

Organisch-chemisches Praktikum für Studierende des Lehramts

WS 08/09

Praktikumsleitung: Dr. Reiß

Assistent: Beate Abé

Name: Sarah Henkel

Datum: 18.11.2008

Gruppe 4: Aromaten

Versuch: Herstellung von Fluorescein

Zeitbedarf

Vorbereitung: 5 Minuten

Durchführung: 15 Minuten

Nachbereitung: 5 Minuten

Reaktionsgleichung

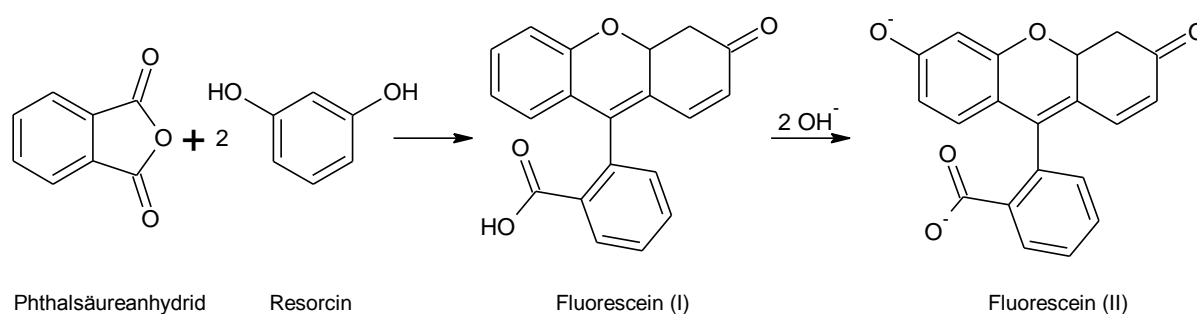


Abb. 1: Reaktionsgleichung zur Herstellung von Fluorescein. ^[1]

Chemikalien

Tab. 1: Verwendete Chemikalien.

Eingesetzte Stoffe	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbol	Schuleinsatz
Phthalsäureanhydrid (C ₆ H ₄ C ₂ O ₃)	1 g	22-37/38-41-42/43	2-23-24/25-26-37/39-46	Xn	S I
Resorcin (C ₆ H ₄ (OH) ₂)	2 g	22-36/38-50	2-26-61	Xn, N	S I
wasserfreies Zinkchlorid (ZnCl ₂)	4 g	34-50/53	1/2-7/8-28-45-60-61	C, N	S I

Natronlauge (NaOH(aq)) (w = 10 %)	3 mL	35	26- 36/37/39- 45	C	S I
Wasser (H ₂ O)	ca. 2 L	-	-	-	S I
Fluorescein (C ₂₀ H ₁₂ O ₅)	ca. 0,1 g	-	22-24/25	-	S I

Geräte

- Reagenzglas + Gummistopfen
- Reagenzglasklammer
- Bunsenbrenner
- Waage
- UV-Lampe ($\lambda_{\text{max}} = 366 \text{ nm}$)
- 2 L-Becherglas
- Filterpapier
- Büchnertrichter
- Membranpumpe
- Spatel
- Uhrglas
- Tropfpipette

Versuchsfotos



Abb. 1: Feststoffmischung von Phthalsäureanhydrid, Resorcin und Zinkchlorid.



Abb. 2: Erhitzte Schmelze von Fluorescein.



Abb. 3: In Wasser gelöstes Fluorescein.

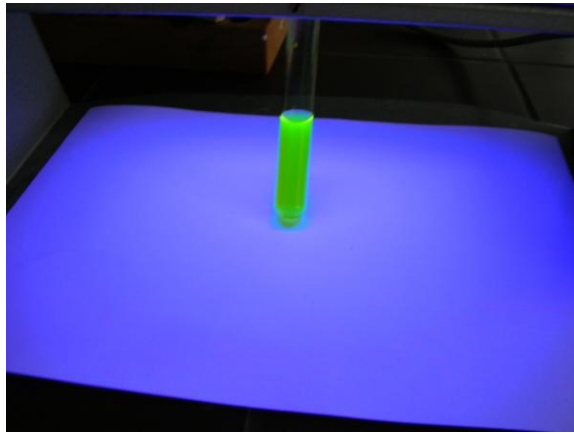


Abb. 4: Mit NaOH versetztes Fluorescein.



