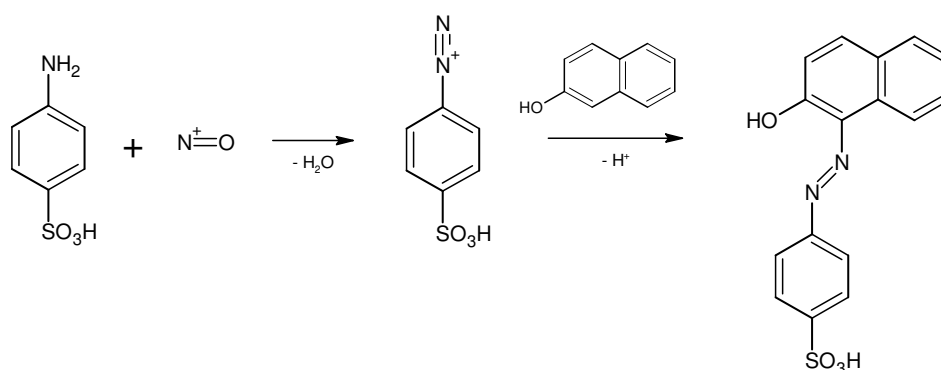


Versuchsprotokoll

Synthese von β -Naphtholorange (Orange II)

Gruppe 12, Typ: Pflichtversuch

1. Reaktionsgleichung



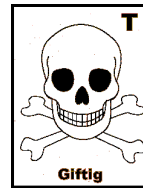
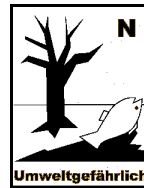
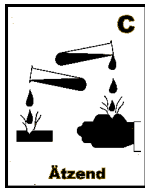
2. Zeitbedarf

	Teil 1
Vorbereitung	10 min
Durchführung	20 min
Nachbearbeitung	5 min

3. Chemikalien

Name	Summenformel	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze	Einsatz in der Schule
Sulfanilsäure	NH ₂ C ₆ H ₄ SO ₃ H	Xi	36/38, 43	24, 37	S I
Natronlauge (w = 0,5)	NaOH	C	35	26, 37/39, 45	S I
Natriumnitrit	NaNO ₂	O, T, N	8, 25, 50	45, 61	S I
Wasser	H ₂ O	-	-	-	S I
Salzsäure (w = 0,1)	HCl	Xi	36/37/38	26, 45	S I
β -Naphthol	C ₁₂ H ₇ OH	Xn, N	20/22, 50	24/25, 61	S I
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	F	11	7, 16	S I
Natronlauge (w = 0,1)	NaOH	C	35	26, 37/39, 45	S I
Natriumchlorid	NaCl	-	-	-	S I

Gefahrensymbole



4. Materialien/Geräte

Waage, Spatel, Eisbad, 2 Bechergläser, Thermometer, Rührstab, Trichter, Filterpapier

5. Versuchsaufbau

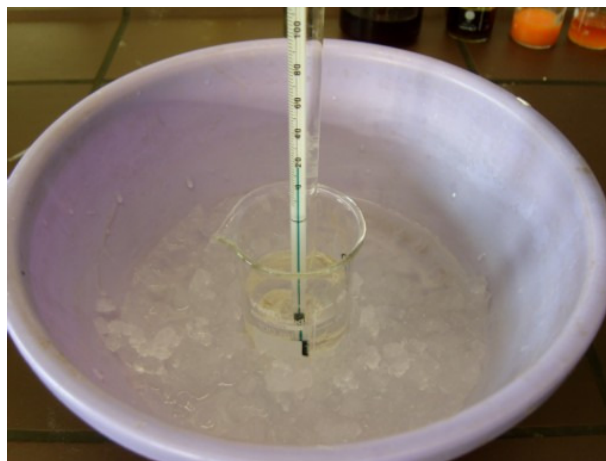


Abb. 1: Die Lösungen werden im Eisbad auf 5 °C gekühlt

6. Versuchsdurchführung

Man löst 2 g Sulfanilsäure in 10 mL Natronlauge ($w = 0,5$) und kühlt diese im Eisbad auf 5 °C herunter (Abb. 1). Das Eisbad kann mit Natriumchlorid versetzt werden, um dieses noch weiter herunter zu kühlen. Anschließend löst man 1 g Natriumnitrit in 10 mL Wasser und gibt diese Lösung zu der Sulfanilsäure-Lösung. Auch dieses Gemisch wird wieder auf 5 °C herunter gekühlt. Nun werden 10 mL Salsäure ($w = 0,1$) zugegeben und erneut auf 5 °C gekühlt. In einem zweiten Becherglas werden 2 g β -Naphthol in 2 mL Ethanol und 5 mL Wasser gelöst. Die gekühlte Lösung aus dem ersten Becherglas wird hinzu gegeben. Zum Schluss wird die Lösung abfiltriert.

