

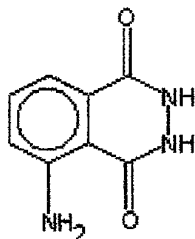
Synthèse du Luminol

par Vincent NENZEL
Lycée La Martinière - Terreaux - 69001 Lyon

Cet article propose la synthèse du Luminol, une molécule donnant de la chimiluminescence dans des réactions redox. Le protocole expérimental, extrait d'un livre de chimie organique expérimentale [1], est brièvement repris ici et les références proposées permettent de varier les démonstrations.

Le Luminol (ou 5-amino-2,3-dihydrophthalazine-1,4-dione) est un bon choix pour la présentation d'une réaction chimiluminescente.

Le Luminol :



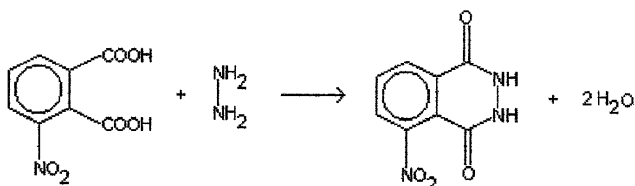
Il est facilement disponible à un prix moyen de 30 F le gramme. Il existe cependant une possibilité de synthèse tellement simple à mener qu'il est étonnant qu'elle ne soit pas plus diffusée. La référence [1], déjà ancienne, donne une description claire et détaillée de cette synthèse, réalisable en une heure.

Cette manipulation ne peut cependant être proposée qu'à des élèves familiers avec les techniques de base du laboratoire.

Pour les personnes ayant des difficultés à se procurer le livre, voici un résumé succinct du mode opératoire proposé par l'auteur :

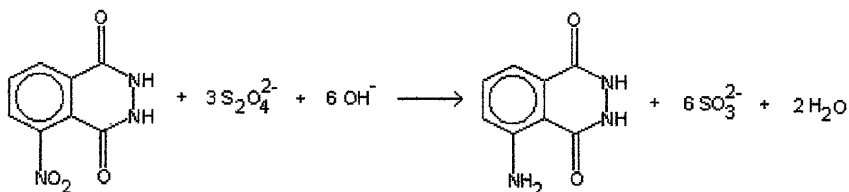
Avant de commencer, il est indispensable de lire les précautions à prendre, en particulier avec la solution d'hydrazine (voir la rubrique consacrée à la sécurité). Le port de la blouse, de lunettes et de gants est également indispensable pour cette synthèse qu'il faut, dans la mesure du possible, réaliser sous une hotte.

PREMIÈRE ÉTAPE : ADDITION D'HYDRAZINE SUR L'ACIDE 3-NITROPH TALIQUE



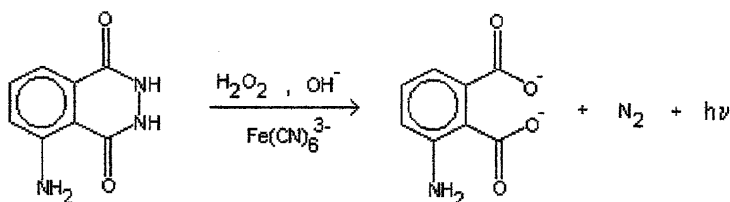
Dans un gros tube à essai, mettre 1 g d'acide 3-nitrophthalique (MERCK réf. 800649-0100, 202 F les 100 g), 2 ml d'une solution d'hydrazine à 8 % (MERCK réf. 804608-0250, 107 F les 250 ml d'une solution à 64 %) et chauffer au bec doucement jusqu'à dissolution ; rajouter alors 3 ml de triéthylèneglycol (MERCK réf. 808245-1000, 111 F les 1000 ml). Mettre un thermomètre dans le tube. Chauffer franchement (110-130°C) et éponger les gouttes d'eau qui se forment à l'extrémité du tube avec du papier filtre (l'auteur propose en fait de les aspirer, voir le texte). Quand il n'y a plus de condensation, monter la température à 215-220°C et la maintenir pendant deux minutes. Laisser ensuite refroidir et à 100°C, ajouter 15 ml d'eau bouillante. Refroidir puis filtrer. Récupérer les cristaux et les remettre dans le tube (sale).

DEUXIÈME ÉTAPE : RÉDUCTION DU GROUPEMENT NITRO



Ajouter 5 ml d'une solution de soude à 10 % et 3 g de dithionite de sodium (MERCK réf. 6507-0500, 157 F les 500 g). Remuer, rincer avec un peu d'eau les parois et chauffer jusqu'à ébullition (chauffer pendant cinq minutes). Ajouter ensuite 2 ml d'acide acétique puis refroidir. Filtrer et récupérer les cristaux de Luminol.

La réaction de chimiluminescence décrite ensuite réalise l'oxydation du Luminol par le peroxyde d'hydrogène, en milieu basique et en présence d'hexacyanoferrate (III) de potassium.



D'autres solutions existent [2], aussi bien pour le choix de l'oxydant que du catalyseur ; on peut également faire varier la longueur d'onde du rayonnement émis par ajout d'une substance fluorescente dans le milieu réactionnel.

La solution retenue ici consiste à dissoudre le précipité obtenu dans 10 ml de soude à 10 % puis à ajouter 90 ml d'eau (solution A). On prépare ensuite une solution contenant 20 ml d'hexacyanoferrate (III) de potassium à 3 %, 20 ml d'eau oxygénée à 3 % et 160 ml d'eau (solution B). Pour une démonstration, diluer 25 ml de A dans 175 ml d'eau : mélanger ensuite cette solution avec B, dans l'obscurité.