Abb. 5: Eintropfen der
Fluorescein-Lösung in Wasser.

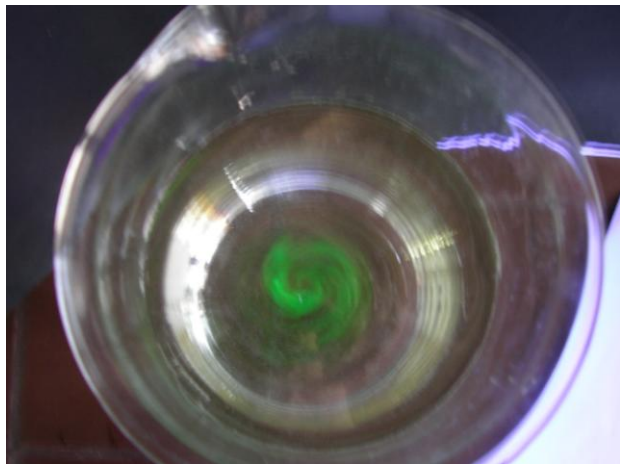


Abb. 6: Schlieren von Fluorescein in Wasser.

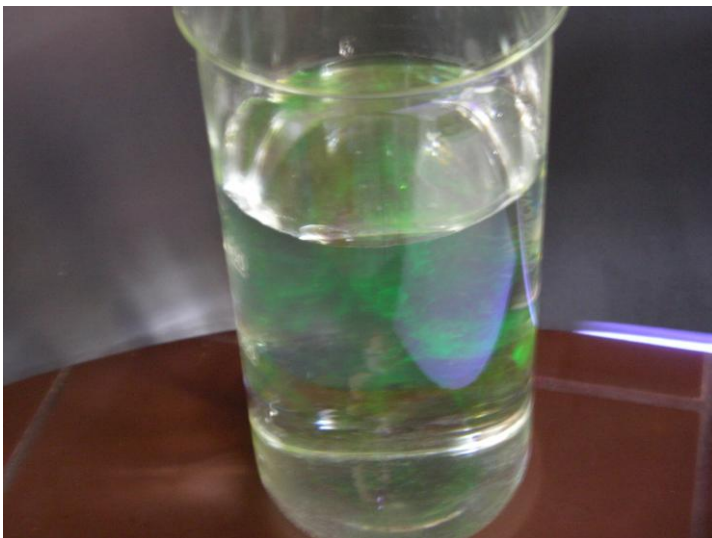


Abb. 7: Schlieren von Fluorescein in Wasser.

Durchführung

In ein Reagenzglas werden 1 g Phthalsäureanhydrid, 2 g Resorcin und 4 g wasserfreies Zinkchlorid gegeben. Das Gemisch wird über der kleinen Bunsenbrennerflamme erhitzt. Nach kurzer Zeit bildet sich eine Schmelze. Danach wird noch etwa fünf Minuten weiter erhitzt. Nach dem Abkühlen und Erstarren dieser Schmelze werden 20 mL destilliertes Wasser hinzugegeben und kräftig geschüttelt. Das mit Wasser gelöste Fluorescein wird dann mithilfe eines Büchnertrichters abfiltriert. Möglicherweise ist zum Herauslösen des Fluoresceins aus dem Reagenzglas etwas mehr Wasser nötig, da sich Fluorescein nicht gut in Wasser löst. Das abfiltrierte Fluorescein wird mit dem Filterpapier auf ein Uhrglas gebracht und zum Trocknen gestellt.

Um die Fluoreszenz von Fluorescein zu zeigen, wird eine Spatelspitze in einem Reagenzglas mit etwa 5 mL Wasser gelöst. Zu dieser Fluorescein-Lösung werden dann etwa 3 mL einer 10 %igen Natronlauge hinzugegeben und kräftig geschüttelt. Die fluoreszierende Lösung wird dann mittels einer Tropfpipette in ein mit Wasser gefülltes 2 L-Becherglas gegeben. Durch das Bestrahlen mit einer UV-Lampe ($\lambda_{\text{max}} = 366 \text{ nm}$) ist die fluoreszierende Wirkung sichtbar zu machen.

