



PROTOKOLL ORGANISCHE CHEMIE III

Herstellung von Luminol Beobachtung von Chemolumineszenz

Teilnehmer:

Roman-Luca Zank

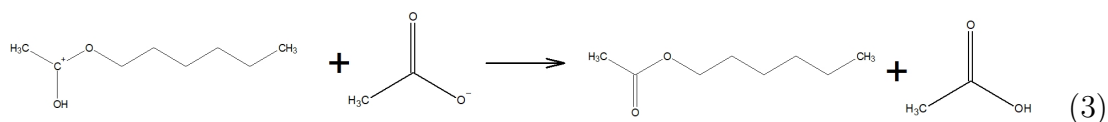
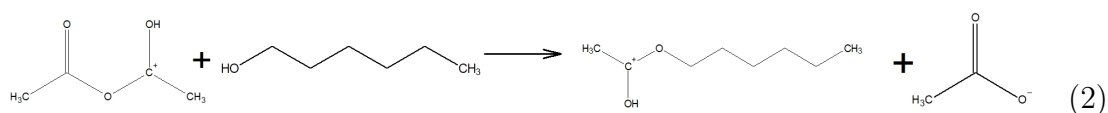
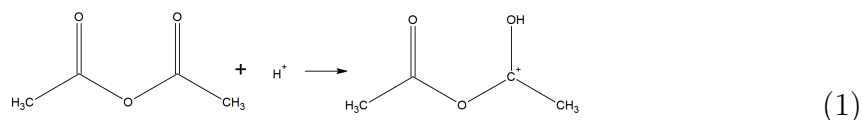
Protokollführer:	Roman-Luca Zank
Datum der Versuchsdurchführung:	22.03.2021
Abgabe:	16.03.2021

Merseburg den 16.03.2021

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.



2 Geräte und Chemikalien

Geräte:

- Magnetrührer mit Heizplatte und Rührfisch
- 100 mL-Messzylinder
- 500 mL-Dreihalskolben
- 500 mL-Zweihalsrundkolben
- 4x Rundkolben für Destillat
- großer Scheidetrichter
- Bechergläser (1 L, 200 mL)
- Glastrichter
- Schliff fett
- Refraktometer
- Wasserschläuche
- LIEBIG-Kühler
- Rückflusskühler
- Hebebühne
- Verbindungsschlauch für Rundkolben
- Thermometer
- Löffel und Spatel
- 90 °-Vakuum-Destillations-Adapter
- Watte

Proben/Chemikalien:

- 99,3 mL Acetanhydrid
- 124,6 mL n-Hexanol
- destilliertes Wasser
- 10 Tropfen konz. Schwefelsäure
- Calciumchlorid (Calciumchloridrohr)
- 300 mL Eiswasser
- Silikonöl (Ölbad)
- Natriumsulfat (3 Löffel)
- 2x 40 mL Natriumcarbonat-Lösung
- Aceton
- Essigsäureethylester
- Essigsäure-n-hexylester
- Unitest-Papier

3 Versuchsdurchführung

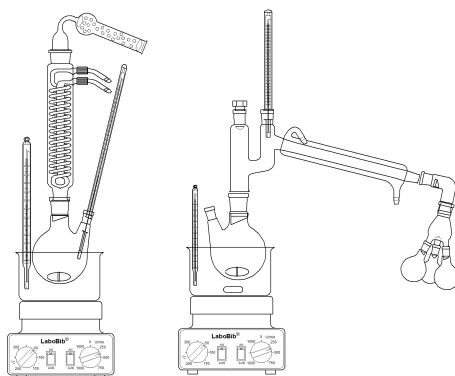


Abb. 1: Versuchsaufbau

Durchführung:

