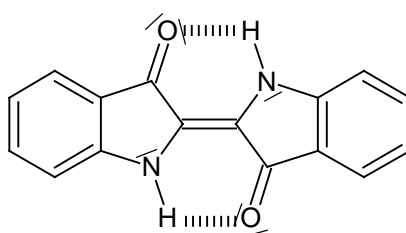


## Gruppe 12 – Pflichtversuch

### Darstellung von Indigo

#### Strukturformel:



Indigo

#### Zeitbedarf:

Vorbereitung:	10 min
Versuchsdurchführung:	15 min
Nachbereitung	15 min

#### Chemikalien:

Chemikalien	Summenformel	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbole	Schuleinsatz (HessGiss)
2-Nitrobenzaldehyd	$C_7H_5NO_3$	2 g	22-36/37/38-	26	Xn	S 1
Aceton	$C_3H_6O$	20 mL	11-36-66-67	9-16-26	F, Xi	S 1
Natriumhydroxid-Lösung (c = 1 mol/L)	NaOH · aq	8 mL	34	26-37/39-45	C	S 1
Ethanol	$C_2H_5OH$	10 mL	11	7-16	F	S 1

Diethylether	$C_4H_{10}O$	10 mL	12-19-22- 66-67	9-16-29-33	F <sup>+</sup> , Xn	Für unter 16 jährige verbo- ten (*)
--------------	--------------	-------	--------------------	------------	---------------------	---

(\*) Eine Ersatzstoffprüfung ist erforderlich. Die Substanz darf nur dann eingesetzt werden, wenn das Erreichen des Lernziels nicht anders erreichbar ist.

### **Geräte und Materialien:**

- Erlenmeyerkolben (100 mL)
- Magnetrührer mit Rührfisch
- Glastrichter
- Faltenfilter
- Becherglas (100 mL)
- Petrischale

### **Versuchsaufbau:**



Abb. 1: Magnetrührer mit Erlenmeyerkolben und 2-Nitrobenzaldehyd.



Abb. 2: Becherglas, Glastrichter und Faltenfilter mit Probenlösung.

### **Versuchsdurchführung:**

In einen 100 mL Erlenmeyerkolben werden 2 g 2-Nitrobenzaldehyd in 20 mL Aceton gelöst. Zu dieser Lösung werden unter Rühren zunächst 10 mL Wasser und anschließend 8 mL einer Natronlauge der Konzentration  $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$  zugetropft. Nach kurzer Zeit bildet sich ein Niederschlag, der nun abfiltriert wird. Der Niederschlag wird zunächst mit etwa 10 mL Ethanol, dann mit etwa 10 mL Diethylether gewaschen. Der Niederschlag wird auf eine Petrischale gegeben und zum Abdampfen unter einen Abzug gelegt.

### Beobachtungen:

Das 2-Nitrobenzaldehyd löste sich vollständig im Aceton und bildete eine gelbe Lösung. Nach Zugabe der Natriumhydroxid-Lösung verfärbte sich die Lösung rasch dunkelbraun. Das Gemisch erwärmte sich leicht unter der Bildung eines Niederschlags. Nach dem Abfiltrieren und Waschen des Niederschlags lag eine dunkle, blaue und feinkristalline Substanz vor.



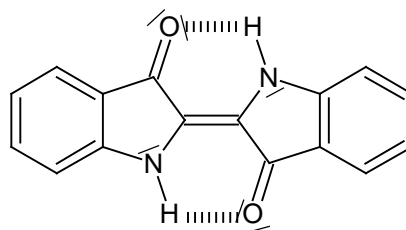
Abb. 3: dunkelblauer, kristalliner Niederschlag.

### Entsorgung:

Das Filtrat wurde neutralisiert und in den Sammelbehälter für organische Lösungsmittelabfälle gegeben. Der Filter und der isolierte Niederschlag wurden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

### Fachliche Analyse:

Die Küpenfärberei mit dem Farbstoff Indigo ist eines der ältesten Verfahren zur Blaufärbung von Textilien. Schon in der Antike war das Wissen um die färbende Wirkung des aus Pflanzen extrahierten Farbstoffes bekannt. Seine tiefblaue Farbe verdankt das Indigo-Molekül einem zwar kurzen, aber gekreuzten  $\pi$ -Elektronensystem.

