

Praktikum zur Organischen Chemie für Studierende des Lehramts

WS 2010/11

Praktikumsleitung: Dr. Reiß

Assistent(in): Beate Abé

Name: Johannes Hergt

Datum: 11.2.2011

Gruppe 12: Farb-, Spreng- und Wirkstoffe

Versuch (Farbstoffdarstellung): Darstellung von

1-Naphthol-2,6-disulfonsäure-azo-(1)-benzol-4-sulfonsäure-Natriumsalz

Zeitbedarf

Vorbereitung: 15 Minuten

Durchführung: 60 Minuten

Nachbereitung: 15 Minuten

Reaktionsgleichung

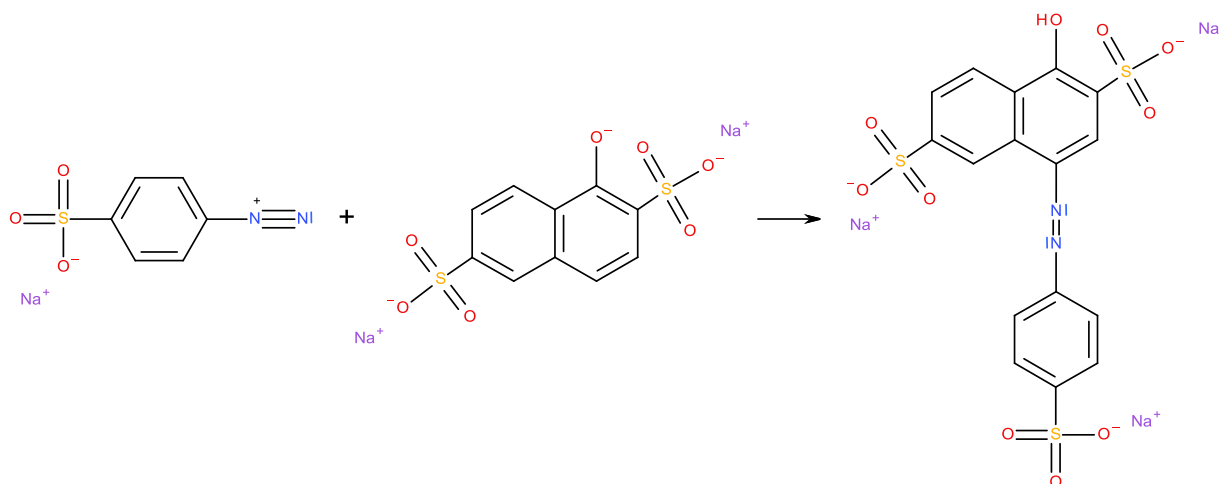


Abb. 1: Azokupplung der nitrierten Sulfanilsäure mit der 1-Naphthol-2,6-disulfonsäure.

Chemikalien [2]

Tab. 1: Verwendete Chemikalien.

Eingesetzte Stoffe	Summenformel	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbole	Schuleinsatz
Sulfanilsäure	$C_6H_7NO_3S_{(s)}$	5 g	36/38-43	(2)-24-37	Xn	S1
Natriumhydroxid-lösung (c = 2 mol/L)	$NaOH_{(aq)}$	40 mL	35	26-36/37/39-45	C	S1
Natriumnitrit	$NaNO_{2(s)}$	2 g	8-25-50	(1/2)-45-61	O, T, N	S1
Salzsäure (c = 3 mol/L)	$HCl_{(aq)}$	25 mL	36/37/38	26	Xi	S1
1-Naphthol-2,6-disulfonsäure	$C_{10}H_8O_7S_{2(s)}$	8,8 g				S1

Geräte

- 3 Erlenmeyerkolben (1 x 50 mL, 1 x 100 mL, 1 x 500 mL)
- Kristallisierschale (Eisbad)
- Thermometer
- Saugflasche
- Büchner Trichter
- Rundfilter
- Vakuumpumpe
- Stativmaterial
- Glasstab
- Petrischale
- 3 Reagenzgläser + Ständer

Aufbau

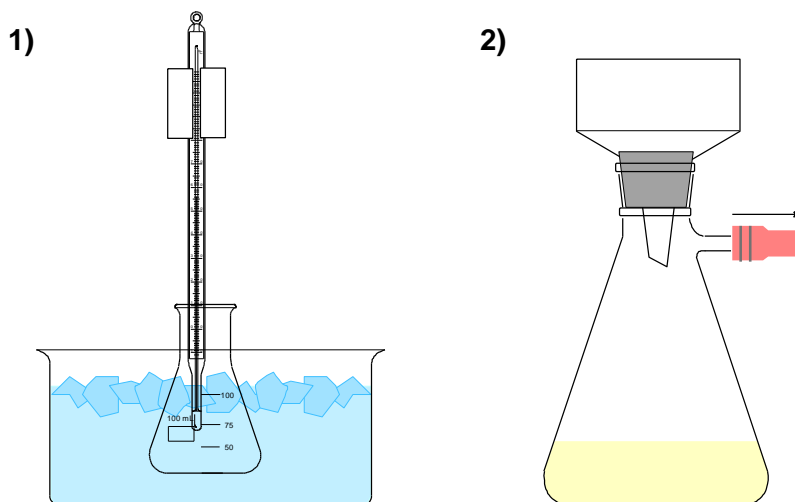


Abb. 2: Versuchsaufbau.

