

Tücken bei der Ersatzstoffsuche – Die Substitution von Formaldehyd und Pyrogallol in der „Zwei-Farben-Chemolumineszenz“

Niklas Volodin,* Martin Holfeld* und Pauline Eberhardt*^[a]

Zusammenfassung: Chemische Experimente erfordern einen sichereren und überlegten Umgang mit Gefahrstoffen. Schüler:innen müssen sensibilisiert werden richtig und vernünftig mit diesen Stoffen umzugehen, weshalb eine Vermeidung von Gefahrstoffen ein wichtiges Ziel im Chemieunterricht darstellt. Die Mint-AG unserer Schule führt zu besonderen Anlässen Showexperimente vor, die andere Schüler:innen begeistern und ein gefördertes Interesse für die Naturwissenschaften wecken. Ein solcher Versuch ist auch die modifizierte Trautz-Schorigin Reaktion, umgangssprachlich besser bekannt als „Zwei-Farben-Chemolumineszenz“. Dieses beliebte Showexperiment darf jedoch, aufgrund der jüngsten Verbote der Gefahrstoffverordnung zum Gebrauch von KMR-Stoffen, wegen der Verwendung von Formalin und Pyrogallol, nicht mehr in das schulische Umfeld implementiert werden. Zwei Schüler der AG haben deshalb als „Forschungsprojekt“ eine Ersatzstoffsuche zu dieser Reaktion erarbeitet.

Im folgenden Artikel wird beschrieben, wie komplex eine solch simpel erscheinende Suche sein kann, und zu welchen Schwierigkeiten es dabei häufig kommt. Abschließend konnten unter Verwendung der gesundheitlich unbedenklichen und weiterhin kommerziell erhältlichen Chemikalien Dimethylsulfoxid (DMSO) und Gallussäure überzeugende Ergebnisse erzielt werden, womit diese eine geeignete Alternative zu den Herkömmlichen Reagenzien darstellen.

Stichworte: Ersatzstoffsuche · Substitution · Chemolumineszenz · Trautz-Schorigin · Biphaseische Reaktion

Challenges searching for alternatives – Substituting formaldehyde and pyrogallol in the “Two-Color-Chemiluminescence”

Abstract: Chemical experiments require a cautious and safe handling of hazardous substances. Students must be advised to handle these substances correctly and carefully. Avoiding experiments with dangerous substances is therefore an important objective in chemistry lessons. On special occasions, our school’s STEM-club performs show experiments that inspire other students and awake interest in science. One experiment is the Trautz-Schorigin reaction, often commonly referred to as “two-color chemiluminescence”. However, this popular show experiment may no longer be carried out in the school environment because the use of formalin and pyrogallol was prohibited, due to recent bans on the use of CMR substances in the Hazardous Substances Regulation. Two students in our STEM-club have therefore carried out a “research project” to find a substitute for this reaction.

The following article describes how complex the search for a substitute component can be. Often the substituted component is not effective or there might be new difficulties with the Hazardous Substances Regulation. Through the

research work in the search for the substitute substance, the students have learned a lot about the mechanism of the reaction and have been taught the careful and safe handling of dangerous substances.

In an experiment it was found, that by substituting the CMR chemicals, with the commercially available chemicals dimethyl sulfoxide (DMSO) and gallic acid, which are harmless to health, the experiment delivered convincing results while showing a suitable and safe alternative to the conventional reagents.

Keywords: search for substitute substances · substitution · chemoluminescence · Trautz-Schorigin · biphasic reaction

1. Einleitung

Mit Einführung der neuen Gefahrstoffverordnung, und den damit verbundenen bundesweit geltenden Empfehlungen zum Umgang von Chemikalien, ist die Durchführung vieler Experimente im schulischen Umfeld nicht mehr gestattet. Dies betrifft vor allem die Versuche, welche für ihre Durchführung KMR-Stoffe benötigen, oder Personen zu solchen aussetzen könnten [1].

Somit betrifft dieses weitreichende Verbot auch die modifizierte Trautz-Schorigin Reaktion, umgangssprachlich als „Zwei-Farben-Chemolumineszenz“ bezeichnet, ein im Unterricht und bei Experimentalvorlesung beliebtes Showexperiment, dessen Ansätze schon vor über 100 Jahren entdeckt wurden, auch wenn die Reaktion immer noch ein sehr unerforschtes Gebiet darstellt [2]. Diese erfordert für ihre Durchführung nämlich sowohl Formaldehyd als auch Pyrogallol, beides nun verbotene KMR-Stoffe, wobei für das zweite Reagenz, zumindest in Bezug auf die klassische Trautz-Schorigin mit nur einer Chemolumineszenzphase, zwar schon Substitutionen bekannt sind, ein Ersetzen des Formaldehyds, ohne den Eindruck der Demonstration zu verlieren, muss jedoch noch untersucht werden [3].