SÉCURITÉ

Hydrazine : (ici sous forme d'hydrate d'hydrazine $\text{NH}_2\text{-NH}_2\text{,H}_2\text{O}$).

C'est un produit très toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion ; en cas de contact avec la peau ou les muqueuses, laver abondamment avec de l'eau. C'est une base forte très corrosive qui attaque le caoutchouc et qui est capable de traverser la plupart des gants. La préparation de la solution à 8 % se fera donc impérativement sous une hotte, avec des gants (que l'on hésitera pas à changer en cas de contact), des lunettes et une blouse. L'hydrazine est également un composé cancérigène.

Acide 3-nitrophthalique

Il faut éviter le contact avec la peau et les yeux ainsi que d'en respirer les poussières.

Dithionite de sodium

Il faut éviter le contact avec la peau et les yeux. C'est un produit nocif en cas d'ingestion. En cas de contact avec les yeux, laver abondamment avec de l'eau.

Luminol

Il faut éviter le contact avec la peau et les yeux, ainsi que d'en respirer les poussières.

Acide acétique

C'est un produit corrosif qui provoque de graves brûlures : en cas de contact avec la peau ou les yeux, laver abondamment avec de l'eau.

Hydroxyde de sodium

C'est aussi un produit très corrosif : en cas de contact avec la peau ou les yeux, laver abondamment avec de l'eau. Sous forme solide, l'hydroxyde de sodium est fortement hygroscopique et est donc à manipuler avec précaution.

Peroxyde d'hydrogène

La solution à 30 % est corrosive et provoque des brûlures. Il faut donc éviter tout contact avec la peau et les yeux.

Hexacyanoferrate (III) de potassium

Il faut éviter le contact avec la peau et les yeux ainsi que d'en respirer les poussières.

CONCLUSION

La présentation d'une réaction chimiluminescente est susceptible de servir en de multiples occasions dans un enseignement de sciences physiques, par exemple :

- conversion d'énergie inhabituelle lors d'une réaction chimique (énergie chimique en énergie lumineuse),
- intégration de la chimiluminescence dans l'option de première S «chimie et lumière» [3],
- activité de synthèse d'un composé donnant lieu ultérieurement à de la chimiluminescence,
- discussion des phénomènes de luminescence (fluorescence, phosphorescence, chimiluminescence, ...).

Plus simplement, l'aspect spectaculaire de ce type de réaction est capable d'impressionner favorablement les élèves [4].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L.F. FIESER : *Organic Experiments* ; D. C. Heath and Company : Boston, **1965**, 240-242.
- [2] • T.A. WINKEL : *Chemiluminescence-Variations*.
J. Chem. Educ. **1960**, 37, n°11.
- D.B. PHILLIPS : *A Chemiluminescent Sign*.
J. Chem. Educ. **1993**, 70, 773-774.

Ces deux articles utilisent un mélange, prêt à l'emploi, composé de Luminol, d'hémoglobine (le catalyseur), de perborate de sodium (libère du peroxyde d'hydrogène), de tri-sodium de phosphate et de sucre en poudre. Il suffit de rajouter de l'eau pour observer la chimiluminescence.

- H.W. SCHNEIDER : *A New, Long-Lasting Luminol Chemiluminescent Cold Light*.
J. Chem. Educ. **1970**, 47, 519-522.
- J.H. CHALMERS, M.W. BRADBURY et J.D. FABRICANT : *A Multi-colored Luminol-Based Chemiluminescence Demonstration*.
J. Chem. Educ. **1987**, 64, 969.

L'oxydation du Luminol, en solution dans du DMSO et de la soude, est réalisée par le dioxygène de l'air. Différentes substances fluorescentes permettent de faire varier la couleur de la lumière émise.

- N.C. THOMAS : *A Chemiluminescent Ammonia Fountain*.
J. Chem. Educ. **1990**, 67, 339.

L'expérience classique destinée à illustrer la solubilité de l'ammoniac trouve ici une seconde jeunesse, dans un montage à peine plus compliqué. Une solution de Luminol (dans un tampon carbonate et en présence de sulfate de cuivre) et une solution d'eau oxygénée sont mélangées, par aspiration, dans un ballon rempli d'ammoniac. Une démonstration particulièrement spectaculaire !

- L.P. SILVERMAN, B.B. BUNN : *Keeping Chemistry «Light»*.
J. Chem. Educ. **1993**, 70, 405-406.

Le Luminol est présenté dans une série d'expériences qui relie chimie et lumière. Les réactifs utilisés sont facilement disponibles : eau de javel et soude.

- B.Z. Shakhashiri : *Chemical Demonstrations : A handbook for Teachers of Chemistry*, vol. 1 ; University of Wisconsin Press : Madison, **1983**, 156-167.

L'auteur présente toute une série d'expériences utilisant le Luminol, expériences qui sont soigneusement décrites et commentées.

- [3] H. MESTDAGH : *Chimie et lumière : quelques manipulations*.
B.U.P. **1994**, 764, 883-884.

La partie traitant de la chimiluminescence présente la mise en œuvre du Luminol et de la Lucigénine.

- [4] • P. DEPOVERE : *La chimie exocharmique* ; De Bæck : Bruxelles, **1993**, 32-33.
• P.S. BAILEY, C.A. BAILEY, J. ANDERSEN, P.G. KOSKI, C. RECHSTEINER : *Producing a Chemistry Magic Show*.
J. Chem. Educ. **1975**, 52, 524-525.

La chimiluminescence est une des pierres angulaires de la présentation de la chimie par des réactions spectaculaires, «exocharmiques», destinées à éveiller l'intérêt des élèves pour cette matière. Ces deux références proposent un vaste éventail de ce type de réactions.