Durchführung

In einem 100 mL Erlenmeyerkolben werden 5 g Sulfanilsäure abgewogen und 15 mL Natronlauge ($c = 2 \text{ mol/L}$) zugeführt. Des Weiteren werden 2 g Natriumnitrit in einem 50 mL Erlenmeyerkolben abgewogen und mit 25 mL Wasser versetzt. Diese Lösung wird zur Sulfanilsäurelösung gegeben und in ein Eisbad gestellt (siehe Abb. 2 - 1). Nun werden tropfenweise 25 mL Salzsäure ($c = 3 \text{ mol/L}$) unter Rühren zugegeben. Die Temperatur der Lösung sollte dabei nicht über $5 \text{ }^\circ\text{C}$ steigen!

Zu 8,8 g 1-Naphthol-2,6-disulfonsäure werden nun in einem 500 mL Erlenmeyerkolben 25 mL Natronlauge ($c = 2 \text{ mol/L}$) gegeben. Die mit Salzsäure umgesetzte Sulfanilsäure-Natriumnitrit-Lösung wird nun zügig, unter Rühren mit dem Glasstab zur 1-Naphthol-2,6-disulfonsäurelösung gegeben.

Anschließend wird die Lösung für ca. 1 Stunde in den Kühlschrank gestellt und dann filtriert (mit Saugflasche und Vakuumpumpe, siehe Abb. 2 - 2). Der Filterkuchen wird auf eine Petrischale gelegt und für ca. 2 Stunden im Trockenschrank bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet.

Das Produkt wird in eine saure, eine neutrale und eine alkalische Lösung gegeben.

Beobachtung

Die Sulfanilsäure löst sich schlecht in der zugeführten Natronlauge, ein weißer Bodensatz bleibt zurück. Sobald die farblose Natriumnitritlösung zugeführt wird, färbt sich die gesamte Lösung gelb, ein weißer Bodensatz bleibt.



Abb. 3: Die Sulfanilsäurelösung vor (links) und nach der Zugabe von Natriumnitritlösung (rechts).

Nachdem im Eisbad tropfenweise Salzsäure zugeführt wurde, liegt eine orangefarbene Lösung vor. Zudem liegt ein voluminöser orangener Bodensatz vor. Wird die Lösung zur milchig, trüben 1-Naphthol-2,6-disulfonsäurelösung (eher Suspension) gegeben, tritt sofort eine intensive, dunkelrote Färbung ein. Ein orangeroter Bodensatz ist zu erkennen.

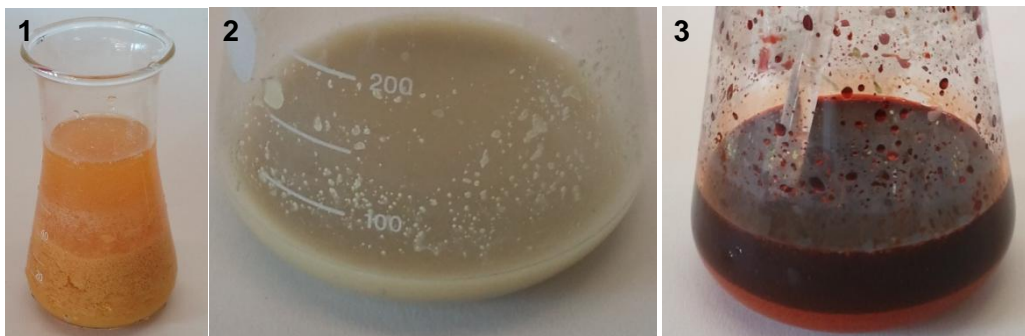


Abb. 4: Die mit Salzsäure umgesetzte orangefarbene Sulfanilsäure-Natriumnitrit-Lösung mit orangenem Bodensatz **1**, die trübe 1-Naphthol-2,6-disulfonsäuresuspension **2**, intensive, dunkelrote Färbung, roter Bodensatz nach dem Mischen von **1** und **2**.

Wird die Lösung filtriert, bleibt ein orangeroter, körniger Filterkuchen zurück.