Deshalb verfolgt diese Veröffentlichung die Zielsetzung, einen sicheren, an Schulen weiterhin zulässigen Ersatzstoff zu Formalin am Beispiel der „Zwei-Farben-Chemolumineszenz“ zu finden, damit dieses faszinierende Experiment weiterhin in den schulischen Alltag implementiert werden darf. Darüber hinaus soll dieser Bericht zusätzlich noch die Schwierigkeiten einer solchen Ersatzstoffprüfung erläutern, und zeigen, dass

[a] N. Volodin, M. Holfeld, P. Eberhardt
Bundespräsident-Theodor-Heuss-Schule Homberg
Ziegenhainer Str. 8
34576 Homberg
* E-Mail: niklasvolodin@gmx.net
mholfeld@ths-homberg.de
pauline.eberhardt74@gmail.com

man in diesem Forschungsbereich nur selten einen tatsächlichen Erfolg erwarten kann.

2. Hintergründe zur Reaktion

Zur Besserung des Verständnisses der tatsächlichen Ersatzstoffsuche werden im folgenden Abschnitt erstmal die Hintergründe der gesamten Reaktion, vor Allem die des dazugehörigen Mechanismus, ein wenig erläutert.

2.1 Ursprüngliche Versuchsvorschrift mit Formalin nach [2]:

In einem Becherglas werden in 40 mL dest. Wasser 0,8 g NaOH gelöst. Dann werden unter Rühren nacheinander 0,005 g Luminol, 25 g K_2CO_3 und 1 g Pyrogallol zugegeben. Sind alle Reagenzien gelöst, werden 10 mL einer 40%-igen Formaldehydlösung (Formalin) zugesetzt, wobei es zu einer Rotfärbung des Reaktionsgemisches kommt (Abb. 1).

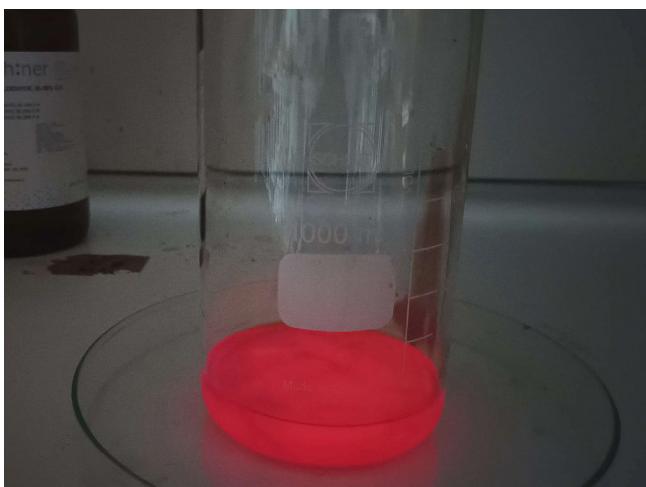


Abb. 1: Rotes Leuchten, Chemolumineszenz verursacht durch Singulett-Sauerstoff.

Die Lösung wird schließlich in ein 1L Becherglas überführt, welches in einer Glaswanne steht. Nach Abdunkeln des Raumes werden 40 mL 30 %-iges H_2O_2 zugegeben (Abb. 2).



Abb. 2: Blaues Leuchten, Chemolumineszenz verursacht durch Luminol.

Sicherheitshinweis: Natriumhydroxid und Wasserstoffperoxid wirken ätzend, Formaldehyd ist giftig und zusätzlich noch, genau wie Pyrogallol, als karzinogen eingestuft. Das Experi-

ment sollte, aufgrund der potentiellen Entstehung von Formaldehyd-Dämpfen ausschließlich im Abzug oder im Freien durchgeführt werden!

2.2 Allgemein akzeptierter Mechanismus der ersten Phase

Der folgende, generell in anderen Veröffentlichungen auffindbare Mechanismus der ersten Phase sollte kritisch betrachtet werden, da für diesen, nach jetzigem Stand, jegliche analytischen Beweise fehlen und dieser somit nur auf logisch erscheinenden Vermutungen basiert.

Bei der Reaktion kommt es in dem ersten Schritt, im basischen Milieu unter Zugabe von Formaldehyd, zu einer Oxidation des Pyrogallols durch das Wasserstoffperoxid, wobei 3-Hydroxy-o-benzochinon gebildet wird [4] (Abb. 3).

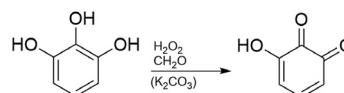


Abb. 3: Mechanismus der ersten Phase, Oxidation von Pyrogallol zu 3-Hydroxy-o-benzochinon.

Diese intermediär gebildete Verbindung besteht jedoch nicht lange, denn aufgrund der alkalischen Bedingungen kann dieses äußerst reaktive Chinon, unter Abgabe von Kohlenstoffmonoxid, sehr leicht dimerisieren, wobei der Farbstoff Purpurogallin, ein bicyclisches Tropolon, entsteht [5] (Abb. 4).

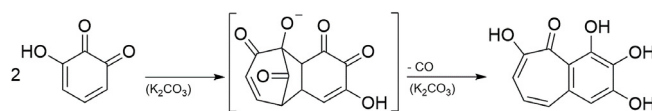


Abb. 4: Mechanismus der ersten Phase, Dimerisierung von 3-Hydroxy-o-benzochinon zu Purpurogallin.

