

8-1 Darstellung eines Chemolumineszenzfarbstoffes

Reaktionstyp: Substitution am Carbonyl-Kohlenstoff, Reduktion mit Natriumdithionit, Oxydation mit Wasserstoffperoxid/Kaliumhexacyanoferrat(III)

Arbeitstechniken und Methoden: Standardverfahren

Geräte: Standardgeräte

Chemikalien:

3-Nitrophthalsäure (1 g), 8 %ige Hydrazinhydratlösung (3,1 ml), Triethylenglycol (3 ml), Natriumdithionit (4 g), Essigsäure (3 ml), Natriumhydroxid, Kaliumhexacyanoferrat(III) (rotes Blutlaugensalz), Wasserstoffperoxid

Warnhinweise:

Hydrazin ist schwach carcinogen, giftig und allergen. Die größte Gefahr ist die Hautresorption, die unter lokaler Hautreizung bzw. Verätzung abläuft. Wegen des recht niedrigen Dampfdruckes ist die Inhalationsgefahr der wässrigen Lösung normalerweise relativ gering. (Die Substanz riecht stechend, sehr ähnlich dem Ammoniak. Der Geruch hat starke Warnwirkung.) Da Hydrazin jedoch mit vielen Substanzen, vor allem mit Oxidationsmitteln überaus heftig reagieren kann, ist in diesen Fällen mit der Bildung von Aerosolen zu rechnen.

Stark konzentriertes Hydrazin kann bei höheren Temperaturen explosionsartig zu Ammoniak und Stickstoff zerfallen. Katalytisch, z.B. durch poröse Materialien kann dieser Vorgang so beschleunigt werden, dass es bereits bei Raumtemperatur zur spontanen Zündung kommt. Häufig zersetzt sich die Substanz langsam in der verschlossenen Vorratsflasche, in der es deshalb zu einem deutlichen Druckanstieg kommen kann! Käufliche hochkonzentrierte Hydrazinlösungen werden deshalb mit einem Schraubdeckel in den Handel gebracht, der ein Überdruckventil enthält. Alle in diesem Absatz genannten Gefahren sind ohne Belang, wenn Sie lediglich mit der 8-%igen Lösung arbeiten.

Arbeiten Sie in einem sauberen von allem Unrat freigeräumten Abzug mit völlig trockener Arbeitsfläche, damit verschüttete Substanz sofort bemerkt werden kann. Hydrazin läßt sich mit Wasserstoffperoxid zu Stickstoff zersetzen. Die Reaktion ist mit hochkonzentriertem Hydrazin sehr heftig, mit der hier verwendeten verdünnten Lösung jedoch harmlos. Zur geordneten Vernichtung wird bis zum Abklingen der Gasentwicklung mit Wasserstoffperoxidlösung versetzt. Verwenden Sie ein ausreichend großes Gefäß, damit im Falle des Aufschäumens nichts übersprudelt und stellen sie aus dem gleichen Grund zusätzlich eine Plastikschaale unter. Verschüttete Substanz wird am besten mit viel Wasser in das Ausgussbecken gespült, wobei auch hier die vorherige Desaktivierung mit Wasserstoffperoxid zweckmäßig ist. Da Sie das Hydrazin mit dem Wasserstoffperoxid augenblicklich und zuverlässig vernichten können ist es leicht – und lediglich eine Frage Ihrer Gewissenhaftigkeit – alle Rückstände zuverlässig zu beseitigen.

Natriumdithionit ist gesundheitsschädlich beim Verschlucken. Mit Säure wird Schwefeldioxid freigesetzt. In Gegenwart von Luft und wenig Wasser ist Selbstentzündung möglich. Zur Erhöhung der Lagerstabilität wird Natriumdithionit mit Stabilisatoren versetzt. Gewichtsmäßig können die einen beträchtlichen Anteil haben, so dass bei der Ansatzberechnung für das Natriumdithionit keine 100%ige, sondern z.B. nur eine 90%ige Konzentration angenommen werden kann. Entnehmen Sie näheres dem Flaschenetikett!

