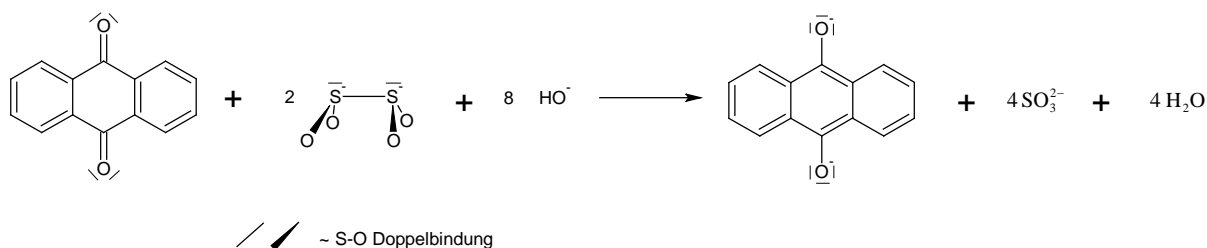


Gruppe 4 – eigener Versuch

Reduktion von Anthrachinon

Reaktion/ Strukturformeln:



Zeitbedarf:

Vorbereitung: 10 min
 Versuchsdurchführung: 7 min
 Nachbereitung: 10 min

Chemikalien:

Chemikalien	Summenformel	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbole	Schuleinsatz (HessGISS)
Anthrachinon	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$	2 g	40	36/37	Xn	S 1
Natriumhydroxid-Lösung (w = 0,15)	$\text{NaOH}_{(\text{aq})}$	2 mL	35	26-37/39-45	C	S 1
Natriumdithionit	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	1,67 g	7-22-31	7/8-26-28-43	Xn	S 1

Geräte und Materialien:

- Reagenzglas

Versuchsaufbau:



Abb. 1: Verwendete Chemikalien

Versuchsdurchführung:

Man gibt 2 mL einer fünfzehnprozentigen Natriumhydroxid-Lösung, sowie 2 g Anthrachinon und 1,67 g Natriumdithionit in ein Reagenzglas und schüttelt die Mischung kräftig durch. Die Beobachtungen sind zu notieren.

Beobachtungen:

Das Anthrachinon löste sich nicht in der Natriumhydroxid-Lösung und schwamm an der Oberfläche. Nach Zugabe des Natriumdithionits und kräftigem Durchschütteln färbte sich das Gemisch stellenweise rot. Nach ein paar Minuten und erneutem Durchschütteln hatte sich ein kaminroter Farbstoff gebildet.



Abb. 2: kaminroter Farbstoff
nach Durchschütteln.

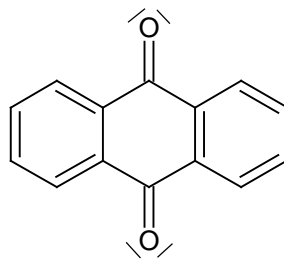
Entsorgung:

Das Farbstoff-Gemisch wurde neutral in den Sammelbehälter für organische Lösungsmittel gegeben.

Fachliche Analyse:

Bei Küpenfarbstoffen handelt es sich um wasserunlösliche Farbstoffe, die in der Industrie häufig zum Färben von Textilien verwendet werden. Sie zeichnen sich durch Farbechtheit und große Lichtbeständigkeit aus. Einer der berühmtesten Vertreter dieser Farbstoffe ist Indigo-blau, welcher vor allem zum Färben von Bluejeans verwendet wird. Ist er 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. Indigo zählt zur Gruppe der Küpenfarbstoffe. Das Prinzip der Küpenfärberei kann am Beispiel der Reduktion von Anthrachinon zu Dinatrium-(9,10)-dianthranolat erläutert werden. Doch zunächst näheres zur Eigenschaft des Anthrachinons als Farbstoff.

Anthrachinon besitzt zwei aromatische Systeme, die über einen Sechsring mit zwei Keto-Gruppen miteinander verbunden sind.



Anthrachinon

Durch die frei beweglichen π -Elektronen der konjugierten Doppelbindungen der Benzolringe, hat das Anthrachinon die Farbe Gelb. Der Farbeindruck entsteht durch Absorption von Licht eines bestimmten Wellenlängenbereiches. Dabei trifft Licht des gesamten sichtbaren Spektrums (380 – 780 nm) auf das Molekül. Es erfolgt eine Anregung eines delokalisierten π -Elektrons auf ein höheres Energieniveau. Dabei wird ein Teil des auftreffenden Lichtes eines spezifischen Wellenlängenbereiches zur Anregung absorbiert. Der Wellenlängenbereich des absorbierten Lichtes entspricht exakt der Energiedifferenz der Anregungszustände des Elektrons gemäß der folgenden Beziehung:

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{E}$$

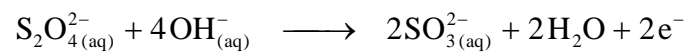
λ = Wellenlänge

h = Planck'sche Wirkungsquantum

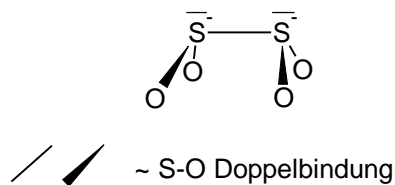
c = Lichtgeschwindigkeit

E = Energie

Im Fall des Anthrachinons werden genau die Wellenlängenbereiche des Lichts absorbiert, die Komplementärfarben von Gelb entsprechen. Licht des Wellenlängenbereichs für Gelb wird also als einziger Teil des sichtbaren Spektrums nicht absorbiert. Der Farbstoff erscheint gelb. Trotz der zwei Keto-Gruppen ist das Molekül so unpolar, dass es sich weder in Wasser noch in Methanol löst. Für die Verarbeitung eines Farbstoffes in der Textilindustrie wäre jedoch ein wasserlöslicher Farbstoff aufgrund der einfachen Handhabung von Vorteil. In der Küpenfärberei wird der wasserunlösliche Farbstoff Anthrachinon zum Einfärben der Textilien in das wasserlösliche, kaminrote Dinatrium-(9,10)-dianthranolat überführt. Dazu werden die beiden Keto-Gruppen des Anthrachinons zum Alkoholat reduziert. Als Reduktionsmittel wird in der Textilindustrie Natriumdithionit verwendet. In alkalischer Lösung ist das Reduktionspotential des Dithionits besonders groß ($\epsilon_0 = -1,12\text{V}$), da es bestrebt ist den stabileren Zustand der schwefligen Säure einzunehmen.

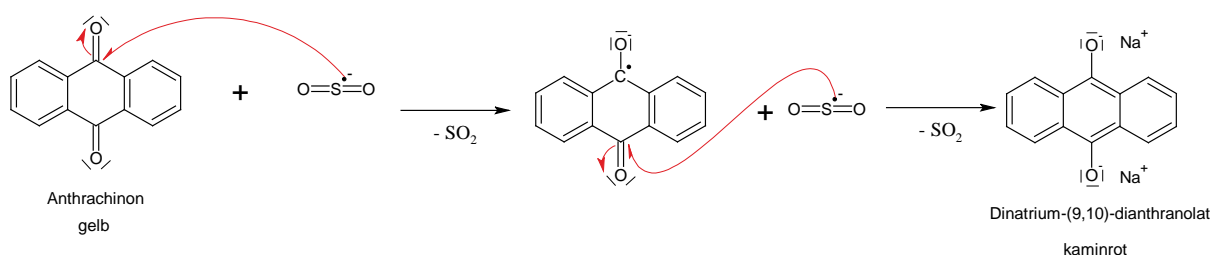


Betrachtet man die Struktur des Dithionit-Ions näher, so fällt auf, dass die Sauerstoffatome, die an die unterschiedlichen Schwefelatome gebunden sind auf Deckung stehen.

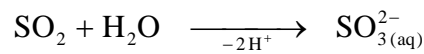


Als Folge dieser Konstitution ist die S-S-Bindung sehr schwach und die Bindungslänge mit $2,389 \text{ \AA}$ deutlich länger als eine Gewöhnliche S-S-Einfachbindung mit $2,08 \text{ \AA}$. In wässriger Lösung wird diese Bindung homolytisch gespalten, so dass sich sogar ein Gleichgewicht: $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2^-(\text{aq})$ einstellt. Beim $\text{SO}_2^-(\text{aq})$ handelt es sich um ein Radikalion, das für viele Reduktionsreaktionen des Dithionits verantwortlich ist.

Gibt man Natriumdithionit in alkalischer Lösung mit Anthrachinon zusammen, so werden die Kohlenstoffatome der Keto-Gruppen sofort reduziert. Da das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe durch den starken Elektronensog des benachbarten Sauerstoffatoms positiv polarisiert ist, ist dieses C-Atom besonders empfänglich für die freiwerdenden Elektronen des Dithionits.