Doch auch das Purpurogallin ist in den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht stabil, weshalb das aromatische System schnell einer oxidativen Spaltung unterläuft. Dabei kann eine Reihe an Reaktionsprodukten, überwiegend verschiedene [7] Annulene, gebildet werden, für die folgende Chemolumineszenz ist aber nur der Singulett-Sauerstoff, 1O_2 , relevant [3] (Abb. 5).



Niklas Volodin, Jahrgang 2009, ist Schüler an der Theodor-Heuss-Schule in Homberg. Seit dem Jahr 2018 ist er in der Mint-AG der Schule tätig und führt seit 2021 aktiv Forschung im Bereich der Polymerchemie und der platonischen Kohlenwasserstoffe durch. Parallel dazu übernimmt er mit Pauline die Arbeit im Labor bei Ersatzstoffsuchen wie dieser.

Martin Holfeld, Jahrgang 1963, machte 1984 an der Theodor-Heuss-Schule in Homberg sein Abitur. Er studierte anschließend die Fächer Chemie, Physik und Sport für das gymnasiale Lehramt. 2005 promovierte er über fachübergreifende Unterrichtsthemen aus Chemie und Sport. Nach seinem Referendariat und vielen Jahren an einer Schule in Dillenburg ist er als Fachbereichsleiter für Naturwissenschaften und Mathematik wieder an die Theodor-Heuss-Schule zurückgekehrt.

Pauline Eberhardt, Jahrgang 2006, ist Schülerin an der Theodor-Heuss-Schule in Homberg. Seit dem Jahr 2022 ist sie aktiv in der Mint-AG der Schule tätig, wo sie Niklas bei seiner Forschung assistiert. Außerdem spielt sie bei der praktischen Erarbeitung von Ersatzstoffsuchen wie dieser weiterhin eine wichtige Rolle.

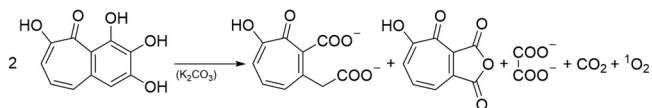


Abb. 5: Mechanismus der ersten Phase, Freisetzung von Singulett-Sauerstoff durch oxidativen Zerfall von Purpurogallin.

Bei Singulett-Sauerstoff handelt es sich um eine energiereichere Sauerstoffform, bei welcher, entgegen der Hundschen Regel, beide Elektronen des π^* -Zustandes in das gleiche Molekülorbital untergebracht sind (Abb. 6).

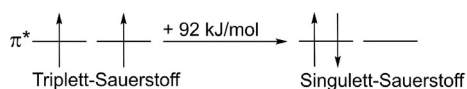


Abb. 6: Übergang von Triplett- zu Singulett-Sauerstoff, dargestellt anhand der π^* -MO.

Diese Eigenschaft macht diese Form des Sauerstoffs jedoch auch sehr instabil, weshalb er schnell, unter Abgabe von rotem Licht, in seinen Triplett-Zustand (Grundzustand) zurückfällt, wodurch die erste Chemolumineszenz-Phase der modifizierten Trautz-Schorigin Reaktion zustande kommt [6] (Abb. 7).

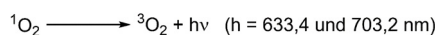


Abb. 7: Übergang von Singulett- zu Triplett-Sauerstoff unter Abgabe von rotem Licht.

Betrachtet man diesen Mechanismus wird die Funktion des Formalins, zumindest auf den ersten Blick, allerdings nicht direkt deutlich, da die Reaktion bei Begutachtung der einzelnen Schritte zwar kein Formaldehyd zu benötigen scheint, diese aber ohne dessen Zugabe trotzdem nicht ablaufen kann. Eine mögliche Erklärung zu dieser Frage, angeschlossen an den oben genannten Mechanismus, wäre, dass das im ersten Reaktionsschritt essenzielle Wasserstoffperoxid, aufgrund der alkalischen Bedingungen, alleine keine ausreichende oxidative Wirkung besitzt, um eine Oxidation des Pyrogallols hervorzurufen, weshalb Formalin zugesetzt wird, da dieses die Oxidationskraft des Wasserstoffperoxids enorm steigert. Denn dadurch kann, über intermediär gebildete Ameisensäure, in situ hochreaktive Peroxo-Ameisensäure entstehen, welche dann die Bildung des für den weiteren Mechanismus relevanten 3-Hydroxy-o-benzochinons bewirkt [6, 7] (Abb. 8).

Peroxo-Carbonsäuren sind nämlich grundsätzlich zu reaktiv,

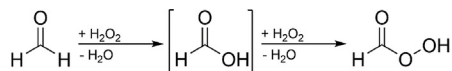


Abb. 8: Bildung von Peroxo-Ameisensäure aus Formaldehyd.

um stabil in wässriger Lösung vorzuliegen, weshalb diese schon bei Raumtemperatur, unter Rückbildung von Ameisensäure und Entstehung der tatsächlichen Oxidantien, den $\text{HO}\bullet$ und $\text{HO}_2\bullet$ Radikalen, schnell wieder zerfällt [6] (Abb. 9).

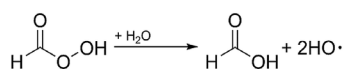


Abb. 9: Bildung von $\text{HO}\bullet$ Radikalen aus Peroxo-Ameisensäure.