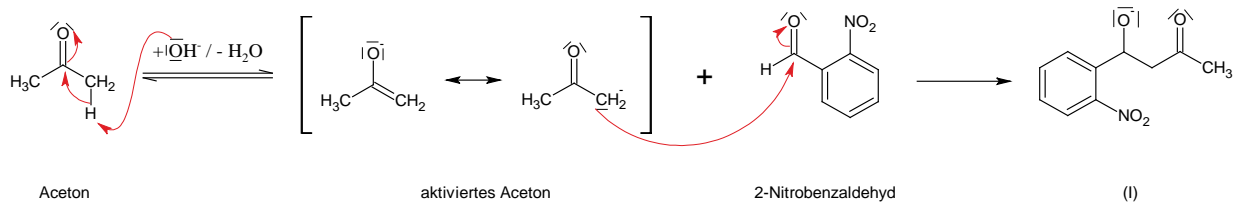


Indigo

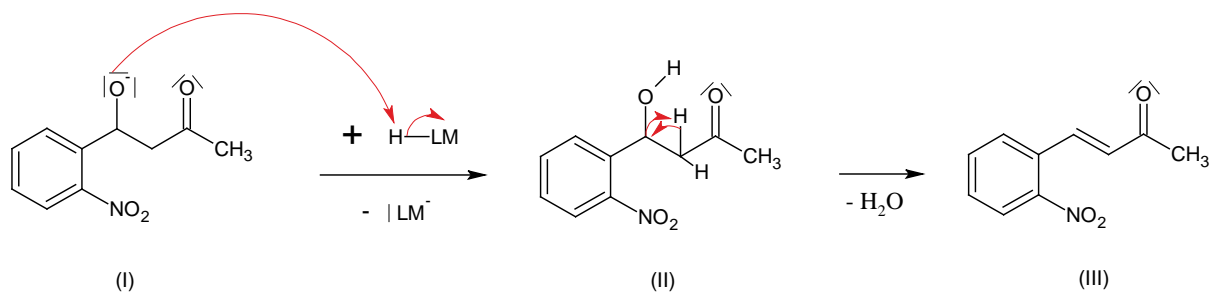
Durch zwei intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen wird die besondere Molekülstruktur des Indigos fixiert. Durch seinen unpolaren Charakter ist das Indigo-Molekül wasserunlöslich. Aufgrund seiner Farbesthetheit erfreut sich dieser Farbstoff in der Textilindustrie bis heute großer Beliebtheit. Das wohl prominenteste Beispiel für den Einsatz dieses Farbstoffes in unserer Zeit ist die Bluejeans. Ist der Farbstoff einmal mit der Faser verbunden, so ist er praktisch unlöslich gegenüber Wasser und Waschmitteln. Eine verwaschene Jeans, auf der der Farbstoff verblasst zu sein scheint resultiert vollständig aus der mechanischen Beanspruchung der Hose und ist damit eine Verschleißerscheinung des Stoffes.

Im Jahr 1878 gelang A. Beyer als erstem Chemiker die Indigo Synthese. Fortan konnten riesige Mengen des Farbstoffes aus Aceton, 2-Nitrobenzaldehyd und Natriumhydroxid sehr preiswert produziert werden.

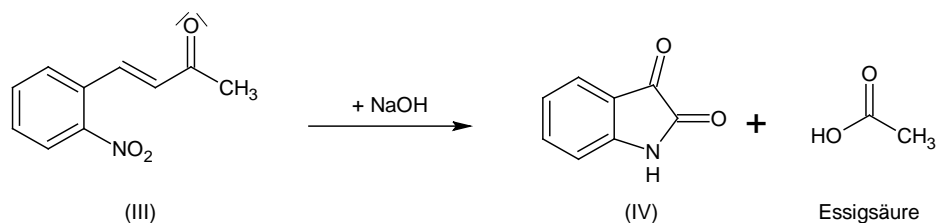
Dabei wird die Natronlauge zugesetzt um das reaktionsträge Aceton-Molekül zu aktivieren. Durch die Deprotonierung eines H-Atoms einer Methyl-Gruppe wird ein nucleophiles Zwischenprodukt gebildet. Dieses Zwischenprodukt ist zwar mesomeriestabilisiert, aber dennoch sehr reaktiv, so dass nun das freie Elektronenpaar des C-Atoms die Aldehyd-Gruppe des 2-Nitrobenzaldehyds angreift.