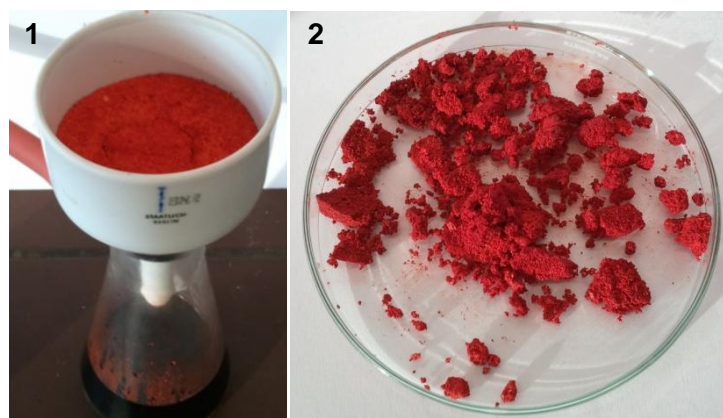


Abb. 5: Orangeroter Farbstoff als Filterkuchen **1**, verteilt auf einer Petrischale **2**.

Wird das rote Produkt in eine saure, eine neutrale und eine basische Lösung gegeben, so sind verschiedene Färbungen zu beobachten.



Abb. 6: In basischer Lösung (1: pH = 13) tritt eine rote, in neutraler Lösung (2: pH = 7) eine orangene und in saurer Lösung (3: pH = 2) eine gelbe Färbung ein.

Entsorgung

Der Azofarbstoff wird im Sammelbehälter für Feststoffabfälle entsorgt.

Fachliche Auswertung der Versuchsergebnisse ^[3-9]

Wie entsteht ein Farbeindruck?

Farbe selbst ist keine Eigenschaft eines Materials, denn die Außenwelt ist eigentlich farblos. Allerdings besitzt jede Oberfläche ein gewisses Absorptionsvermögen von elektromagnetischen Wellen. Aus diesem Grund werden eine oder mehrere bestimmte Frequenzen des Lichts, welches auf die Oberfläche eines Körpers trifft, absorbiert und ein anderer Teil reflektiert. Treffen die reflektierten Lichtfrequenzen auf die Netzhaut des Auges, werden in den Sehzellen Impulse ausgelöst, die an das Gehirn weitergeleitet werden. Das Gehirn verarbeitet die „Informationen“ und erst durch diesen Prozess kommt es zu einer Farbwahrnehmung.

Im sichtbaren Spektralbereich sind vor allem die delokalisierten π -Elektronen für Lichtadsorption verantwortlich. Man spricht dann von Delokalisierung, wenn die Ladung einer Atomgruppe nicht genau lokalisierbar ist, sondern über die einzelnen Atome, das gesamte System verteilt ist. Dies ist beispielsweise beim Benzol, als typischer Vertreter der Aromaten, der Fall.

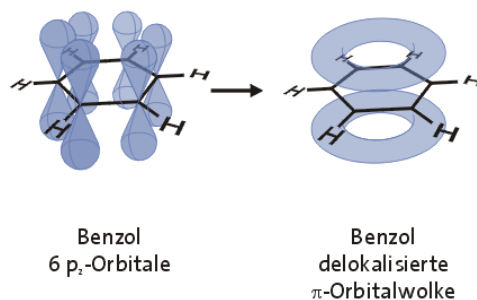


Abb. 7: ^[5] Delokalisierung der π -Elektronen im Benzolmolekül

Trifft Licht nun beispielsweise auf die π -Elektronen eines Benzolrings, werden diese energetisch angeregt. Dabei wird ein Elektron durch eine bestimmte Wellenlänge des Lichts vom höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO = Highest Occupied Molecular Orbital) in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO = Lowest Unoccupied Molecular Orbital) überführt.

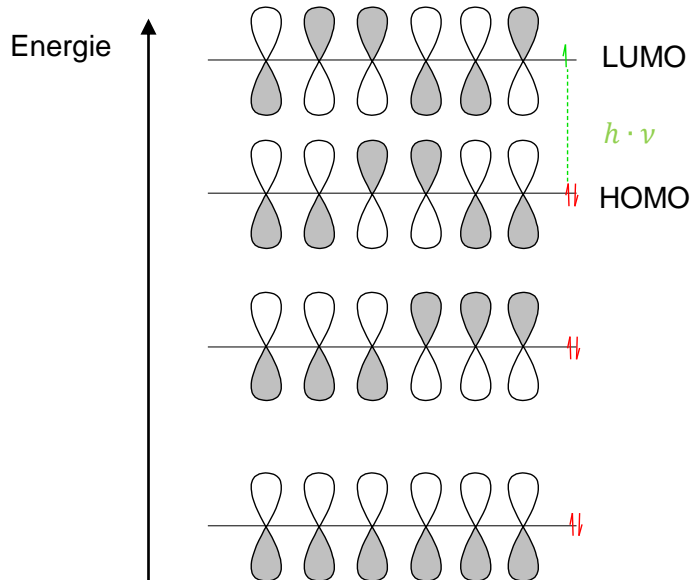


Abb. 8: Molekülorbitale eines delokalisierten π -Elektronensystems (von Hexatrien als Beispiel): Anregung eines π -Elektrons durch eine bestimmte Lichtfrequenz vom HOMO ins LUMO