Man kann das Formaldehyd jedoch nicht einfach mit Ameisensäure ersetzen, da ihre Moleküle im basischen Milieu der Reaktion sofort deprotonieren und somit ihre Wirkung verlieren würden.

2.3 Allgemein akzeptierter Mechanismus der zweiten Phase

Zum Mechanismus der zweiten Phase, beziehungsweise der Chemolumineszenz von Luminol im Allgemeinen, sind schon etliche detaillierte Publikationen, auch unter Anderem in der Chemkon, zu finden, weshalb dieser Abschnitt des Experiments in diesem Artikel nur sehr oberflächlich beschrieben wird [8].

Es lässt sich kurz zusammenfassen, dass bei der Reaktion Luminol, 3-Aminophthalhydrazid, mit dem in der ersten Phase gebildeten Singulett-Sauerstoff reagiert, wobei, unter Abspaltung von Stickstoff, das 3-Aminophthalat-Dianion entsteht. Auch dieses befindet sich jedoch im angeregten Zustand, weshalb es sich, unter Abgabe von blauem Licht, nahezu augenblicklich wieder stabilisiert und in den Triplett-Zustand zurückfällt, wodurch die zweite Chemolumineszenz-Phase der modifizierten Trautz-Schorigin Reaktion zustande kommt [9] (Abb. 10).

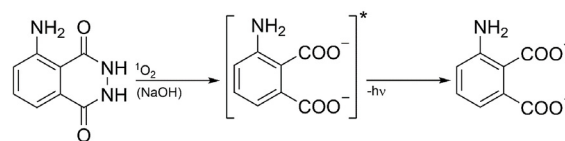


Abb. 10: Mechanismus der zweiten Phase, Oxidation von Luminol zu 3-Aminophthalat unter Abgabe von blauem Licht.

3. Substitution des Formalins

Anhand des Reaktionsmechanismus der ersten Phase gilt es nun einen Ersatzstoff zu finden, welcher bei Zugabe des Wasserstoffperoxids ebenfalls reaktive Radikale bilden kann, welche dann die weitere Oxidation des Pyrogallols einleiten.

Hinweis: Alle bei der folgenden Versuchsreihe verwendeten Reagenzien wurden von Unternehmen wie Merck, TCI oder AppliChem erworben.

3.1 Untersuchung der Verwendung anderer Aldehyde

Basierend auf dem gleichen Prinzip wie unter Verwendung von Formaldehyd sollten hierfür auch andere Aldehyde geeignet sein, sofern diese, zum Beispiel durch einen möglichen geringen +I Effekt der Carbonylgruppe, eine ausreichende Reaktivität besitzen. Deshalb wurden für die ersten Testversuche der Ersatzstoffsuche die drei kurzkettigen Aldehyde *Glyoxal*, *Acetaldehyd* und *Propionaldehyd* ausgewählt, da alle drei diese Voraussetzungen, zumindest theoretisch, erfüllen sollten.

Bei der Durchführung des Experiments konnte unter Verwendung von Glyoxal keine Lumineszenz beobachtet werden, jedoch kam es zu einer stark exothermen Reaktion, welche, verglichen mit der ursprünglichen Variante, deutlich mehr gasförmige Produkte freisetzte. Vermutlich ist dieses Verhalten auf die enorme Instabilität der im Versuch gebildeten Diperoxo-Oxalsäure zurückzuführen, da diese, durch den hohen Sauerstoffgehalt im Molekül, schon bei Raumtemperatur, noch bevor jegliche Radikale gebildet werden können, unter Abgabe einer großen Menge Wärme, in Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid und Wasser zerfällt, weshalb keine Chemolumineszenz zustande kommen kann (Abb. 11).

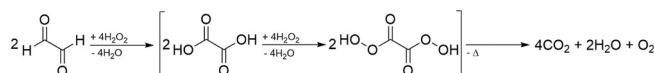


Abb. 11: Bildung und Zerfall von Diperoxo-Oxalsäure aus Glyoxal.

Somit würde diese Beobachtung mit dem Verhalten von Peroxo-Ameisensäure beim Erhitzen über 85°C übereinstimmen, weshalb die Verwendung von Glyoxal bei Kühlung des Reaktionsgemisches eventuell doch Erfolge bringen könnte [10].

Andererseits kam es unter Verwendung der beiden anderen Aldehyde zum gewünschten Effekt, auch wenn die durch Propionaldehyd ausgelöste Chemolumineszenz nur sehr schwer zu erkennen war und, aufgrund des höheren induktiven Effekts, erst um mehr als 5 Minuten verzögert stattfand, wodurch sie nicht als Showexperiment geeignet wäre.

Da Acetaldehyd hingegen aber ein anschauliches und weiterhin eindrucksvolles Ergebnis liefert, kann dementsprechend die Versuchsvorschrift der „Zwei-Farben-Chemolumineszenz“ folgendermaßen angepasst werden:

In einem Becherglas werden in 40 mL dest. Wasser 0,8 g NaOH gelöst. Dann werden unter Rühren nacheinander 0,005 g Luminol, 25 g K₂CO₃ und 1 g Pyrogallol zugegeben. Sind alle Reagenzien gelöst, werden circa 14 mL einer 40%-igen Acetaldehydlösung (hergestellt durch das Mischen von 51 mL an frisch destilliertem Acetaldehyd mit 60 mL dest. Wasser) zugesetzt, wobei es auch in diesem Fall zu einer Rotfärbung des Reaktionsgemisches kommt.