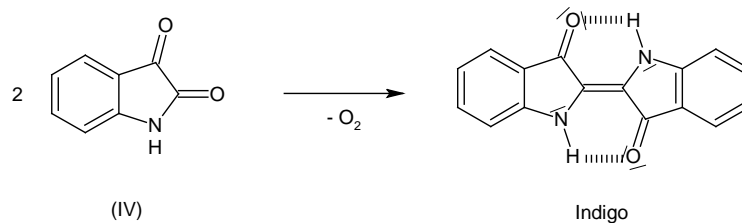
Das so gebildete Enolat (I) deprotoniert nun ein Lösungsmittel-Molekül. Hierbei ist sowohl die Deprotonierung eines Wassermoleküls, als auch eines Aceton-Moleküls denkbar. Unter einer Kondensationsreaktion wird nun das Zwischenprodukt (II) zu Zwischenprodukt (III) und einem Wassermolekül umgesetzt. Dieser Zerfallsprozess ist entropisch begünstigt. Zudem ist das Zwischenprodukt (III) durch die Bildung einer konjugierten Doppelbindung thermodynamisch stabiler, als dies bei (II) der Fall ist. Die Generierung der E-konfigurierten Doppelbindung ist ebenfalls aus thermodynamischen Gründen gegenüber der Z-Konfiguration begünstigt.



In Anwesenheit eines Hydroxid-Ions reagiert das Zwischenprodukt (III) unter der Ausbildung eines Fünfrings zum Isatin (IV) sowie der Abspaltung eines Moleküls Essigsäure. Dabei ist der genaue Reaktionsmechanismus bis heute nicht bekannt.

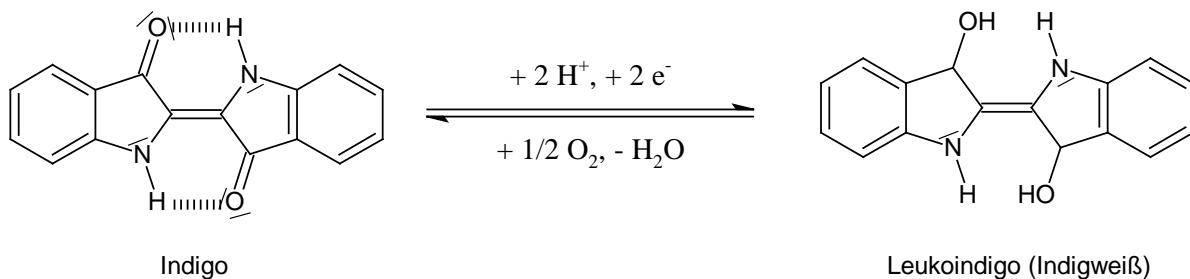


Das Isatin (IV) dimerisiert nun unter der Bildung elementaren Sauerstoffs zum Farbstoff Indigo. Auch dieser Mechanismus ist bis heute nicht bekannt.



Der Indigo kristallisiert unter Bildung eines festen Bodenkörpers aus. Dadurch werden eventuelle Rückreaktionen verhindert und die Produktausbeute erhöht. Da die Reaktion leicht exotherm ist, erwärmt sich das Reaktionsgemisch im Verlauf der Reaktion.

Wie schon erwähnt ist der Farbstoff selbst nicht wasserlöslich. Um ihn beim Färbevorgang praktikabel nutzen zu können, wird er mit einem Reduktionsmittel wie z. B. Dithionit in eine wasserlösliche Form, das Leukoindigo überführt. Dabei geht die blaue Farbe verloren.



Das Leukoindigo verbindet sich beim Färben der Textilien fest mit der Faser. Als Küpe wurde früher der Färbekessel bezeichnet, indem dieser Färbevorgang stattfand. Werden die gefärbten Textilien nun zum Trocknen an die Luft gehängt, so oxidiert der Luftsauerstoff das Leukoindigo wieder zu Indigo. Dabei gewinnt der Farbstoff seine blaue Farbe zurück. Somit wird dieser Färbevorgang auch als Verküpfung bezeichnet. Die so gefärbte Faser ist nun waschfest gegenüber Wasser und Waschmitteln.

