

Organisch-chemisches Praktikum für das Lehramt (LA)

Torsten Lasse

Leitung: Dr. P. Reiß

WS 2008/09

Assistent: Tobias Gerhardt

**Schulversuch (Gruppe 12/Farbstoffdarstellung):
Herstellung von Anilinschwarz und Mauvein**

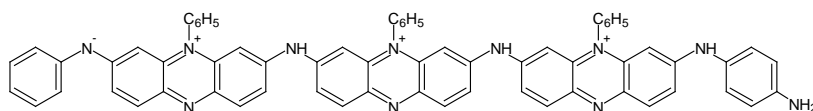
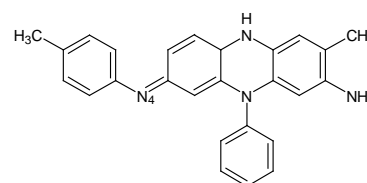
Ein historischer Versuch wird nachempfunden: Es wird versucht, zwei alte synthetische Farbstoffe herzustellen – darunter der erste vollsynthetisch hergestellte und (kommerziell) genutzte Farbstoff Mauvein.

Zeitbedarf

Vorbereitung: 5 min

Durchführung: 60 min (ohne Herstellung des Mauveins etwa 25 min)

Nachbereitung: 5 min

Thematisierte FarbstoffeVermutete Struktur von **Anilinschwarz**Vermutete Struktur des **Mauveins****Chemikalien und eingesetzte Substanzen**

Eingesetzte Stoffe	Summenformel	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrenkennzeichnung	Schuleinsatz
Anilin	$C_6H_5NH_2$	5 mL	23/24/25-40-41-43-48/23/24/25-50-68	26-27-36/37/39-45-46-61-63	T, N	SI, Hinweise beachten
Kaliumdichromat-Lösung (10%ig)	$K_2Cr_2O_7 \cdot H_2O$	nach Bedarf	45-46-60-61-22-26-34-42/43-48/23-51/53	53-45-60-61	T+, N	Schülerexperimente verboten!
Cyclohexan	C_6H_{12}	nach Bedarf	11-38-50/53-65-67	9-16-25-33-60-61	F, Xn, N	SI, Hinweise beachten
Ethanol	C_2H_6O	40 mL	11	7-16	F	SI
Schwefelsäure (c=2 mol/L)	H_2SO_4	15 mL	35	26-30-45	C	SI
Wasser (entionisiert)	H_2O	20 mL	-	-	-	SI

Anilinschwarz	~	entspr. Ergebnis	-	-	-	-
Mauvein	$C_{26}H_{23}ClN_4$	entspr. Ergebnis	-	-	-	-

* = nach HessGiss 2006/07

Geräte und Materialien

Becherglas 50 mL, 100 mL, 200 mL

Rundkolben 100 mL

Glastrichter mit Filterpapier

Dimroth-Kühler

Wasserbad

Magnetrührer

Hebebühne

Reagenzglas

Weißer Stoffstücke

Versuchsaufbau



Abb. 1: Versuchsaufbau zum Erhitzen unter Rückfluss

Durchführung

Darstellung von Anilinschwarz

In ein 50 mL Becherglas wurden 5 mL Anilin mit 15 mL Schwefelsäure ($c = 2 \text{ mol/L}$) gegeben. Hierbei fiel ein Niederschlag (Anmerkung: Anilinhydrogensulfat) aus (s. Abb. 2), welches im Folgenden abfiltriert wurde.



Abb. 2: Ausgefallenes Anilinhydrogensulfat

Nun wurde das Filtrat mit Kaliumdichromat-Lösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr ausfiel (s. Abb. 3).



Abb. 3: Versetzung des Filtrates mit Kaliumdichromat-Lösung

Der Ansatz wurde erneut filtriert und der Rückstand mit Cyclohexan mehrfach gewaschen und anschließend getrocknet. Das so gewonnene Produkt war Anilinschwarz (s. Abb. 4).