Die Lösung wird schließlich in ein 1L Becherglas überführt, welches in einer Glaswanne steht. Nach Abdunkeln des Raumes werden 40 mL 30 %-iges H₂O₂ zugegeben.

Sicherheitshinweis: Natriumhydroxid und Wasserstoffperoxid wirken ätzend, Acetaldehyd und Pyrogallol sind als karzinogen eingestuft. Das Experiment sollte, aufgrund der potentiellen Entstehung von Ethanal-Dämpfen, ausschließlich im Abzug oder im Freien durchgeführt werden!

Obwohl dieses Ergebnis, mit Sicht auf die geringere Toxizität von Acetaldehyd im Vergleich zu Formaldehyd, als Erfolg angesehen werden könnte, hat man unter Verwendung von Ethanal trotzdem noch nicht das eigentliche Problem gelöst, denn auch dieses ist als Karzinogen als KMR-Stoff eingestuft und somit ebenfalls vom Gebrauch im schulischen Umfeld ausgeschlossen. Außerdem darf nicht vergessen werden, dass die Verwendung Acetaldehyd zusätzlich noch eigenen Probleme mit sich bringt, da dieses mit seinem Siedepunkt von 20°C mit normalen Methoden kaum sicher zu hantieren ist, es aber trotzdem nur als Reinstoff und nicht als Lösung, zumindest nicht in ausreichender Konzentration, zum Verkauf steht, wodurch man diese Problematik kaum umgehen kann. Dazu kommt noch, dass Acetaldehyd vor Gebrauch im Experiment immer frisch destilliert werden muss, da es, auch ohne Zugabe eines Katalysators, innerhalb relativ kurzer Zeit zu Paraldehyd trimerisiert und somit einen Großteil seiner Reaktivität verliert [11] (Abb. 12).

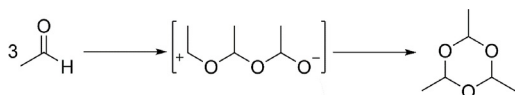


Abb. 12: Mechanismus der Trimerisierung von Acetaldehyd zu Paraldehyd.

3.2 Untersuchung der in-situ Bildung von Formaldehyd

Durch das Scheitern dieses ersten Ansatzes wurde klar, dass es, aufgrund der Schwierigkeit, eine gute Balance zwischen Toxizität des Ersatzstoffes und Anschaulichkeit des Versuchs zu finden, nahezu unmöglich ist, den Einsatz von Formaldehyd komplett zu vermeiden.

Doch trotz dieser Hürde gibt es auch hier einen vielversprechenden Lösungsansatz, die Bildung von Formaldehyd in situ. So kann nämlich, aufgrund der Verwendung desselben Rea-

genzes, der gleiche Effekt wie bei der ursprünglichen Variante erzielt werden, und das weiterhin ohne einen tatsächlichen Einsatz des nun verbotenen Formalins. In der synthetischen Chemie ist die in-situ Bildung von Formaldehyd schon weit verbreitet, da so die Verwendung von Wasser vermieden werden kann, was in vielen Fällen die Produktausbeute stark erhöht, oder die Reaktion überhaupt erst möglich macht. Klassischerweise wird für diesen Zweck als Ausgangsmaterial *Paraformaldehyd (PFA)* verwendet, da dieses im basischen Milieu, über eine E1cB-Reaktion, leicht wieder zu Formaldehyd depolymerisiert und außerdem sowohl kostengünstig als auch relativ sicher zu hantieren ist [12] (Abb. 13).

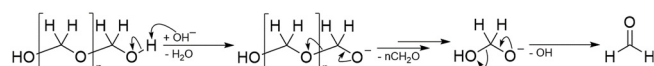


Abb. 13: Mechanismus der Depolymerisierung von Paraformaldehyd zu Formaldehyd via eine E1cB-Reaktion.

Zwar ist auch PFA als KMR-Stoff eingestuft, für eine erste Überprüfung der Hypothese, dass sich die in-situ Bildung von Formaldehyd für die gegebene Reaktion eignet, ist es jedoch trotzdem gut geeignet, da sich seine Verwendung als Ausgangsstoff zu diesem in anderen Anwendungsbereichen schon häufig bewährt hat.

Tatsächlich kam es bei der Durchführung des Versuchs zu einer eindrucksvollen zwei-Phasen Chemolumineszenz, welche nahezu die gleiche Intensität wie die ursprüngliche Variante mit Formalin besaß, überraschender Weise zeitlich aber deutlich länger, bis zu zwei Minuten nach Zugabe des Wasserstoffperoxids, anhielt.

Dementsprechend kommt unter Verwendung von Paraformaldehyd als Ersatzstoff diese neue Versuchsdurchführung für die modifizierte Variante der Trautz-Schorigin Reaktion zustande:

In einem Becherglas werden in 40 mL dest. Wasser 0,8 g NaOH gelöst. Dann werden unter Rühren nacheinander 0,005 g Luminol, 25 g K₂CO₃ und 1 g Pyrogallol zugegeben. Sind alle Reagenzien gelöst, werden nun 4 g Paraformaldehyd (PFA) zugesetzt, wobei ein Großteil nur suspendiert und nicht im Wasser gelöst wird, was letztlich zur ausgeweiteten Reaktionszeit führt.