In Abb. 8 ist zu erkennen, dass die energetischen Abstände der Molekülorbitale bei zunehmendem energetischem Niveau abnehmen. Daraus folgt: Je mehr π -Elektronen in einem System vorhanden sind, desto kleiner werden die Abstände zwischen HOMO und LUMO. Kleinere Energieabstände bedeuten wiederum, dass weniger Energie benötigt wird um ein Elektron vom HOMO ins LUMO anzuregen, d.h. langwelligeres, energieärmeres Licht reicht bereits dazu aus. Liegt diese Lichtfrequenz nun im sichtbaren Spektralbereich, so entsteht für den Menschen ein gewisser Farbeindruck. Die wahrgenommene Farbe ist dabei stets die Komplementärfarbe des absorbierten Lichts.

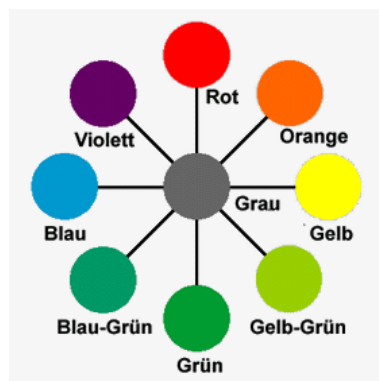
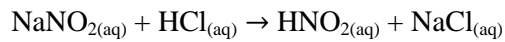


Abb. 9:^[7] Die Komplementärfarben (jeweils gegenüber).

Synthese des Azofarbstoffs (Versuchserklärung)

Bei der im Versuch stattfindenden Reaktion handelt es sich um eine sog. Diazotierung. Sie bezeichnet die Nitrosierung primärer aromatischer Amine durch Salpetrige Säure. Letztere wird im Versuch in situ durch die Zugabe von Salzsäure zum in Lösung befindlichen Natriumnitrit erzeugt.



Durch Protonierung der Hydroxy-Gruppe der Salpetrigen Säure und anschließender Abstraktion eines Wassermoleküls wird das sog. Nitrosylkation erhalten.

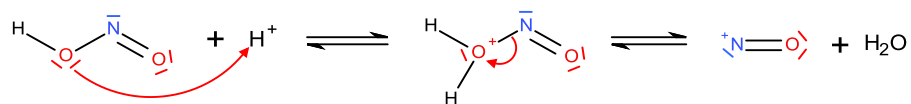


Abb. 10: Reaktion der Salpetrigen Säure zum Nitrosylkation.

Das Nitrosylkation ist in saurer Lösung relativ stabil. Im neutralen oder basischen Milieu liegt es eher als Nitrosylhalogenid (z.B. Cl-N=O) vor.

Nun ist ein elektrophiler Angriff des Kations an der Sulfanilsäure möglich.

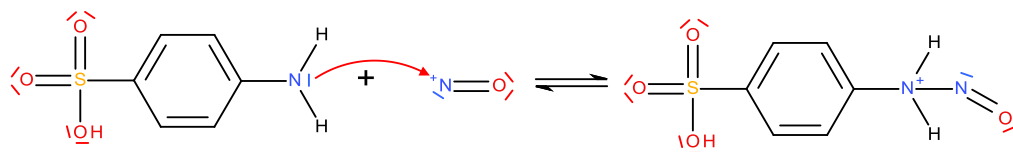


Abb. 11: Elektrophiler Angriff des Nitrosylkations.

Es folgt eine Abspaltung und Übertragung der am positiv geladenen Stickstoffatom gebundenen Wasserstoffatome (siehe Abb. 11) als Protonen. Unter Abspaltung von Wasser wird schließlich das Diazonium-Ion gebildet.

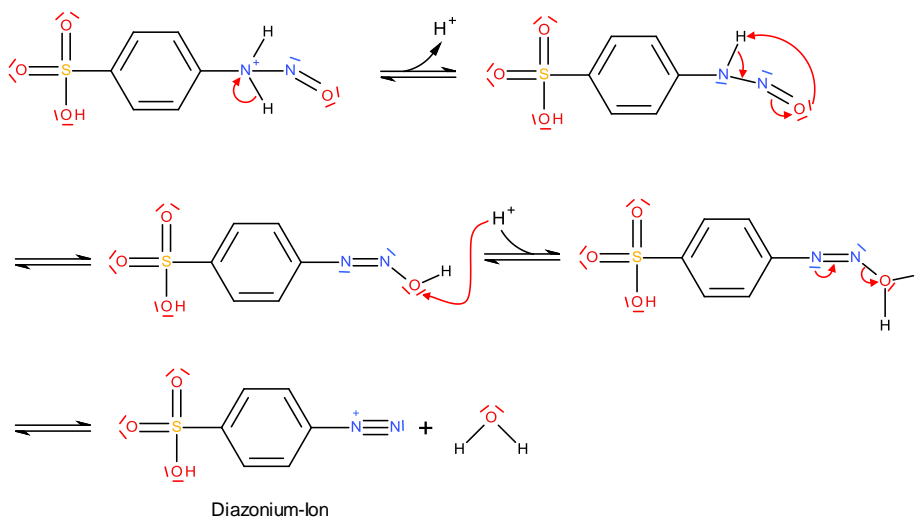


Abb. 12: Bildung des Diazonium-Ions.