Abb. 4: Anilinschwarz

Eine Spatelspitze Anilinschwarz wurde im nächsten Schritt in ein Reagenzglas gegeben und mit 2 mL Wasser und 4 mL Ethanol versetzt. Nach dem Schwenken des Ansatzes entwickelte sich eine tiefschwarze Lösung, in der ein kleines Stück Leinenstoff für etwa 5 Minuten getränkt wurde.

Darstellung des Mauveins

Etwa eine Spatelspitze Anilinschwarz wurde in einen 100 mL Rundkolben gegeben. Im Folgenden wurden 20 mL Wasser und 40 mL Ethanol hinzugefügt. Nun wurde der gesamte Ansatz im Wasserbad auf einem Magnetrührer unter Rückfluss mit einem Dimroth-Kühler für etwa 30 Minuten erhitzt (s. Abb. 1).

Beobachtung

Anilinschwarz

Die Anilinschwarz-Lösung erzeugte, wie erwartet, eine tiefschwarze (und homogene) Färbung des Stoffstückes (s. Abb. 5).



Abb.5 Färbung mit Anilinschwarz

Mauvein

Der anfänglich schwarze Ansatz verfärbte sich im Laufe der Erhitzung lediglich leicht bläulich. In der „mutmaßlichen“ Mauvein-Lösung (s. Abb. 6) wurde ein Stück Leinenstoff für etwa 5 Minuten getränkt und anschließend getrocknet (s. Abb. 7). Der Stoff erhielt daraufhin einen schwarzen, etwas bläulichen, Farbton.

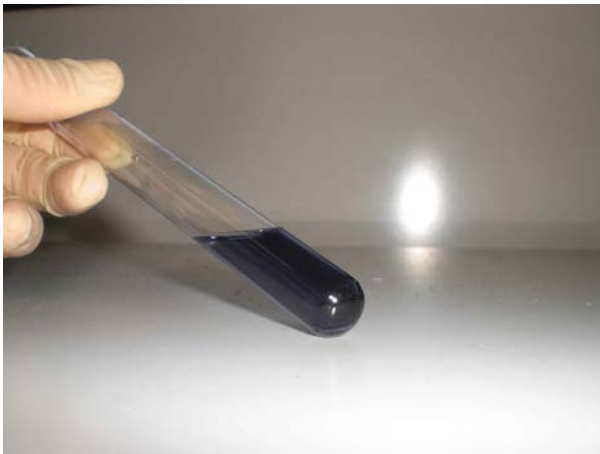


Abb. 6: (Mutmaßliches) Mauvein



Abb. 7: Färbung mit (mutmaßlichem) Mauvein

Im Resultat kann die Herstellung des Anilinschwarz (sowie der Färbung) als gelungen angesehen werden. Die Mauvein-Herstellung missglückte in der hier beschriebenen Durchführung. Der typische violette Farbton einer Mauvein-Färbung konnte nicht beobachtet werden(!).

Vermutlich ist die geringere Farbintensität der Färbung im Vergleich zur Anilinschwarz-Färbung auf die geringere Konzentration an Farbstoff zurückzuführen, da beide erzeugten Farbtöne im Endeffekt ähnlich waren.

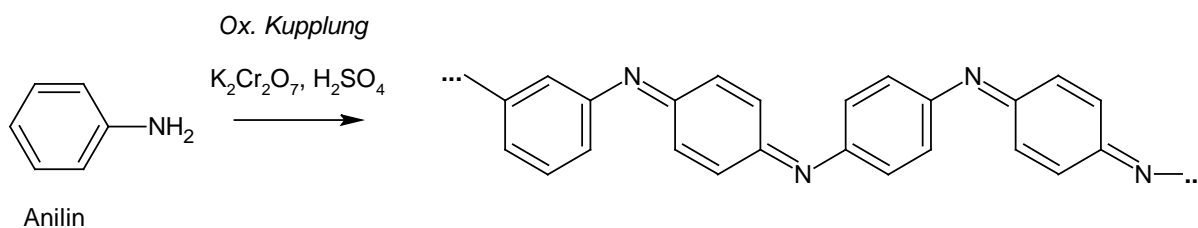
Entsorgung

Alle angefallenen Feststoffe (wie etwa die gefärbten Stoffstücke) wurden getrocknet im Feststoffabfall entsorgt. Angefallene Lösungen konnten neutralisiert in das Behältnis für organische Lösungsmittelreste gegeben werden.