Die Lösung wird schließlich in ein 1L Becherglas überführt, welches in einer Glaswanne steht. Nach Abdunkeln des Raumes werden 40 mL 30 %-iges H₂O₂ zugegeben.

Sicherheitshinweis: Natriumhydroxid und Wasserstoffperoxid wirken ätzend, Paraformaldehyd und Pyrogallol sind als karzinogen eingestuft. Das Experiment sollte, aufgrund der potentiellen Entstehung von Formaldehyd-Dämpfen ausschließlich im Abzug oder im Freien durchgeführt werden!

Im nächsten Experiment wurde die in-situ Bildung von Formaldehyd aus dem gesundheitlich unbedenklichen *N-Hydroxymethylphthalimid* untersucht, da auch dieses, ähnlich zum Paraformaldehyd, in alkalischen Bedingungen leicht einer E1cB-Reaktion unterläuft, wobei, neben Phthalimid, Formaldehyd als Produkt anfällt [13] (Abb. 14).

Doch obwohl bei der Reaktion tatsächlich Formaldehyd zu entstehen schien, scheiterte die praktische Umsetzung der ge-

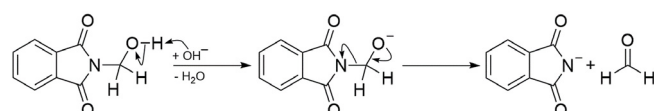


Abb. 14: Mechanismus des Zerfalls von N-Hydroxymethylphthalimid zu Formaldehyd und Phthalimid via eine E1cB-Reaktion.

samtan Reaktion jedoch trotzdem, da das in Wasser unlösliche, als Nebenprodukt anfallende, Phthalimid ein Verfestigen des Reaktionsgemisches auslöst, wodurch die Reaktionsrate stark reduziert wird und somit keine Chemolumineszenz beobachtet werden kann. Dieses Problem kann auch nicht durch einfaches Verdünnen des Gemisches gelöst werden, da die Reaktionsrate ebenfalls an einer zu geringen Konzentration der Reagenzien leiden würde, weshalb dieser Ansatz vorerst verworfen wurde.

Glücklicherweise wird in der Literatur jedoch noch eine weitere, ebenfalls im basischen Milieu ablaufende und somit für das Experiment geeignete, Methode der in-situ Bildung von Formaldehyd beschrieben, die Umsetzung von Dimethylsulfoxid (DMSO) mit einem Halogen, klassischerweise Brom, aufgrund der geringeren Toxizität und höheren Verfügbarkeit wurde sich in diesen Versuchen jedoch für Iod entschieden, unter Zugabe eines Alkalicarbonats wie zum Beispiel Kaliumcarbonat.

Bei dieser Reaktion wird zunächst das Methyl(methylen)sulfonium-Kation gebildet, welches dann, als aktivierte Form des Dimethylsulfoxids, einen nucleophilen Angriff des Carbonat-Anions unterliegt, wobei ein instabiles Produkt entsteht, welches schnell durch das ebenfalls zugegebene Iod elektrophil angegriffen wird, was, nach Verschiebung der Bindungselektronen, folglich zur gewünschten Entwicklung des Formaldehyds führt [14] (Abb. 15).

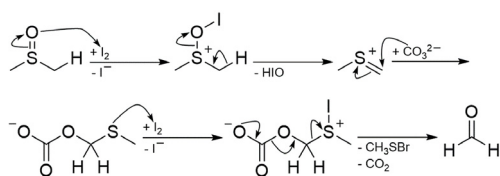


Abb. 15: Mechanismus des Zerfalls von Dimethylsulfoxid zu Formaldehyd via Methyl(methylen)sulfonium.

Da diese Reaktion bei Raumtemperatur aber nur sehr langsam abläuft, muss das Reaktionsgemisch, zumindest der für die in-situ Bildung relevante Teil, vor Zugabe des Wasserstoffperoxids für einige Minuten auf 65°C erhitzt werden, wobei eine Entfärbung des Iods beobachtet werden sollte. Dementsprechend wurden beim ersten Versuch einer Durchführung der modifizierten Trautz-Schorigin Reaktion, unter Verwendung von DMSO als Ersatzstoff zu Formalin, zuerst das Kaliumcarbonat, Dimethylsulfoxid und Iod in einer 60%-igen Ethanolösung gelöst und mit einem Magnetheizrührer auf 65°C erhitzt. Dabei kam es tatsächlich zu einem Verbrauch des Iods, und auch aufgrund des Auftretens eines charakteristischen schwefeligen Geruchs, ausgelöst durch das als Nebenprodukt entstehende Methylsulfenylbromid, der resultierenden hellgelben Lösung, konnte ein Ablaufen der gewünschten Reaktion bestätigt werden. Nach Abkühlen der Lösung wurden nacheinander die restlichen Reagenzien, Natriumhydroxid, Luminol und Pyrogallol, im Reaktionsgemisch gelöst, bei Zugabe von letzterem kam es jedoch sofort zu einer rapiden Bildung von Teer, und bei der folgenden Zugabe von Wasserstoffperoxid konnte wieder keine Chemolumineszenz beobachtet werden.