Das Diazonium-Ion verfügt bezüglich der Diazoniumgruppe über zwei mesomere Grenzstrukturen.

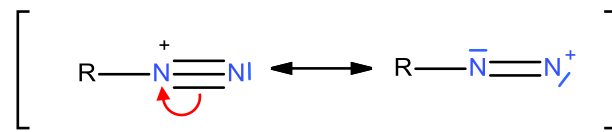


Abb. 13: Mesomere Grenzstrukturen der Diazoniumgruppe.

Im Folgenden kommt es zur sog. Azokupplung, bei der ein elektrophiler Angriff des Diazonium-Ions am delokalisierten π -Elektronensystem der 1-Naphthol-2,6-disulfonsäure erfolgt.

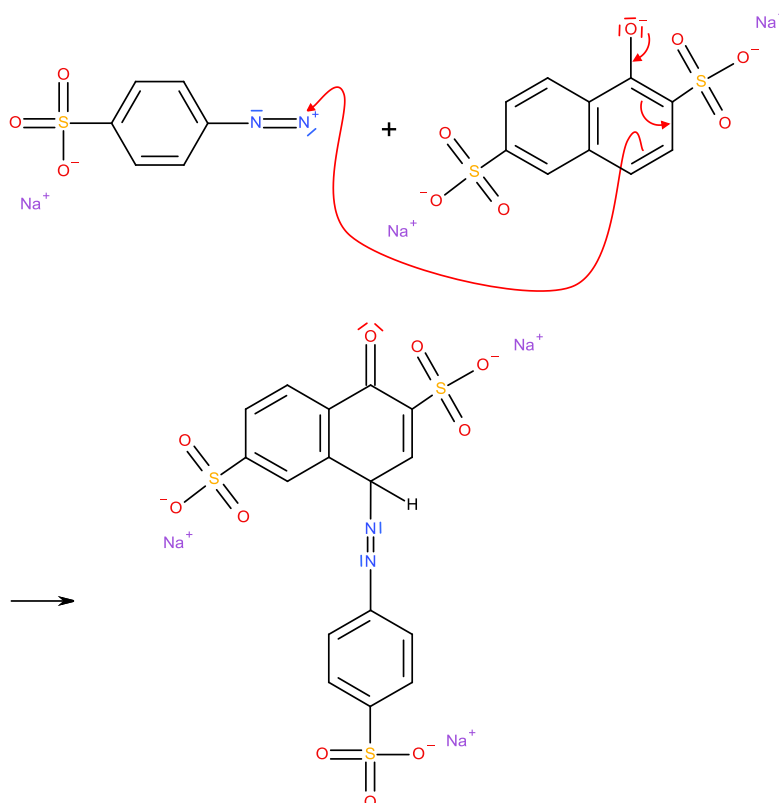


Abb. 14: Azokupplung.

Da die Azokupplung im basischen Milieu durchgeführt wird (siehe Durchführung), liegen die Sulfonsäuregruppen und die Hydroxylgruppe nun als Anionen vor.

In Abb. 14 wird ersichtlich, dass der elektrophile Angriff in *para*-Stellung zur Hydroxylgruppe der 1-Naphthol-2,6-disulfonsäure erfolgt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass ein freies Elektronenpaar der Hydroxylgruppe nur bei einer Addition in *ortho*- oder *para*-Stellung im Übergangszustand (Abb. 14 - Produkt) mit in die mesomeren Grenzstrukturen des Naphthylrings einbezogen werden kann. Dabei gilt: Je ausgedehnter das System zur Ladungsverteilung ist, desto besser kann eine positive Ladung stabilisiert werden.

Da die *ortho*-Position bereits von einer Sulfonsäure-Gruppe besetzt wird, erfolgt der Angriff deshalb ausschließlich in *para*-Position.