Beobachtung

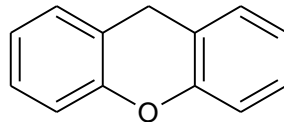
Das Feststoffgemisch aus Phthalsäureanhydrid, Resorcin und Zinkchlorid ergibt beim Erhitzen eine rotbraune Schmelze (siehe Abbildung 2). Beim Hinzugeben von Wasser entsteht eine gelbe bis orangefarbene Lösung, deren kristalliner Rückstand auf dem Filterpapier ebenfalls gelb-orange ist. Das getrocknete Fluorescein ergibt beim Einbringen in Wasser wiederum eine gelbe Lösung (siehe Abbildung 3). Erst durch das Hinzufügen von Natronlauge ist eine Fluoreszenz sichtbar (siehe Abbildung 4). Beim Eintropfen dieser Lösung in das mit Wasser gefüllte 2 L-Becherglas sind fluoreszierende Schlieren zu erkennen (siehe Abbildungen 5 – 7).

Entsorgung

Das Waschwasser der Filtration sowie die weiteren Fluorescein-Lösungen werden in den Behälter für organische Lösemittel entsorgt. Das feste Fluorescein kann aufgehoben und für weitere Chemolumineszenz-Versuche genutzt werden.

Fachliche Auswertung der Versuchsergebnisse

Fluorescein gehört wie Eosin, Bengalrosa, Erythrosin und die Rhodamine zu den Xanthencarbstoffen (Triphenylmethancarbstoffen), da es Xanthen als Grundgerüst aufweist. Diese Stoffe finden größtenteils Verwendung als Mikroskopier-, Textil-, Laser- und Tintenfarbstoffe. Fluorescein ist ein rotbraunes Pulver und löst sich sehr schlecht in Wasser, da es eine unpolare Struktur hat. In Alkoholen oder organischen Lösungsmitteln löst es sich dagegen gut.



Xanthen

Abb. 8: Grundgerüst des Xanthens.

Fluorescein absorbiert bei einem Absorptionsmaximum von 496 nm am besten und emittiert das Licht bei einer Wellenlänge von 570 nm. Es wurde zum ersten Mal 1877 von A. von Bayer durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Resorcin erhalten. Es diente damals zur Verfolgung der Donauversickerung im Juragebiet. Über dieses Verfahren wurde der Zusammenhang der großen deutschen Flüsse Donau und Rhein ermittelt, indem 10 L einer konzentrierten Fluoresceinlösung bei Immendingen in den Oberlauf der Donau gegeben wurden. 60 Stunden später wurde diese starke grüne Fluoreszenz auch in einem kleinen Fluss namens Aach entdeckt. Die Aach fließt unmittelbar in den Rhein. Im Meerwasser deckt eine 500 g Fluoresceintablette eine Wasseroberfläche von ca. 4000 m² ab. Durch dieses Phänomen können Schiffbrüchige und notgewasserte Piloten leichter gefunden werden. Eine weitere interessante Anwendung liegt in der Medizin bei der Ermittlung eines Scheintodes. Bei noch funktionierendem Kreislaufsystem gelangt Comors-Reagenz, das aus einem Teil Fluorescein, einem Teil Natriumcarbonat und acht Teilen Wasser besteht, bei Injektion in den menschlichen Körper. Das Augenintegument weist dann eine grüne Fluoreszenz auf.

Moleküle sind ständig Licht als Energiequelle ausgesetzt und erscheinen teilweise farbig. Dies hängt damit zusammen, dass manche Moleküle in bestimmten Wellenlängenbereichen ihr Absorptionsmaximum haben und somit einen Teil des Lichtes absorbieren. Stoffe, die farbig erscheinen haben ihr Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich des Spektrums. Der Teil der nicht absorbiert wird, wird vom Molekül wieder emittiert. Das Molekül erscheint

folglich in der Komplementärfarbe des „geschluckten“ Lichtes. Bei einer bestimmten Strahlung werden Elektronen aus den Orbitalen des Moleküls in unbesetzte energetisch höher liegende Orbitale angehoben. Da dieser Zustand nicht stabil ist, fällt das Elektron nach etwa 0,00000008 Sekunden wieder in den Grundzustand zurück. Bei diesem Zurückfallen gibt das Molekül eine bestimmte Energie wieder ab, die in Form von Licht erscheint. Nach der Kasha-Regel erfolgt die Emission von Fluoreszenzlicht vom angeregten Zustand mit der geringsten Energie (S_1).