Wasserstoffperoxid ist ätzend. Bei Erwärmung sowie bei Kontakt mit z.B. Baumwolle, Wolle, Papier, Staub, Hydrazin und Metallen, insbesondere Übergangsmetallen und deren Salzen (Rost!)

kann die sonst gut lagerfähige Substanz sich heftig und unter großer Wärme- und Gasentwicklung zersetzen. Im allgemeinen besitzen die Vorratsflaschen der Hersteller deshalb ebenfalls eine Überdrucksicherung in der Verschlusskappe. Füllen Sie die Substanz deshalb möglichst nicht zu Aufbewahrungszwecken um und halten Sie alle genannten Materialien und auch sonstige leicht oxidierbare Verbindungen fern! Schließen Sie auch den Kontakt mit Ethern aus, da sonst augenblicklich hochbrisante Etherperoxide gebildet werden können! Auf der Haut erzeugt Wasserstoffperoxid typische weiße Ätzflecken, die nach gründlichem Abspülen mit Wasser meist kurzfristig und problemlos wieder abheilen, da die Ätzwirkung sich frühzeitig durch einen starken Juck- bis Schmerzreiz bemerkbar macht.

Kaliumhexacyanoferrat(III) ist gesundheitsschädlich beim Verschlucken und beim Einatmen der Stäube. Die wässrige Lösung enthält Spuren freier Blausäure, die beim Versetzen mit Säuren in größerer Menge freigesetzt wird. Die Dämpfe insbesondere erwärmter Lösungen dürfen daher nicht eingeatmet werden.

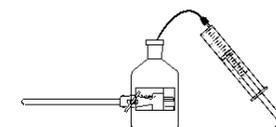
Ausnahmsweise wird in diesem Versuch eine Bunsenflamme als Heizquelle benutzt, weil die bei diesem Versuch erforderlichen wechselnden Temperaturen damit schneller zu erzielen sind. Halten Sie alle brennbaren Substanzen von der Apparatur fern und erhitzen sie unter Fächeln mit leuchtender Bunsenflamme.

Hinweise:

Verwenden Sie die ausstehende 8 %ige Hydrazinhydratlösung! Diese Lösung ist nicht beliebig lange haltbar und wird deshalb für jedes Praktikum durch Assistenten oder Praktikumsleitung neu hergestellt. Achten Sie darauf, dass Sie keine alte irgendwo noch herumstehende Flasche aus einem vergangenen Semester mehr erwischen. Den Gehalt einer Hydrazinlösung kann man gegen Iod titrieren. Das ist relativ aufwändig. Sie können aber qualitativ testen, ob die Hydrazinlösung ein (!) kleines (!) in Ethanol aufgelöstes Iodkriställchen zu entfärben vermag.

Verwenden Sie eine Einwegspritze mit langer Kanüle zum Abmessen. Tauchen Sie nur die Kanüle in das Vorratsgefäß! Wenn Sie die Spritze komplett in die Flasche stecken, kann sie hinterher an der Außenwand Hydrazin enthalten. Verwenden Sie die Spritze wie folgt:

- Flasche einspannen, damit sie nicht umkippen kann,
- Kanüle so fest wie möglich auf die Spritze stecken,
- Hydrazin auf die Spritze aufziehen (etwas mehr als notwendig),
- Spritze gemäß Abbildung nach unten drehen, dabei Kanüle in der Flasche lassen¹,
- Luft aus der Spritze herausdrücken,
- überschüssige Flüssigkeit so weit herausdrücken, bis sich die gewünschte Menge in der Spritze befindet,
- Beim Entleeren der Spritze nicht zu stark auf den Kolben drücken, weil sonst die nur aufgesteckte Kanüle wegspringt und die Flüssigkeit verspritzt.



Denken Sie daran, die Spritze hinterher mit verdünnter Wasserstoffperoxidlösung durchzuspülen!

Bei dem Versuch wird überschüssiges Hydrazin abdestilliert. Da der Versuchsansatz nur sehr klein ist, wird dazu kein Aufsatz mit Liebigkühler, sondern ein Kühlfinger verwendet, den Sie sich aus dem

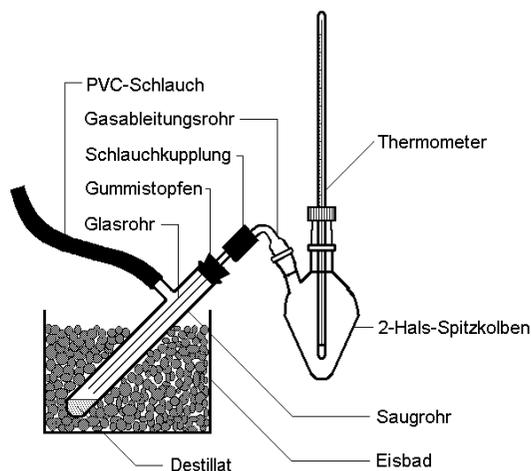
¹ Keine Angst: Die Kanüle ist biegsam! Beachten Sie dass der Anschlussstutzen für die Kanüle nicht mittig sondern seitlich versetzt ist. Wenn Sie die Spritze richtig drehen, sitzt der Stutzen oben und beim Herausdrücken wird tatsächlich als erstes die Luft aus der Spritze gedrückt.