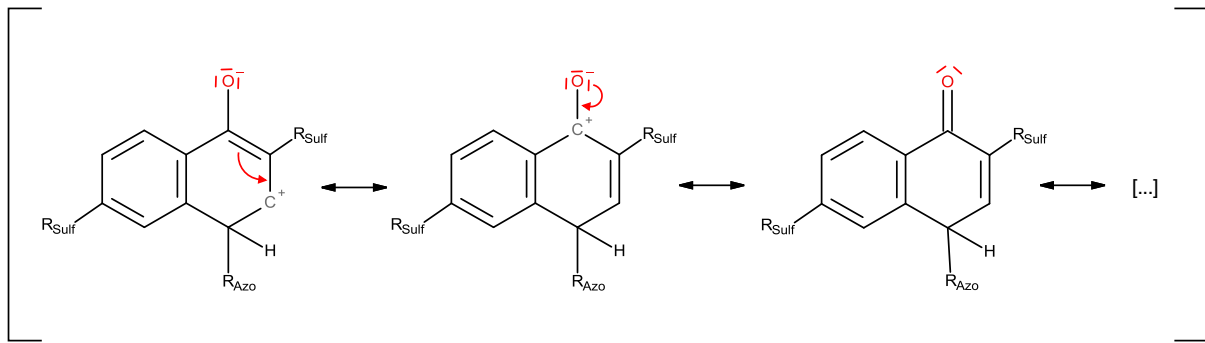


Abb. 15: Mesomere Grenzstrukturen des Übergangszustands (σ -Komplex).
Die positive Ladung ist über den gesamten „Naphthalin-Ring“ verteilt ([...] = weitere Grenzstrukturen).

Durch Übertragung eines Protons entsteht letztlich das 1-Naphthol-2,6-disulfonsäure-azo-(1)-benzol-4-sulfonsäure-Natriumsalz.

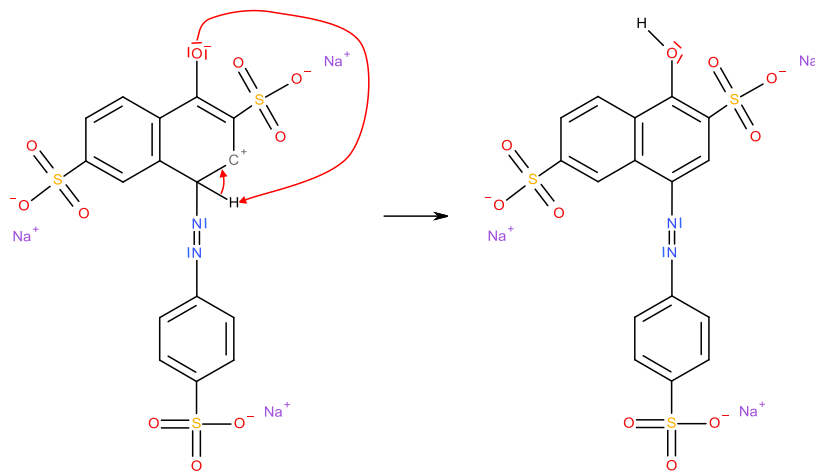


Abb. 16: Bildung des 1-Naphthol-2,6-disulfonsäure-azo-(1)-benzol-4-sulfonsäure-Natriumsalzes durch Protonenübertragung.

Die orange-rote Farbe des entstandenen Azofarbstoffs kommt aufgrund eines relativ großen delokalisierten π -Elektronensystems zustande.

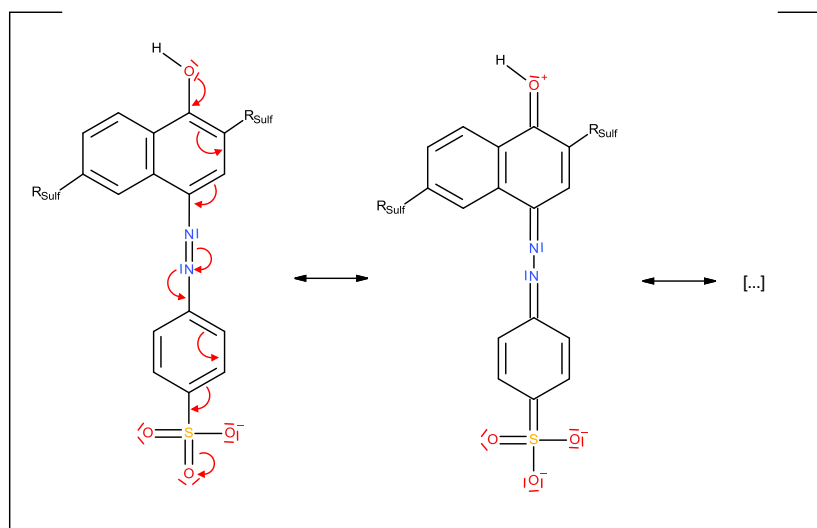


Abb. 17: Exemplarische mesomere Grenzstrukturen. (Konjugation geht über das gesamte Moleküle!)

Azofarbstoff als pH-Indikator

Wird der im Versuch hergestellte Azofarbstoff zu Lösungen mit verschiedenen pH-Werten gegeben, so treten unterschiedliche Färbungen auf.