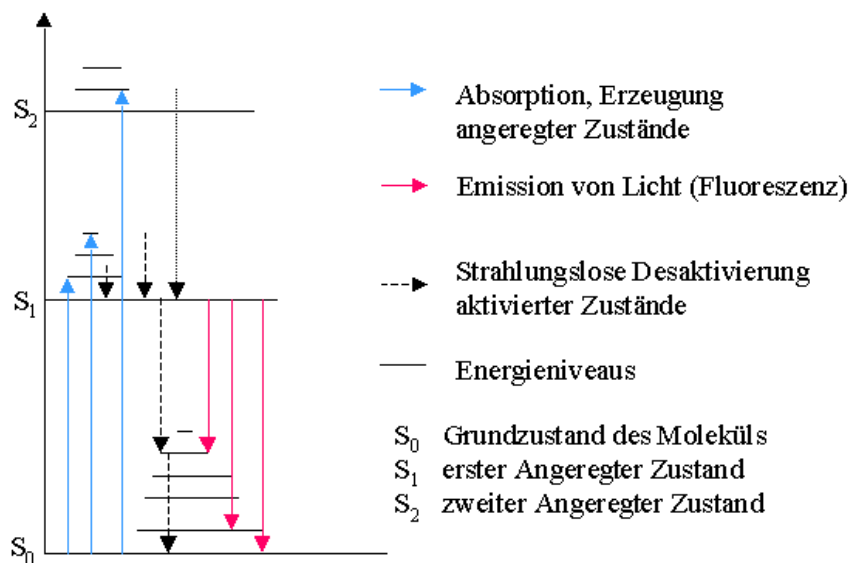


Abb. 9: Jablonski Diagramm. ^[3]

Die Folge davon ist, dass Fluoreszenzlicht immer langwelliger ist als das eingestrahlte Anregungslicht.

Fluorescein wird in diesem Versuch aus Phthalsäureanhydrid und Resorcin gewonnen. Durch einen elektrophilen aromatischen Angriff wird Resorcin an Phthalsäureanhydrid angelagert. Die positive Ladung, die im Benzolring entsteht, wird dadurch ausgeglichen, dass das Proton abgespalten und an den negativ geladenen Sauerstoff angelagert wird. Dieser Vorgang wird auch Tautomerie des Wasserstoffatoms genannt. Anschließend wird ein weiteres Proton an die Hydroxidgruppe angelagert, sodass daraufhin Wasser abgespalten werden kann. Das nun übrig gebliebene Carbeniumion bietet eine gute Angriffsfläche für ein weiteres Resorcinmolekül, das mit einer Doppelbindung an das Carbeniumion angreift. Durch die Anlagerung des

Protons der Hydroxidgruppe des einen Benzolrings an die des anderen Benzolrings wird wiederum Wasser abgespalten und gleichzeitig über den Sauerstoff eine Etherbindung eingegangen. Die daraus resultierende Lactonform ist jedoch farblos und fluoresziert noch nicht. Dies liegt daran, dass die Bedingungen für die Farbigkeit und die Fluoreszenzfähigkeit noch nicht erfüllt sind. Die Lactonform ist noch nicht planar und erfüllt nicht die erforderlichen Eigenschaften eines Aromaten. Erst durch eine weitere Tautomerie des Wasserstoffs wird die fluoreszierende Form erhalten.