Saugrohr Ihrer Grundausrüstung, einem Glasrohr und einem Gummistopfen gemäß der Abbildung auf der nächsten Seite selbst zusammenbauen müssen.

Sie werden dabei insbesondere mit dem Gummistopfen Schwierigkeiten haben. Gängige Gummistopfen dieser Größe haben nämlich eine viel zu kleine Bohrung. „Erfinden“ Sie Ihren eigenen Stopfen, indem Sie sich einfach ein kleines Stück Vakuumschlauch ~~abschneiden~~ ^{abschneiden} Sie, dass es Vakuumschläuche unterschiedlicher Durchmesser gibt, Sie also mehrere Chancen haben.

- Beachten Sie, dass das Glasrohr den Gummi aufweitet. Passt er ohne Glasrohr, passt er mit dem Glasrohr vielleicht nicht mehr und wenn er ohne Glasrohr durchrutscht, passt er mit dem Glasrohr vielleicht prima. Es gibt unterschiedlich dicke Glasrohre, weshalb Sie ganz viele Chancen haben.
- Beachten Sie, dass es Saugrohre mit ganz unterschiedlichen Innendurchmessern gibt. Wenn Sie an Ihrem eigenen Saugrohr verzweifeln, kann es sein, dass das Saugrohr eines Nachbarn einen wunderbar geeigneten Durchmesser hat.

Der Aufbau der Kühlapparatur ist ein typisches Beispiel für die Im Labor manchmal zu leistende Improvisationskunst.



Tipp: Wenn Sie Linkshänder sind, bauen Sie die Apparatur spiegelbildlich auf, weil Sie dann den Kolben mit dem Brenner in der linken Hand besser beheizen können.

Achten Sie sorgfältig auf die Länge des Glasrohres! Das Rohr soll bis etwa 4 cm über dem Boden des Saugrohres reichen. Ist es länger, so wird beim Abbrechen der Reaktion das gesamte Hydrazin wieder zurückgesaugt und alles war umsonst! Ist es kürzer, so ist die Kondensation des Hydrazins nicht gewährleistet und alles verschwindet unkontrolliert im Schlauch!

Der PVC-Schlauch soll bis in den Abzugschacht hineinreichen. Denken Sie daran, alle Apparaturteile nach dem Versuch luftblasenfrei in Wasserstoffperoxidlösung einzutauchen. Eine Wasserstoffperoxidkonzentration von etwa 1 - 3 % ist völlig ausreichend. Verschwenden Sie also nicht unnötig viel Reagenz. Verwenden Sie ein Becherglas!

Ausführung:

In dem kleinen Zweihals-Spitzkölbchen (Siehe Abbildung) wird 3-Nitrophthalsäure (1 g) durch Erhitzen mit einer Bunsenflamme in 8 %iger Hydrazinhydratlösung (3,1 ml; Verwenden Sie eine Spritze! Vergessen Sie nicht, diese hinterher mit etwas verdünnter Wasserstoffperoxidlösung zu spülen!) gelöst. Die erhaltene gelbe Lösung wird mit Triethylenglycol (3 ml) versetzt. Das Kölbchen wird mit einem Thermometer versehen, dessen Quecksilberkugel bis in die Flüssigkeit hineinragt. (Das Schläffthermometer Ihrer Grundausstattung hat sehr wahrscheinlich nicht die richtige Eintauchtiefe! Verwenden Sie daher das einfache Laborthermometer und eine Schraubverbindung („Quickfit“)) An die noch freie Öffnung des Kölbchens wird der Kühlfinger angeschlossen, wie aus der Abbildung ersichtlich.

Nach dem Zufügen eines Siedesteinchens wird mit der Bunsenflamme auf etwa 110-130 °C erhitzt, wobei Wasser und Hydrazin in den Kühlfinger abdestillieren. Sobald das Wasser abdestilliert ist wird die Temperatur auf 215-220 °C gesteigert und 2 Min. bei dieser Temperatur gehalten.