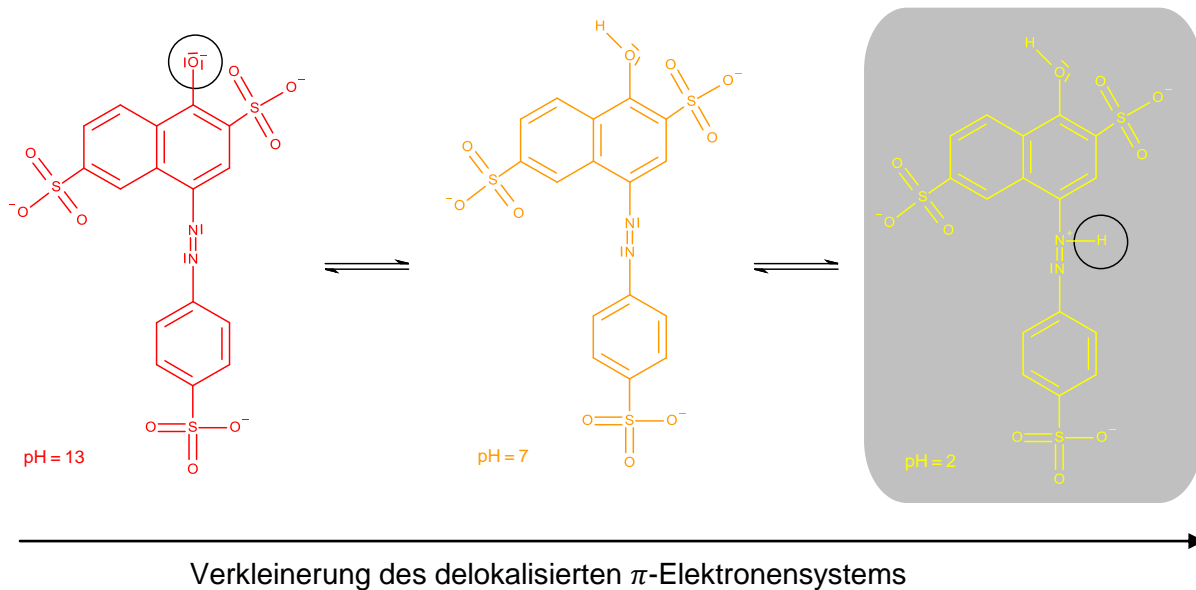


Abb. 18: Verkleinerung des delokalisierten π -Elektronensystems bei abnehmendem pH-Wert.

In Abb. 18 werden die Strukturen des Azofarbstoffs bei unterschiedlichen pH-Werten dargestellt. Für $\text{pH} = 13$ liegt die Hydroxygruppe deprotoniert vor, sodass die Außenelektronen des Sauerstoffs in das delokalisierte π -Elektronensystem des Naphthalinrings stärker integriert werden können und jenes auf diese Weise vergrößert wird. Bei $\text{pH} = 2$ findet eine Protonierung eines Stickstoffatoms der Azogruppe statt, wodurch das delokalisierte π -Elektronensystem insgesamt unterbrochen und so verkleinert wird.

Nach Abb. 8 werden die Abstände zwischen HOMO und LUMO für kleinere π -Elektronensysteme größer. Dies hat zur Folge, dass energiereicheres, kurzwelligeres Licht zur Anregung der Elektronen benötigt wird. Dies wird im Versuch durch die unterschiedlichen Farbeindrücke bestätigt:

Für $\text{pH} = 13$ wird relativ energiearmes, grünes Licht (\rightarrow Komplementärfarbe = Farbeindruck: rot) zur Anregung der Elektronen benötigt. Für $\text{pH} = 7$ wird energiereicheres, blau-grünes Licht (\rightarrow oranger Farbeindruck) und für $\text{pH} = 2$ energiereiches, blaues Licht (\rightarrow gelber Farbeindruck) zur Anregung benötigt.

Die Verwendung von Azofarbstoffen als Farbindikator beruht folglich auf der pH-bedingten, unterschiedlich weiten Ausdehnung des konjugierten π -Elektronensystems. Zu den als Indikator bedeutsamsten Azofarbstoffen gehören Methylrot und Methylorange.

Verwendung von Azofarbstoffen

Azofarbstoffe werden industriell u.a. zur Färbung von Textilien, Holz oder Papier eingesetzt. Da viele jedoch krebserregende aromatische Amine freisetzen, sind nur wenige Azofarbstoffe als Färbemittel für Alltagsgegenstände, wie z.B. Kleidung oder Kosmetika, zugelassen.

Methodisch-Didaktische Analyse

1 Einordnung^[10]

Laut hessischem Lehrplan werden Farbstoffe im Leistungskurs in der Qualifikationsphase 2 oder als Wahlthema der angewandten Chemie im Grund- oder Leistungskurs der Qualifikationsphase 4 behandelt. Auch die Synthese von Farbstoffen wird im Lehrplan explizit erwähnt.