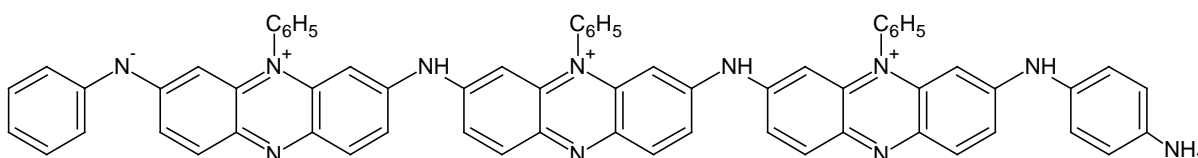
Fachliche Analyse

Die Anilinschwarz-Färbung verlief erfolgreich. Das Stoffstück wurde intensiv schwarz gefärbt. Anilinschwarz ist einer der ältesten synthetisch hergestellten organischen Farbstoffe. Als Entdecker bzw. Erfinder kann Friedlieb Ferdinand Runge gelten, der 1834 diesen Farbstoff erstmalig beschrieb. Die hier durchgeführte Synthese beruht jedoch auf den 1856 angefertigten Versuchbeschreibungen von William Perkin, der Anilin mit Kaliumdichromat oxidierte (s.u.). Eine praktische Anwendung zur effektiven Textilfärbung (unmittelbar am Textilgewebe) wurde wenige Jahre später entwickelt.

Bei der Reaktion des Anilins mit Kaliumdichromat in schwefelsaurer Lösung entstehen durch oxidative Selbstkupplung von Anilinen unterschiedlich lange Ketten. Die Färbung deckt das Farbspektrum vollständig ab, da es sich hierbei um konjugierte π -Elektronensysteme mit verschiedenen Absorptionsmaxima handelt.



Eine eindeutige Strukturformel für Anilinschwarz ist nicht beschreibbar, da bei der Synthese ein Reaktionsgemisch unterschiedlicher Farbstoffe entsteht. Im Folgenden wird daher eine beispielhafte Strukturformel angebracht.



Die Färbung in diesem Versuch verlief sehr gut, der entstehende Farbton kann als intensives Schwarz, mit einer samtigen und matten Oberfläche, beschrieben werden und scheint ein hohes Deckvermögen zu besitzen. Dies konnte auch in diesem Versuch nachvollzogen werden.¹

Anilinschwarz wurde vielfach bei der Färbung von Baumwollstoffen verwendet. Vielfach werden auch heute noch Jeans (und Lederwaren) mit diesem Farbstoff gefärbt. Daneben hat das Anilinschwarz heutzutage an Bedeutung verloren. In der Lack- und Kunststoffindustrie wird es gelegentlich eingesetzt, wenn Fabrikationsprobleme durch Russpigmente verursacht werden. Entsprechende Nachteile weiß das Anilinschwarz nicht auf.

Der eigentliche Verdienst des schon erwähnten William Perkin ist die 1856 gemachte Entdeckung eines synthetischen violetten (malvenfarbigen) Farbstoffes, der später den Namen Mauvein (Mauvein < frz. *mauve* „Malve“) bekam.

¹ Anmerkung: Das mit Anilinschwarz gefärbte Stoffstück wies vor der Färbung einige rötliche Flecken auf, die nach der Färbung auch nach intensiver Betrachtung nicht mehr wahrnehmbar waren.