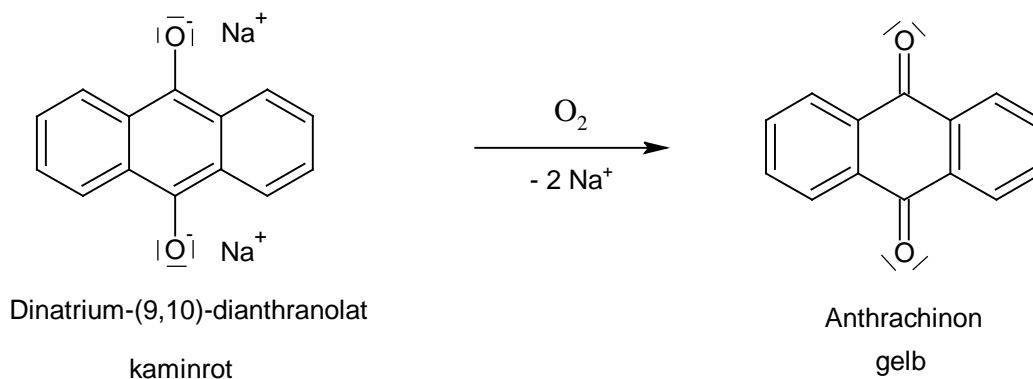


Das Schwefeldioxid, das bei dieser Reaktion entsteht, löst sich im Wasser und reagiert mit einem Wassermolekül weiter zur schwefligen Säure. Dabei werden die Protonen sofort im alkalischen Milieu abgefangen. Das Sulfit-Ion hat als Gegenionen Na^+ (aq).



Das gebildete Dinatrium-(9,10)-dianthranolat trägt an den Sauerstoffatomen je eine negative Ladung. Durch den gewonnen polaren Charakter wird es wasserlöslich und kann nun einfach auf die Textilien aufgetragen werden. Der Farbumschlag von gelb nach rot ist auf die erhöhte Anzahl von π -Elektronen zurückzuführen. Das π -Elektronensystem, welches aromatischen Charakter hat, überspannt nun alle drei Sechsringe. Durch die neuen Ladungsverhältnisse im Dinatrium-(9,10)-dianthranolat verschieben sich die Energiedifferenzen der Energieniveaus der π -Elektronen. Die Lichtabsorption wird damit in einen Wellenlängenbereich verschoben, der den komplementären Farben von rot entspricht.

Kommt der kaminrote Farbstoff in Kontakt mit Sauerstoff, so wird das Dinatrium-(9,10)-dianthranolat zurück zum wasserunlöslichen Ausgangsfarbstoff Anthrachinon oxidiert.



Das Anthrachinon, welches tief in die Textilfaser eingedrungen ist, ist nun wieder beständig gegen das Waschen mit Wasser und Waschmitteln. Diese Eigenschaft machen Küpenfarbstoffe zu besonders langlebigen Farbstoffen, die beständig an der Faser haften.

Neben dem Einsatz als Farbstoff wird insbesondere die Oxidationsreaktion vom intensiv roten Dinatrium-(9,10)-dianthranolat zum gelben Anthrachinon in der Gasanalyse als Nachweisreaktion von elementarem Sauerstoff verwendet.

Methodisch-didaktische Analyse:

1. Einordnung

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

Jahrgangsstufe u. Unterrichtseinheit	Themengebiet
11G.1	<u>Aromatische Kohlenwasserstoffe</u> : Eigenschaften und aromatische Struktur; Mesomerie.
11G.1	<u>Carbonylverbindungen</u> : Ketone.
11G.1	<u>Alkanole</u> : Reaktionen der Alkanole; Reaktionstypen (Substitution, Alkanolatbildung).
11G.1	<u>Alkene, Diene</u> : Konjugierte, kumulierte, isolierte Doppelbindungen; Mesomeriebegriff; Grenzstrukturen.
11G.2	<u>Farbstoffe</u> : Natürliche und synthetische Farbstoffe, Struktur und Lichtabsorption, Mesomerie-Modell, Textilfärbung; Färbeverfahren (fakultativer Unterrichtsstoff).
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

Da die verwendeten Chemikalien im Reagenzglasmaßstab eingesetzt werden, verursacht der Versuch keine großen Kosten. Vorbereitung, Durchführung und Nachbereitung sind auch als Schülerversuch innerhalb einer Schulstunde durchführbar. Damit ist der Versuch gut für die Schule geeignet.

3. Durchführung

Das Dinatrium-(9,10)-dianthranolat bildet sich schon nach kurzer Zeit und ist durch seine intensive Färbung eindeutig wahrnehmbar. Der kaminrote Farbstoff ist auch aus größerer Entfernung gut zu erkennen. Alle Chemikalien sind nach HessGISS-Datenbank für Schülerversuche zugelassen. Führt man dieses Experiment als Schülerversuch durch, so ist zu beachten, dass der hergestellte Farbstoff ohne weiteres nicht mehr aus Kleidungsstücken zu entfernen ist.

Literatur:

- Versuchsvorschrift aus: **Versuchsanleitung zum organisch-chemischen Praktikum Lehramt, Teil II**, Butenuth Skript.
- K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, **Organische Chemie, Dritte Auflage**, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000.
- A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, **Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage**, Walter de Gruyter & Co., Berlin, 2007.
- Reinhard Brückner, **Reaktionsmechanismen, 3. Auflage**, Elsevier GmbH, München, 2004.
- 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, **GESTIS-Stoffdatenbank**, 2009, Zugriff: 19.05.09.
- **Lehrplan Chemie, Gymnasialer Bildungsgang, Jahrgangsstufen 7G bis 12G**, Hessisches Kultusministerium 2008.