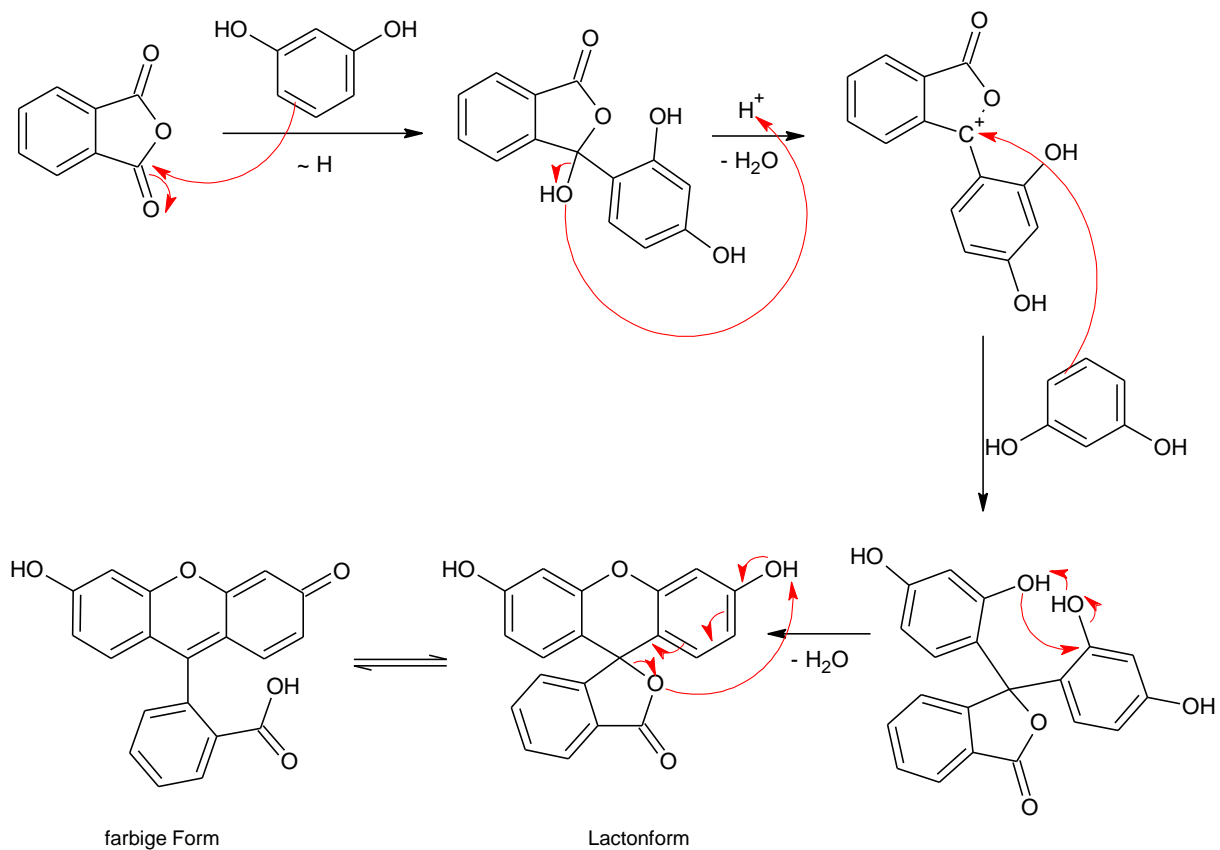


Abb. 10: Mechanismus der Fluorescein-Synthese. ^[4]

Die so zwar erhaltene farbige Form besitzt noch nicht die Fähigkeit zu fluoreszieren. Erst das Anion, das durch Umsatz mit Natronlauge erhalten wird, gibt dem Molekül die fluoreszierende Eigenschaft.