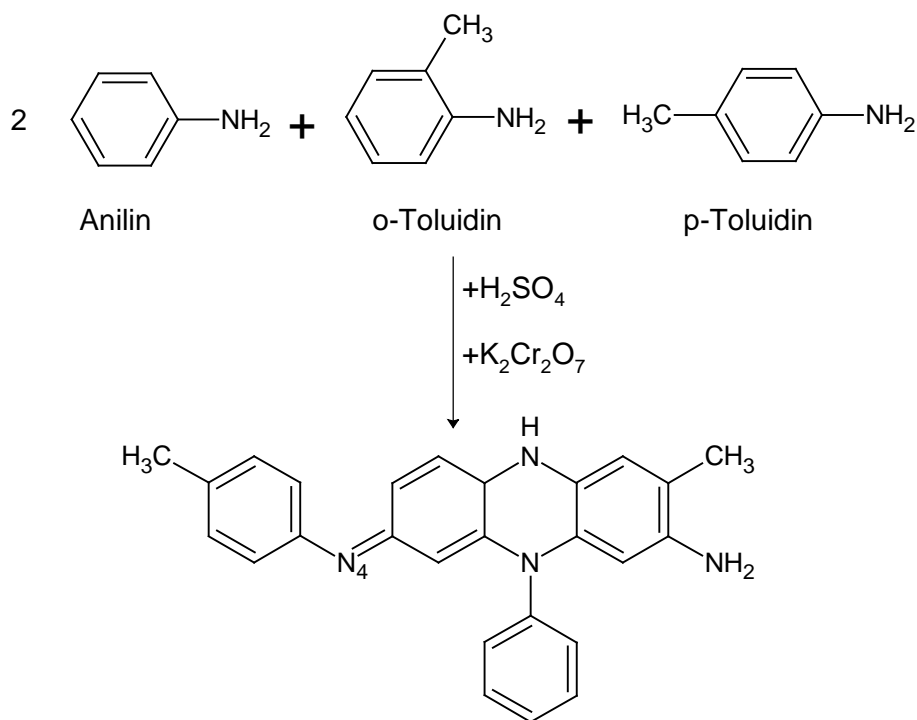


Abb. 8: Der Brite Charles Rees mit einer Mauvein-gefärbten Fliege
(Quelle: <http://de.wikipedia.org/wiki/Mauvein>)

Der erst 18jährige William Perkin machte diese Entdeckung jedoch rein zufällig. Sein eigentliches Ziel war die Herstellung von Chinin durch die Oxidation von Anilin mit Kaliumdichromat. Chinin wird als fiebersenkendes Mittel auch zur Malariabekämpfung eingesetzt. Stattdessen erzeugte Perkin eine schwarze, leicht violette Masse, aus der er mit Alkohol den violetten Farbstoff extrahieren konnte. Seine eigentliche Leistung war es, diese Masse nicht einfach zu verwerfen, sondern näher zu untersuchen.

Der Farbstoff erlaubte auch die Färbung von Seidenstoffen und sorgte für einen wahren Boom dieser neuen Modefarbe in der 2. Hälfte des 19. Jahrhunderts. Perkin gründete für die Herstellung des Farbstoffs eine eigene Fabrik, mit der er schließlich viel Geld verdiente. Gegen Ende des 19. Jahrhunderts verlor das Mauvein an Bedeutung und ist heute nur noch als einer der ersten synthetischen Farbstoffe von historischer Relevanz.