Bei Wiederholung des Experiments unter Verwendung von Gallussäure, beziehungsweise Natriumgallat, anstatt von Pyrogallol, kam es jedoch hingegen zum gewünschten Effekt, da sowohl eine eindrucksvolle rote als auch blaue schöne Chemolumineszenz beobachtet werden konnten, womit dementsprechend eine neue, an Schulen trotz der Gefahrstoffverordnung weiterhin zulässige Variante der modifizierten Trautz-Schorigin Reaktion zustande kommt [3].

Dieser Erfolg, mit Sicht auf den letzten Rückschlag, kam sehr wahrscheinlich durch die geringere Empfindlichkeit von Gallussäure gegenüber vieler Reaktionsbedingungen verglichen zu Pyrogallol zustande, da so der vorzeitige Zerfall des für die weitere Reaktion notwendigen Trihydroxybenzols in Grenzen gehalten werden konnte.

3.2.1 Neue Versuchsvorschrift mit Dimethylsulfoxid und Gallussäure als Substitutionen zu Formaldehyd und Pyrogallol:

In einem Becherglas werden in 50 mL eines 6:4 Ethanol / Wasser Gemisches 15 g K_2CO_3 und 2 g DMSO gelöst. Diese Lösung wird nun vorsichtig unter Rühren auf 65°C erhitzt, während in mehreren Portionen 2 g Iodkristalle zugegeben werden. Das Gemisch wird für circa 20 Minuten bei dieser Temperatur gehalten, bis es zu einem Entfärben des Iods und der Bildung einer hellgelben Lösung kommt. Sollte es nach 10 Minuten Reaktionszeit immer noch zu keinem sichtbaren Verbrauch des Iods kommen, dann hilft es, nochmal 1 g DMSO zuzugeben.

Die resultierende Lösung wird danach wieder zu Raumtemperatur abgekühlt und es werden nacheinander 0,8 g NaOH und 0,005 g Luminol gelöst. Währenddessen werden in einem anderen Becherglas 0,32 g NaOH und 1,35 g Gallussäure in 5 mL dest. Wasser vermischt und dann zu dem restlichen Reaktionsgemisch zugegeben, wobei die Lösung eine rotbraune Farbe annimmt.

Die Lösung wird schließlich in ein 1L Becherglas überführt, welches in einer Glaswanne steht. Nach Abdunkeln des Raumes werden 20 mL 30%-iges H_2O_2 zugegeben.

Sicherheitshinweise: Natriumhydroxid, Gallussäure und Wasserstoffperoxid wirken ätzend, Iod ist als gesundheitsschädlich eingestuft. Das Experiment sollte, aufgrund der potentiellen Entstehung von Formaldehyd und Methylsulfenylbromid-Dämpfen, ausschließlich im Abzug oder im Freien durchgeführt werden!

Die Erfolgsrate mit dieser Versuchsvorschrift liegt trotzdem weiterhin deutlich niedriger als bei der ursprünglichen Variante, da schon minimale, oftmals kaum zu kontrollierenden Änderungen, ein Scheitern des Versuches auslösen können, weshalb auch dieses Ergebnis immer noch nicht ideal ist. Oftmals muss man sich bei Ersatzstoffsuchen aber einfach mit solchen Einschränkungen abfinden.

3.3 Weitere nennenswerten gescheiterte Lösungsansätze

Da es noch etliche weitere Methoden der Darstellung von Singulett-Sauerstoff aus Wasserstoffperoxid gibt, wurde, neben der Verwendung anderer kurzkettigen Aldehyde und der in-situ-Bildung von Formaldehyd, noch ein weiterer Lösungsansatz zur Substitution von sowohl Formalin als auch Pyrogallol untersucht.

Hypochlorite und Chloride der Cyanursäure bilden bei Zugabe von Wasserstoffperoxid nämlich beide ebenfalls leicht Singulett-Sauerstoff, welcher, theoretisch, ebenfalls ein Stattfinden der Zwei-Farben-Chemolumineszenz ermöglichen sollte. Literatur nach ist *Natriumdichlorisocyanurat* (NaDCCA), welches weithin zur Durchführung von Stoßchlorungen auf dem Markt erhältlich ist, für diesen Zweck am besten geeignet, der damit durchgeführte Versuch scheiterte jedoch zumindest in der modifizierten Variante der Reaktion. Trotzdem eignet sich NaDCCA weiterhin als Ersatzstoff in der klassischen Trautz-Schorigin mit nur einer roten Chemolumineszenzphase, welche ebenfalls oft als Showexperiment vorgeführt wird [15] (Abb. 16).

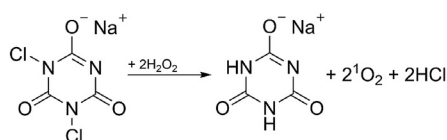


Abb. 16: Freisetzung von Singulett-Sauerstoff aus Natriumdichlorisocyanurat und Wasserstoffperoxid.