Warten Sie geduldig ab, bis der Kolben auf 100 °C abgekühlt ist². (Oft scheidet sich dabei bereits ein Niederschlag ab) Die dunkelbraune Mischung wird mit siedend heißem Wasser (15 ml) versetzt und das Kölbchen anschließend unter fließendem Wasser abgekühlt.

Wenn Sie die Apparatur öffnen, kümmern Sie sich zuerst um die zur Abscheidung des Hydrazins verwendeten Apparaturteile! Tauchen Sie alles in 1-3 %-ige Wasserstoffperoxidlösung! Spülen Sie den Schlauch mit der Peroxidlösung und danach mit Wasser durch!

Der erhaltene hellgelbe Niederschlag wird abgesaugt, zurück in das Reaktionskölbchen überführt und unter Rühren mit einem Glasstab oder Spatel in 10 %iger Natronlauge (7 ml; selbst herstellen) gelöst. Die erhaltene dunkelrotbraune Lösung wird mit Natriumdithionit (4 g) versetzt. (Falls erforderlich können an der Kolbenwand hängengebliebene Substanzreste mit wenig Wasser in die Reaktionsmischung gespült werden.) Unter Rühren wird 15 Min. zum Sieden erhitzt (gelegentlich fällt hierbei schon etwas Reaktionsprodukt aus), darauf mit Essigsäure (3 ml) versetzt, unter fließendem Wasser abgekühlt und mindestens 2 Stunden stehen gelassen. Das erhaltene Produkt wird abgesaugt und getrocknet. Bestimmen Sie Ausbeute und Schmelzpunkt.

Handversuch:

Lösung A:

Rotes Blutlaugensalz (Kaliumhexacyanoferrat(III)) (600 mg) wird in Wasser (180 ml) gelöst und mit 30 %iger Wasserstoffperoxidlösung (2 ml) versetzt.

Lösung B:

Eine Probe der erhaltenen Substanz (100 mg) wird in 1 %iger Natronlauge (100 ml) gelöst. (Setzen Sie die Lösung vor Gebrauch frisch an, da sie nicht lange haltbar ist!)

25 ml der Lösung B werden unmittelbar vor dem Versuch nochmals mit 175 ml Wasser verdünnt und in einem abgedunkelten Raum langsam zusammen mit Lösung A in einen Erlenmeyerkolben gegossen und die erhaltene Mischung umgeschwenkt. Protokollieren Sie Ihre Beobachtungen! Fügen Sie nach dem Abklingen der Reaktion kleine Mengen Natronlauge bzw. Kriställchen des Blutlaugensalzes hinzu und protokollieren Sie den Effekt, den Sie mit dieser Zugabe erreichen!

² Wenn Sie vorschnell mit Wasser versetzen, kann das Kölbchen zerspringen.

Fragen vor Ausführung des Versuchs:

1. Geben Sie die stöchiometrische Bruttoreaktionsgleichung und soweit bekannt auch den Mechanismus der durchzuführenden Reaktionen an!
2. Bestimmen Sie die eingesetzten Molmengen des Handversuches und geben Sie an, welche Komponente(n) im Überschuss eingesetzt werden.
3. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der Einheitlichkeit des Produkts und zu dessen Struktursicherung!

Aufgaben nach Ausführung des Versuchs:

4. Sichern Sie Einheitlichkeit und Struktur der erhaltenen Substanz entsprechend Frage 3!

Weiterführende Frage:

5. Definieren Sie die Begriffe Lumineszenz, Fluoreszenz, Phosphoreszenz, Chemolumineszenz und erläutern Sie das Verhalten der in diesem Versuch dargestellten Substanz!

Lit.: L.F.Fieser, K.L.Williamson: *Org. Exp.*, D.C.Heath & Co.
E.H.White u.a., *J.Am.Chem.Soc.*, 86, 940 und 941 (1964)
K.-D.Gundermann, *Chem.i.u.Z.*, 4, 55-60 (1970)
J.P.Auses, S.L.Look, J.T.Maloy *Anal.Chem.* 47, 244 (1975)
K.-D.Gundermann, F.McCapra, *Chemiluminescence in Organic Chemistry*,
Springer 1987, S.77-108 (Das ist von allen die neueste und umfassendste Quelle.)