Aufgrund seiner relativ komplexen Struktur ist der im Versuch synthetisch hergestellte Farbstoff nicht zum Einstieg in das Thema Azofarbstoffe geeignet. Hierfür sollte ein den Schülern bereits bekannter Farbstoff, wie z.B. Methylorange, besprochen werden. Die Synthese und Eigenschaften von 1-Naphthol-2,6-disulfonsäure-azo-(1)-benzol-4-sulfonsäure-Natriumsalz (Trivialname nicht existent) wäre lediglich als Vertiefung und Wiederholung (Azokupplung und para-dirigierende Eigenschaft der Hydroxylgruppe) geeignet. Aufgrund des Einsatzes als Färbemittel oder Indikator besitzt das Thema Azofarbstoffe einen guten Alltagsbezug.

2 Aufwand

Für den hergestellten Farbstoff sind keine Gefahrensätze in Stoffdatenbanken zu finden. Da Azofarbstoffe im Allgemeinen jedoch oft als krebserregend eingestuft werden, ist davon auszugehen, dass der synthetisierte Farbstoff ebenfalls gesundheitsschädlich ist. Aus diesem Grund sollten bei der Versuchsdurchführung Handschuhe getragen werden.

Die Synthese ist insbesondere wegen der ständigen Temperaturkontrolle und -regulierung, die stets mit einer gewissen Wartezeit verbunden sind, relativ zeitaufwändig. Der Versuch zu den pH-abhängigen Eigenschaften des Farbstoffs lässt sich hingegen relativ rasch durchführen.

3 Durchführung

Aufgrund der gesundheitsschädlichen Eigenschaften, die im Allgemeinen von Azofarbstoffen ausgehen (wenige Ausnahmen), ist der Versuch nicht als Schülerversuch geeignet. Die Synthese ist aufgrund des Zeitaufwands auch nicht als Demonstrationsversuch des Lehrers sinnvoll. Aufgrund der schönen Farbeindrücke würden sich jedoch die unterschiedlichen Färbungen des Farbstoffs bei verschiedenen pH-Werten zur Demonstration anbieten. Im Plenum könnte anschließend die Theorie zur unterschiedlichen Farbgebung besprochen werden.

4 **Fazit**

Lediglich die Indikator-Eigenschaften des synthetisch hergestellten Azofarbstoffs eignen sich als Demonstrationsversuch des Lehrers. Die eigentliche Synthese ist zu zeitaufwändig und aufgrund der gesundheitsschädlichen Wirkung des Farbstoffs nicht als Schülerversuch geeignet.

Quellenverzeichnis

- [1] Versuchsquelle:
Buthenut-Skript: *Darstellung von 2-Hydroxy-3,6-disuoflnsäurenaphthyl-azo-(1)-benzol-4-sulfonsäure-Natriumsalz*, Seite 203, Versuch 8.2.11.
- [2] HessGISS - GUV-Regel Umgang mit Gefahrenstoffen im Unterricht
Ausgabe Januar 1998 (Aktualisierte Fassung Juni 2004)
- [3] Vollhardt, K. Peter C. und Neil E. Schore: Organische Chemie. Vierte Auflage. Wiley-VCH Verlag, Weinheim **2005**. S. 726 f., 1194 f.
- [4] Reinhard Brückner: *Reaktionsmechanismen*, 3. Auflage, Springer-Verlag, Heidelberg, **2007**, S. 225 f.
- [5] <http://www.chemie-schule.de/chemieOrganische/orgKap1-14-benzol-aromatischer-kohlenwasserstoff.php>
Titel: Organische Verbindungen
Urheber: Hans-Peter Willig
Zugriff am 9. Februar 2011
- [6] <http://www.roempp.com/prod/>
(Stichwort: Naphtholsulfonsäuren)
Titel: Naphtholsulfonsäuren
Urheber: Thieme RÖMPP Online
Zugriff am: 9. Februar 2011
- [7] <http://www.it.fht-esslingen.de/~asbeck/gdial/farbe/mischen2.html>
Titel: Farbwahrnehmung
Urheber: FHT Esslingen
Zugriff am: 19. Februar 2011
- [8] http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/12/oc/vlu_organik/aromaten/reaktionen/reaktionen_aromaten.vlu/Page/vsc/de/ch/12/oc/aromaten/reaktionen/ar_se/diazotierung/diazotierung.vscml.html
Titel: Diazotierung
Urheber: Fachinformationszentrum Chemie GmbH
Zugriff am: 19. Februar 2011)
- [9] <http://www.enius.de/schadstoffe/azofarbstoffe.html>
Titel: Azofarbstoffe
Urheber: enius
Zugriff am: 19. Februar 2011
- [10] <http://www.bautschweb.de/chemie/farbchem.htm>
Titel: Spektralanalyse von β -Naphtholorange
Urheber: C.-J. Bautsch
Zugriff am: 19. Februar 2011
- [10] Hessischer Lehrplan: Chemie. **2010**
http://www.hessen.de/irj/HKM_Internet?uid=3b43019a-8cc6-1811-f3ef-ef91921321b2
(Zugriff am 19. Februar 2011)