4. Fazit und Ausblicke

Mit dieser Versuchsreihe, welche die Suche nach einer Substitution zu Formalin, bezogen auf die modifizierten Trautz-Schorigin Reaktion, beschreibt, wird deutlich, dass es alles andere als einfach ist, einen Ersatzstoff zu finden. Selbst bei einem scheinbar unkomplizierten Beispiel wie diesem treten häufig Schwierigkeiten auf, da immer etliche Faktoren, beispielsweise die Reaktivität und eigene Toxizität des Ersatzstoffs, und die Auswirkung der Produkte auf die eigentliche Reaktion, zu beachten sind. Oftmals muss man sich deshalb mit einem Ergebnis abfinden, welches noch lange nicht den idealen Vorstellungen zum jeweiligen Experiment entspricht. Bei dieser Ersatzstoffsuche konnte unter Verwendung von Dimethylsulfoxid (DMSO) und Gallussäure zwar eine tatsächlich funktionierende, im schulischen Umfeld weiterhin als Versuch zulässige, Variante der „Zwei-Farben-Chemolumineszenz“ ermittelt werden, die Erfolgsraten dieser Version liegt aber, trotz etlicher Verbesserungen, immer noch deutlich niedriger als bei Durchführung der ursprünglichen Versuchsvorschrift, womit auch diese Optimierung eher weniger als Showexperiment geeignet ist.

Trotzdem ist die Durchführung von Ersatzstoffsuchen äußerst wichtig, da nur so eine dauerhafte Erhaltung vieler Experimente im schulischen Unterricht gesichert werden kann, und nur so weiterhin mehr Schüler für die Chemie begeistert werden können. Man sollte dabei aber nie zwingend einen Erfolg, oder gar eine tatsächliche Verbesserung, erwarten! Auch unsere Forschung in diesem Bereich wird fortgesetzt, wobei uns die Erkenntnisse aus dieser umfangreichen Untersuchung höchst wahrscheinlich zu Hilfe kommen werden.

Literatur

- [1] Richtlinie zur Sicherheit im Unterricht. (RiSU) Empfehlung der Kultusministerkonferenz. https://kmk.org/fileadmin/veroeffentlichungen_beschluesse/1994/1994_09_09-Sicherheit-im-Unterricht.pdf (letzter Zugriff am 18.09.2023).
- [2] Roesky, H. W., Möckel, K. (1994). Zwei-Farben-Chemolumineszenz. In: Chemische Kabinett-Stücke, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim. Versuch 66, S.163 ff.
- [3] Panzarasa, G., Sparnacci, K. (2012). Glowing Teacup Demonstration: Trautz-Schorigin Reaction of Natural Polyphenols. *J. Chem. Educ.* 89/10, 1297–1300.
- [4] Jung, D. et al. (2010). Synthesis of Poly(3,4,5-trihydroxybenzoate) dendrimers from Polyphenols and Their Chemiluminescence. *BKCS* 31/4, 1031–1034.
- [5] Horner, L., Dürkheimer, W. (2014). Notizen: Zur Kenntnis der o-Chinone XV¹. Zum Mechanismus der Purpurogallin-Bildung. *Z. Naturforsch. B* 14/11, 744–746.
- [6] Prof. Blumes Bildungsserver für Chemie: <https://chemieunterricht.de/dc2/phenol/pyr.htm> (letzter Zugriff am 18.09.2023).
- [7] Mamaghani, A. H., Fatemi, S., Asgari, M. (2013). Investigation of Influential Parameters in Deep Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene with Hydrogen Peroxide and Formic Acid. *Int. J. Chem. Eng.* 2013, 1–10.
- [8] Diekemper, D., Baltjan, G., Schwarzer, S. (2021). Luminol-Bubble-Tea – Antioxidantien und das Leuchten der Alginatbällchen. *Chemkon* 29/6, 654–657.
- [9] Yue, L., Liu, Y.-T. (2020). Mechanistic Insight into pH-Dependent Luminol Chemiluminescence in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. B* 124/35, 7682–7693.
- [10] Swern, D. (1949). Organic Peracids. *Chem. Rev.* 45/1, 1–68.
- [11] Eckert, M. et al. (1999-2015). Acetaldehyde. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 7th ed.. New York, NY: John Wiley & Sons. Online Posting Date: Dec 15, 2006.
- [12] Geitner, R., Weckhuysen, B. M. (2020). Controlling the Depolymerization of Paraformaldehyde with Pd-Phosphine Complexes. *Chem. Eur. J.* 26/23, 5297–5302.
- [13] Deguest, G. et al. (2007). Anionic, in Situ Generation of Formaldehyde: A Very Useful and Versatile Tool in Synthesis. *Org. Lett.* 9/6, 1165–1167.
- [14] Khatri, H. R. et al. (2022) Generation of Formaldehyde and Formaldehyde-d₂ for Hydroxymethylations and Hydroxydeuteromethylations of Difluoroenolates and Difluorobenzyl Carbanions. *Chemical Communications* 58/36, 5490–5493.
- [15] Red chemiluminescence. <https://woelen.homescience.net/science/chem/exps/chemlum/index.html> (letzter Zugriff am 27.11.2023).

Eingegangen am 20. September 2023

Angenommen am 15. Dezember 2023

Online veröffentlicht am ■■. ■■ 0000