### Methodisch-didaktische Analyse:

#### 1. Einordnung

Der Versuch kann wie folgt in die Themengebiete des hessischen Lehrplans (G8) eingebettet werden.

Jahrgangsstufe u. Unterrichtseinheit	Themengebiet
11G.2	<i>Fakultativ:</i> <u>Farbstoffe:</u> Natürliche und synthetische Farbstoffe; Struktur und Lichtabsorption; Mesomerie-Modell; Textilfärbung; Färbverfahren.
12G.2	<u>Farbstoffe:</u> Licht und Farbe; Theorien der Farbigekeit; Einteilung der Farbstoffe nach Farbstoffklassen; Synthese von Farbstoffen; Färbetechniken; anorganische Farbmittel; pH-Indikatoren; Lebensmittel-farbstoffe; Farbfotografie; natürliche Farbstoffe und Pigmente.

#### 2. Aufwand

Alle verwendeten Geräte zählen zur Standardausrüstung einer Chemie-Sammlung. Die benötigten Chemikalien werden nur in kleinen Mengen verbraucht, so dass der Versuch keine hohen Kosten verursacht. Das Experiment ist innerhalb einer Schulstunde durchführbar. Insgesamt ist der Versuch gut für den Einsatz im Unterricht geeignet.

### 3. Durchführung

Der Versuch funktioniert sehr zuverlässig. Das Verfärben der Benzaldehyd-Aceton-Lösung ist auch aus größerer Entfernung zu beobachten. Die Bildung und das Abfiltrieren des Niederschlags können nur aus der näheren Umgebung beobachtet werden. Der synthetisierte Farbstoff ist eindeutig blau gefärbt. Mit Ausnahme des Diethylethers sind alle benötigten Chemikalien ohne weitere Beschränkungen für Schülerversuche ab der Sekundarstufe I freigegeben. Der Diethylether darf nicht von Schülern unter 16 Jahren verwendet werden. Zudem ist eine Ersatzstoffprüfung vorgeschrieben.

Der Ether wird in diesem Versuch, neben dem Ethanol, als zusätzliches Lösungsmittel zum Waschen des Indigos verwendet. Da für das Gelingen des Versuches keine 100 % Reinheit des Farbstoffes in einem präparativen Sinne erforderlich ist, kann vollständig auf die Verwendung des Ethers verzichtet werden. Ohne den Einsatz des Diethylethers eignet sich der Versuch gut als Schülerexperiment.

### Literatur:

- Versuchsvorschrift aus: [http://www-oc.chemie.uni-regensburg.de/OCP/bio/ocp2/OCP\\_BioF\\_Kap1.pdf](http://www-oc.chemie.uni-regensburg.de/OCP/bio/ocp2/OCP_BioF_Kap1.pdf); Zugriff: 12.07.09.
- [http://www.chids.de/dachs/expvotr/735Textilfaerberei\\_Behrmann.ppt#19](http://www.chids.de/dachs/expvotr/735Textilfaerberei_Behrmann.ppt#19); Zugriff: 29.07.09.
- [http://www.projekt-paris.uni-kiel.de/paris/uploads/media/Versuchsvorschrift\\_Indigo.pdf](http://www.projekt-paris.uni-kiel.de/paris/uploads/media/Versuchsvorschrift_Indigo.pdf); Zugriff: 08.09.09.
- A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, **Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage**, Walter de Gruyter & Co., Berlin, 2007.
- Charles E. Mortimer, Ulrich Müller, **Chemie, das Basiswissen der Chemie**, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2003.
- **HessGiss-Datenbank**, V 11.0 – 2006/2007.
- [www.dguv.de](http://www.dguv.de), **GESTIS-Stoffdatenbank**, 2009, Zugriff: 12.07.09.
- **Lehrplan Chemie, Gymnasialer Bildungsgang, Jahrgangsstufen 7G bis 12G**, Hessisches Kultusministerium 2008.