{FP+P} = 1,6 \text{ g}$). Die Ausbeute des feuchten Produktes beträgt demnach 1,4 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 5,88 g Natriumdititionit versetzt wurde. Die Lösung färbte sich daraufhin trüb-orange. Es folgte ein 15 minütiges Sieden bei 100 °C unter Rückfluss mit darauffolgendem Abkühlen auf 60 °C. Während dieser Vorgang abläuft wird bereits Versuchsteil 3 vorbereitet und durchgeführt. Nach 20 min 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 Luminols mit etwas Wasser und die darauffolgende Zentrifugation und das Dekantieren der wässrigen Phase. Schlussendlich wurde der Feststoff zum Teil auf eine Abdampfschale überführt. Nach dem Hinweis, dass sich der Feststoff trocken besser aus den Zentrifugengläsern lösen lässt, wurden diese zusammen mit der Abdampfschale in den Trockenschrank gestellt und getrocknet. Die Ausbeute nach dem Trocknen betrug 1,88 g. Das übersteigt die laut Anleitung zu erwartende Ausbeute von 0,7 g

Versuchsteil 3: Chemolumineszenz des Luminols

In diesem Versuchsteil soll die Chemolumineszenz des Luminols untersucht werden. Zeitlich erfolgten Durchführung und Vorbereitung während Versuchsteil 2. Dafür wurden 120 mg eines studentischen Präparates an 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 durch die Chemolumineszenz wahrgenommen worden.

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 1,88 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.

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{n_{\text{Luminol}}}{n_{3\text{-Nitrophthalsäure}}} = \frac{m_{\text{Luminol}}}{n_{3\text{-Nitrophthalsäure}} \cdot M_{\text{Luminol}}} \\ &= \frac{1,88 \text{ g}}{12 \text{ mmol} \cdot 177 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \\ &= \underline{88,5 \%}\end{aligned}\tag{1}$$

Der Wert für die Ausbeute wird unter Abschnitt 5 diskutiert.

Schmelzpunktbestimmung

Über den Schmelzpunkt ließ sich bestimmen, wie rein das Syntheseprodukt vorliegt. Für das synthetisierte Luminol wurde eine Schmelztemperatur von rund 460 °C bestimmt. Während der Untersuchung färbte sich das Produkt dabei braun bis schwarz, als würde es verbrennen. Im Vergleich dazu gab eine Literaturrecherche für reines Luminol eine Schmelztemperatur von 329-332 °C bzw. 319-320 °C an [1]. Auffallend während dieser Untersuchung ist die starke Verfärbung des Produktes und ein weit abweichender Schmelzpunkt mit über 100 K unterschied.

Beobachtung der Chemolumineszenz

Durch Mischung der peroxidischen Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung mit der Luminol-Lösung entstand 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 Wasserstoffperoxidzersetzung 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 ist eine Temperaturdifferenz von über 100 K zu erkennen. Diese hohe Abweichung spricht für eine starke Verunreinigung des Luminols. Vermutlich beruht diese auf unzureichendes Aufschlämmen und Zentrifugieren in der Durchführung unter Versuchsteil 2, wodurch Rückstände an Natriumsulfat im Produkt verbleiben könnten. Gerade die Tatsache, dass vereinzelt weiße Kristalle im Produkt zu erkennen sind und reines Natriumsulfat eine hohe Schmelztemperatur (884 °C) hat, sprechen für diese Verunreinigung. [3]

Als Handlungsempfehlung könnte in der Praktikumsanleitung ein weiterer Aufschlämm- und Zentrifugievorgang ergänzt werden.

Die Ausbeute von 88,5 °C aufgrund der Schmelzpunktuntersuchung keine sinnvolle Angabe, da die Masse des synthetisierten Luminols durch Natriumsulfat verunreinigt ist. Da die Ausbeute jedoch auch nicht den Wert von 100 % übersteigt, st davon auszugehen, dass sich das Luminol trotz starker Verunreinigung auch nicht vollständig im Produkt befindet. Erklären lässt sich dies durch Rückstände von Luminol an Apparaturen und Messgeräten.

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). https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/14356007.a14_127.pub2. – ISSN 1435–6007
- [3] SITZMANN, Helmut: *Natriumsulfat*. Thieme Gruppe, 2009 <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-14-00489>