Die Mauvein-Herstellung und -Färbung missglückte in diesem Versuch. Dies lässt sich auf eine fehlerhafte Versuchsvorlage zurückführen (s. Literatur). Das Ergebnis wich von der erwarteten malvenähnlichen Farbe ab (s. Abb. 8). Im Folgenden soll das Problem in der zugrunde liegenden Versuchsbeschreibung erörtert werden. Die Herstellung des Mauveins wird meistens in der folgend dargestellten Art beschrieben:



Vermutete Struktur des Mauveins

Dabei wird Anilin mit o- und p-Toluidin in schwefelsaurer Kaliumdichromat-Lösung unter Einwirkung von Hitze umgesetzt. Der genaue Reaktionsmechanismus scheint jedoch nicht bekannt zu sein. Das dabei entstehende Mauvein kann durch eine zunehmende Violettfärbung des Ansatzes bereits frühzeitig festgestellt werden. In der dem hier durchgeführten Versuch zugrunde liegenden Quelle (s. Literatur) ist jedoch keine Zugabe von Toluidin vorgesehen². Die dort dargestellte Durchführung entspricht in etwa der Vorgehensweise Perkins, jedoch wurde nicht bedacht, dass das damalige, aus Steinkohlenteer gewonnene Anilin vermutlich mit Toluidinen (und anderen Substanzen) verunreinigt war(!)³. Für eine erfolgreiche Herstellung des Mauveins hätten diese Stoffe daher bei den heutigen Standards in der Chemikalienreinheit gesondert zugeführt werden müssen.

Eine Lösung liefern Scaccia, Coughlin und Ball in ihrem Artikel „A Microscale Synthesis of Mauve“ (Scaccia et. al., 1998). Hier wird, unter Berücksichtigung der zuvor genannten Punkte, ein Syntheseweg im Mikromaßstab präsentiert, der nach etwaiger Mengenanpassung auch als Schulversuch geeignet sein könnte.

² Die Toluidine bewirken den Eintrag der oben dargestellten Methylgruppen im Mauvein. Verschiedene Arten (Farb Abstufungen) des Mauveins zeichnen sich u.a. durch die Stellung ihrer Methylgruppen aus.

³ Quelle: http://professor-murmann.net/publications/150_mauveine.pdf

Methodisch-didaktische Analyse

Die Darstellung des Anilinschwarz und des Mauveins ist eine interessante Bereicherung des Chemieunterrichtes und ist thematisch dem Oberthema der Farbstoffe und Färbetechniken zuzuordnen. Aufgrund der missglückten Herstellung des Mauveins ist jedoch eine diesbezügliche didaktische Analyse nur im Fall einer künftig erfolgreichen Umsetzung von Relevanz.

Der Lehrplan sieht eine entsprechende Themenbehandlung in der 11. Jahrgangsstufe – sowohl für Grund- als auch Leistungskurse – vor. Anzumerken ist hierbei, dass das gesamte Thema der Farbstoffe zu den fakultativen Unterrichtsinhalten gezählt wird. Fällt die Wahl des Lehrers auf die Behandlung dieses Themas, so ist meines Erachtens die Darstellung dieser Farbstoffe eine interessante Variante zu den herkömmlichen Färbeversuchen, da diese Farbstoffe historisch betrachtet als erste vollsynthetisch hergestellte Farbstoffe (Wiederholungen) eine gewisse Bedeutung erlangt haben. Zudem wurde der Farbstoff Mauvein rein zufällig entdeckt. Querverweise zu Beispielen anderer zufälliger Entdeckungen, wie z.B. des Penicillins durch Alexander Fleming (1881-1955) oder die Entdeckung der Aldehyde durch Carl Wilhelm Scheele (1742-1786)⁴, können an dieser Stelle die Bedeutung des Zufalls in den Naturwissenschaften verdeutlichen und das Unterrichtskonzept sinnvoll untermauern. Nachteilig für eine Behandlung im Unterricht ist die heutzutage geringe technische Bedeutung des Mauveins sowie, wie erwähnt, die missglückte Herstellung. Die zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen sind, meinen Recherchen nach zu urteilen, nicht ausreichend erforscht und können daher im Rahmen des schulischen Unterrichtes entsprechend oberflächlich behandelt werden.