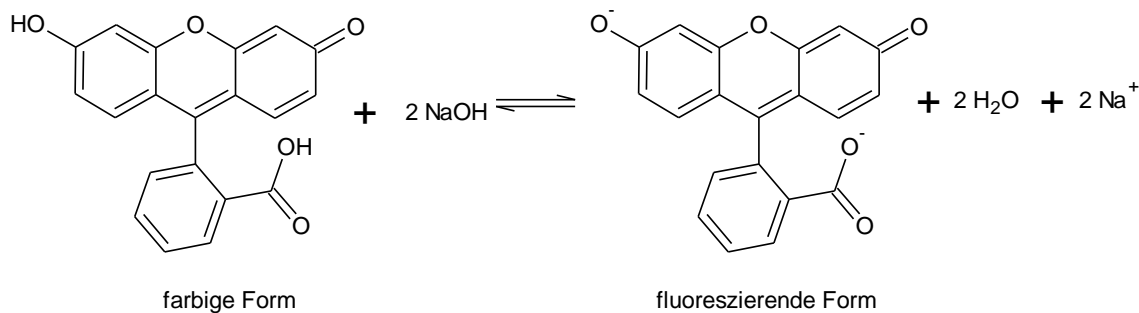


Abb. 11: Umsetzung des Fluoresceins mit Natronlauge. ^[1]

Methodisch-Didaktische Analyse

1 Einordnung

Der Versuch kann sowohl zu Thema Aromaten als auch zum Thema Farbstoffe gezählt werden. Die Aromaten werden in der Schule in der Jahrgangsstufe 11 behandelt. Im Leistungskurs können auch die Farbstoffe in der Jahrgangsstufe 11 thematisiert werden. Für den Grundkurs ist das Thema Farbstoffe gar nicht mehr vorgesehen. Da Aromaten aber sehr eng mit Farbstoffen zusammenhängen, kann dennoch ein Bogen zu den Farbstoffen geschlagen werden. Darunter könnte in Kurzfassung das Thema Absorption von Licht bei Aromaten fallen. Dies kann allerdings nur bei einer motivierten Klasse gut durchgeführt werden.

2 Aufwand

Der Aufwand für diesen Versuch ist relativ gering, da das Feststoffgemisch schnell in der Bunsenbrennerflamme zu schmelzen beginnt und für den wirkungsvollen Effekt nur eine kleine Spatelspitze dieser Schmelze in Wasser gelöst werden muss, um den farbigen Effekt zu sehen. Für die fluoreszierende Wirkung werden dann auch nur noch 3 mL Natronlauge benötigt, die an jeder Schule vorhanden ist. Bei den Ausgangsstoffen Phthalsäureanhydrid und Resorcin besteht jedoch die Wahrscheinlichkeit, dass sie erst angeschafft werden müssten.

3 Durchführung

Da alle verwendeten Chemikalien für den Einsatz in der Sekundarstufe I erlaubt sind, kann der Versuch theoretisch auch als Schülerversuch durchgeführt werden. Etwas komplizierter wird es dann nur mit der Beobachtung der Fluoreszenz unter der UV-Lampe. Es ist wahrscheinlich sinnvoller, den Versuch von einer kleinen Gruppe von Schülern den anderen Schülern vorführen zu lassen. Dann sind nicht so viele „fluoreszierende Reagenzgläser“ im Umlauf und es werden nicht so viele UV-Lampen benötigt. Der Vorteil dabei ist, dass die Schüler den

Versuch nicht einfach nur durchführen, sondern dabei auch gleichzeitig ihren Mitschülern dabei erklären müssen, was sie gerade tun. Dazu gehört das Benennen der Chemikalien, die sie verwenden und auch eventuell das Beschreiben von Beobachtungen, die die anderen Schüler nicht sehen können.

Literatur

- [1] PdN – Chemie in der Schule 3/51. Jg. **2002**. Seite 22.
- [2] Schulze, Ferdinand: Unterrichtsskript Chemie „Farbstoffe“.
http://www.ferdinandschulze.de/chemie_script_farbstoffe.htm#_Toc191180412.
(18.11.2008).
- [3] Friedrich-Schiller-Universität Jena: Fluoreszenz. <http://www.chemie.uni-jena.de/institute/oc/weiss/fluoreszenz.htm>. **(18.11.2008)**.
- [4] Schäfer, Jan: Herstellung von Fluorescein.
<http://www.chids.de/dachs/praktikumsprotokolle/PP0148Fluoresceindarstellung.pdf>.
(24.11.2008).
- [5] Knoblen, Werner: Schülerakademie Roßleben. 2001 – 7.
<http://www.rossleben2001.werner-knoblen.de/doku/kurs72web/node7.html>.
(24.11.2008).
- [6] Soester Liste. Version 2.7.