Beginnend mit der Zugabe von 99,3 mL Acetanhydrid und 124,6 mL n-Hexanol in den Kolben war eine sehr leicht gelbliche Lösung zu beobachten. Daraufhin wurden unter Rückkühlung fünf Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. Hierbei stieg die Temperatur im Kolben von 22 °C auf bis zu 120 °C innerhalb von 7 min. Nach dem Erreichen der 120 °C sank die Temperatur der Lösung im Kolben und es wurde davon ausgegangen, dass die exotherme Reaktion nun am Abklingen war. Es wurde ab diesem Punkt begonnen den Kolben mittels siedendem Wasserbad zu erwärmen. Da sich die ausgewählte Heizplatte in ihrer Heizfunktion als teilweise defekt erwies, wurde diese ausgetauscht und die Temperatur der Lösung sank währenddessen auf 50 °C. Nach dem die Heizplatte gewechselt war, wurde das zuvor siedende Wasser wieder erwärmt und erneut zum Sieden gebracht. Dieser Vorgang wurde 1 h lang durchgeführt und ab und zu Wasser im Wasserbad nachgefüllt. Die gemessene Temperatur des Wassers erreichte hierbei maximal 100 °C. Die Temperatur im Kolben blieb zwischen 95 bis 96 °C.

Zum Ende dieses Versuchsabschnittes ist ausgehend vom Kolbeninhalt ein aromatisch, süßlicher Geruch wahrgenommen worden.

Isolierung und Reinigung:

Nach dem eine Stunde vergangen war, wurde das siedende Wasser des Wasserbades mit Wasser bei Raumtemperatur ausgetauscht, um den Kolben langsam abzukühlen. Der Kolbeninhalt wurde infolgedessen in ein 1 L Becherglas mit 300 mL Eiswasser gegeben. Darauf hin waren zwei eindeutige Phasen im Becherglas zu erkennen.

Der Inhalt des Becherglases ist danach in einen ausreichend großen Scheidetrichter gefüllt worden und die wässrige, untere Phase wurde abgetrennt. Die im Scheidetrichter übergebliebene, organische Phase wurde nun in zwei Teilschritten mit jeweils 40 mL Soda entsäuert. Bei der Zugabe der ersten 40 mL ist eine starke Gasentwicklung zu beobachten, welche am Ende der zweiten Zugabe von 40 mL Soda kaum noch zu erkennen war. Der pH-Wert der organischen Phase wurde am Ausguss des Scheidetrichters mittels Unitest-Papier geprüft und erschien blau. Aufgrund dieser Tatsache wurde beschlossen, dass die organische Phase als entsäuert gilt.

Danach wurde die organische Phase mit 50 mL destillierten Wasser gewaschen und anschließend die wässrige Phase erneut mittels Scheidetrichter abgetrennt. Das restliche Wasser in der organischen Phase wurde danach mit drei Spatellöffeln Natriumsulfat unter Rühren entfernt und das Natriumsulfat mittels Watte und Trichter abfiltriert.

Im Anschluss daran wurde die Apparatur für die Vakuumdestillation aufgebaut. Für die Erwärmung des Kolben Inhaltes wurde an dieser Stelle ein Silikonölbad genutzt. Zudem sind alle Schliffe der Apparatur mit Schliff fett versehen worden, um die Dichtigkeit des Apparates zu gewährleisten.

Während der Destillation sind drei Fraktionen aufgefangen worden, welche anschließend mittels einem Refraktometer untersucht und ausgewogen wurden.

Entsorgung

Das Schliff fett an der Apparatur wurde nach der Destillation mit Essigsäureethyl ester wieder entfernt. Alles restliche Entsorgungen, wie die wässrige Phase vom Scheidetrichter, das kontaminierte Natriumsulfat, sowie Lösemittel- und Destillationsrückstände sind entsprechend der Versuchsanleitung in den dafür vorgesehenen Abfallbehältern entsorgt worden.

4 Ergebnisse

Destillationsprotokoll

Nachfolgend ist das aufgenommene Destillationsprotokoll dargestellt (siehe Tab. 1).