Aufgrund der verwendeten Chemikalien ist eine Durchführung als Schülerversuch nicht erlaubt (Kaliumdichromat). Somit bleibt eine Anwendung im Unterricht nur unter den genannten Vorbehalten empfehlenswert und abhängig vom individuellen fachdidaktischen Konzept des Unterrichtes.

Der Aufwand in der Versuchsdurchführung ist mittelmäßig – für die Vor- und Nachbereitung sind jeweils 5 Minuten einzuplanen, für die Durchführung einschließlich der Herstellung des Anilinschwarz und der Trocknung des Stoffstückes jedoch etwa 60 Minuten. Diese Angaben relativieren sich jedoch zum Teil durch die missglückte Herstellung des Mauveins, sodass für die Durchführung (der ausschließlichen Herstellung von Anilinschwarz und nachfolgender Färbung) lediglich etwa 25 Minuten eingeplant werden müssen. Somit eignet sich der Versuch für 1 Doppelstunde bzw. 2 Einzelstunden, bzw. für 1 Einzelstunde bei der ausschließlichen Fokussierung auf das Anilinschwarz. Sollen mehrere Stoffe gefärbt werden bzw. weitere Färbeversuche durch-

⁴ Quelle: <http://www.wikipedia.org>

geführt werden, kann sich die Durchführungszeit entsprechend verlängern. Die verwendeten Chemikalien sollten eigentlich an jeder Schule vorhanden sein – bei Bedarf erscheint eine Nachbestellung (auch in Bezug auf deren Verwendung in anderen Versuchen) als sinnvoll.

Der Versuchsablauf gestaltet sich durch die Verwendung der zum Teil sehr giftigen Chemikalien als umständlich.

Obwohl die hier erfolgreiche Herstellung des Anilinschwarz allein ausreicht, einen synthetischen Farbstoff im Unterricht zu präsentieren, sollten weitere Experimente dahingehend ausgerichtet werden, den Farbstoff Mauvein ebenfalls erfolgreich im entsprechenden Rahmen herzustellen. Die hier gelieferten Anregungen könnten eine zukünftige Erprobung erleichtern. Dafür müssten vor allem andere Versuchbeschreibungen (s.o., s. Literatur) zu Rate gezogen und Variationen in den verwendeten Chemikalienmengen erprobt werden.

Als Fazit sollte noch einmal hervorgehoben werden, dass die hier verwendete Quelle der Versuchsbeschreibung eine Anleitung zur erfolgreichen Herstellung des Anilinschwarz liefert – aber nach heutigen Maßstäben der Reinheit in den Chemikalien keine Herstellung des Mauveins ermöglicht!

Der wichtige Aspekt der Chemikalienreinheit und dessen Bedeutung in der Historie könnte in diesem Zusammenhang auch bei der Behandlung dieses Themas im Unterricht sinnvoll eingebracht werden.

Literatur

Peter K , Vollhardt C, Schore NE: Organische Chemie, 4. Auflage, 1. korrigierter Nachdruck 2007, Wiley-VCH, Weinheim

Idee aus:

http://www.chids.de/dachs/expvotr/423SynthetischeFarbstoffe_Garbe_Scan.pdf - S. 3; Zugriff am 18.01.09

Weitere Quellen:

Hessisches Gefahrstoffinformationssystem Schule; <http://www.hessgiss.de/>; Version 2006/07

Hessischer Lehrplan Chemie G8; unter <http://www.kultusministerium.hessen.de/>; Zugriff am 23.02.09

<http://pubs.acs.org/cen/books/8228/8228books.html>; Zugriff am 20.02.09

http://www.chemieunterricht.de/dc2/farben/farbv_09.htm; Zugriff am 20.02.09

<http://www.korbis-labor.de/experimente/amine/anilinschwarz.htm>; Zugriff am 20.02.09

Alternative Versuchsdurchführung:

Scaccia RL, Coughlin D, Ball DW: "A Microscale Synthesis of Mauve" 1998, Vol.75/ 6, Journal of Chemical Education S. 769