Tab. 1: Destillationsprotokoll

Uhrzeit	$T_{\text{Öl}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{Öl}} [^{\circ}\text{C}]$	$p [\text{mbar}]$	$\frac{\text{Tropfen}}{\text{Sekunde}}$	Fraktion
13:57 Uhr	23	27	15	0	1 (Vorlauf)
13:59 Uhr	31	27	15	0	1
14:01 Uhr	54	27	15	0	1
14:03 Uhr	63	27	15	0	1
14:05 Uhr	76	28	15	0	1
14:07 Uhr	88	28	16	0	1
14:09 Uhr	95	28	14	0	1
14:11 Uhr	100	63	14	1	1
14:13 Uhr	100	64	14	2-3	1
14:15 Uhr	98	64	14	3	2
14:17 Uhr	98	64	14	4	2
14:19 Uhr	100	64	14	3	2
14:21 Uhr	120	64	14	4	2
14:23 Uhr	124	64	14	4	2
14:25 Uhr	120	64	14	3-4	2
14:27 Uhr	119	64	14	3	2
14:29 Uhr	115	64	14	2-3	3
14:31 Uhr	105	64	14	1	3
14:33 Uhr	100	62	14	0	3

Brechungsindices

Um die drei entstandenen Fraktionen in der Zusammensetzung miteinander vergleichen zu können wurden diese mittels Refraktometer untersucht. Dabei wurden der Brechungsindex der jeweiligen Fraktion bestimmt, welche unter Tabelle 2 dargestellt sind.

Tab. 2: Brechungsindices der Fraktionen 1 bis 3

Fraktion	1	2	3
Brechungsindex	1,410	1,409	1,409

Ausbeute

Die zu Beginn des Versuches abgemessenen 99,3 mL Acetanhydrid und 124,6 mL n-Hexanol entsprachen Stoffmengen von 1,05 mol und 1 mol. Die Masse an entstandenen Ester wurde mit 112,98 g eingewogen und eine molare Masse von $144,21 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ für den Ester bestimmt. Aus diesen Angaben wurden die Ausbeute des Essigsäure-n-hexylesters in Gleichung 4 bestimmt.

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{n_{\text{Ester}}}{n_{\text{n-Hexanol}}} = \frac{m_{\text{Ester}}}{n_{\text{n-Hexanol}} \cdot M_{\text{Ester}}} \\ &= \frac{112,98 \text{ g}}{1,00 \text{ mol} \cdot 144,21 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \\ &= \underline{78,3 \%}\end{aligned}\tag{4}$$

5 Diskussion der Ergebnisse

Betrachtet man die Brechungsindices der Fraktionen 1 bis 3 lässt sich erkennen, dass sich diese nur geringfügig bis gar nicht voneinander unterscheiden. Diese Tatsache lässt den Schluss zu, dass alle drei Fraktionen zum Großteil dieselbe Zusammensetzung enthalten müssen. Auch die konstante Dampftemperatur von 64 °C im Destillationsprotokoll (siehe Tab. 1) unterstützt diese These.

Lediglich Fraktion 1 weicht mit 1,410 vom Brechungsindex der Fraktionen 2 und 3 ab. Das könnte sich jedoch durch den Vorlauf der Destillation erklären lassen, dass in diesem dennoch geringe Verunreinigungen enthalten waren. Dennoch lässt sich sagen, dass alle drei Fraktionen als Hauptbestandteil den Ester in sich tragen.

Vergleicht man die Brechungsindices mit einem Literaturwert aus einem chemischen Datenblatt lässt sich ebenfalls feststellen, dass hauptsächlich Essigsäure-n-hexylester entstanden sein wird (siehe Tab. 3).

Tab. 3: Brechungsindices der Fraktionen 1 bis 3

Fraktion	1	2	3	Literatur [1]
Brechungsindex	1,410	1,409	1,409	1,409

Die Ausbeute von 78,3 % wird vermutlich hauptsächlich durch Rückstände in den jeweiligen Messgeräten und Apparaturen zu erklären sein.

Literatur

- [1] MERCK: *Sicherheitsdatenblatt Hexalacetat*. https://www.merckmillipore.com/INTERSHOP/web/WFS/Merck-DE-Site/de_DE/-/EUR/ShowDocument-File?ProductSKU=MDA_CHEM-820555&DocumentId=820555_SDS_DE_DE.PDF&DocumentType=MSD&Language=DE&Country=DE, Abruf: 2020-12-09