7. Beobachtung

Es dauert einige Minuten bis die Lösungen nur noch 5 °C warm sind. Die Sulfanilsäure-Lösung und die Natriumnitrit-Lösung sind farblos. Das Gemisch dieser beiden zeigt keine Farbänderung. Erst nach Zugabe der Salzsäure färbt sich die Lösung leicht gelb. Wird diese Lösung zum β -Naphthol gegeben, so erfolgt ein Farbumschlag nach rot. Das Gemisch ist trüb und dickflüssig (Abb. 2). Wird dieses abfiltriert so bleibt im Filterpapier ein roter Rückstand zurück, die Lösung ist dunkelrot und klar.



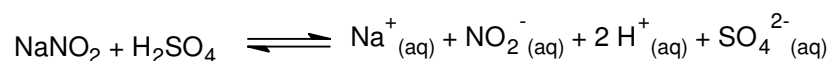
Abb. 2: rote dickflüssige Lösung

8. Entsorgung

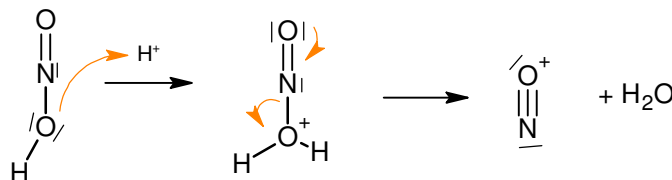
Die Lösungen werden neutral im Behälter für organische Lösungsmittel entsorgt. Das Filterpapier kommt trocken in die Feststofftonne.

9. Fachliche Analyse

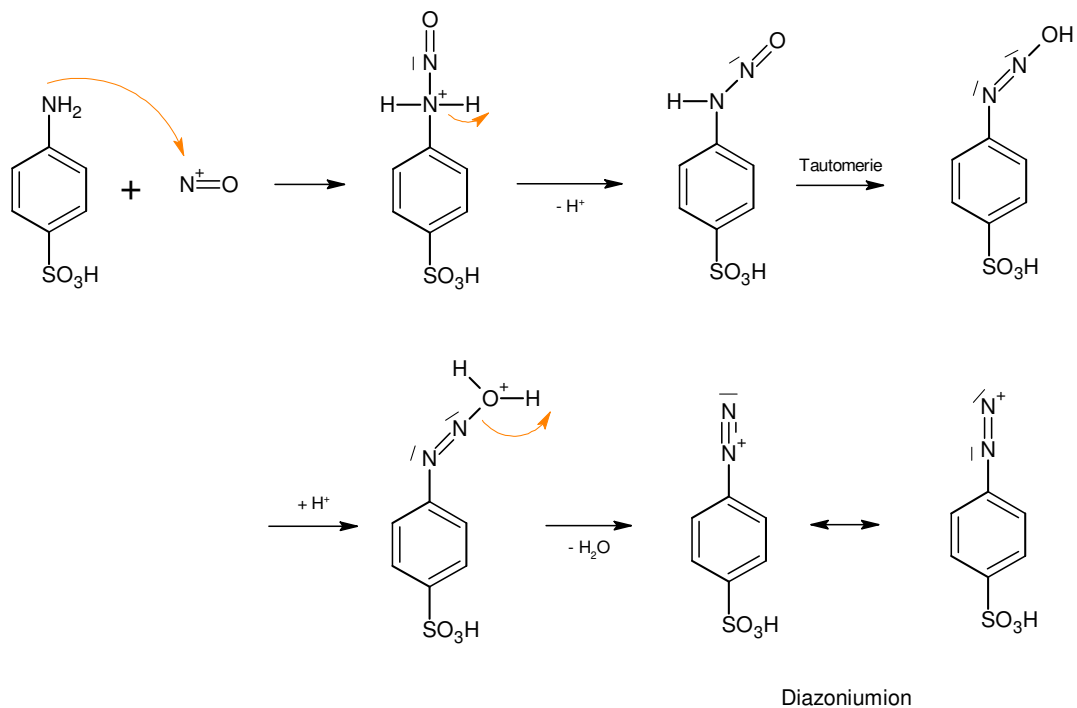
Zu erst wird das Nitrosylkation (NO^+) benötigt. Dieses entsteht, indem Natriumnitrit mit Salzsäure versetzt wird. Dabei bildet sich zuerst die salpetrige Säure und Wasser:



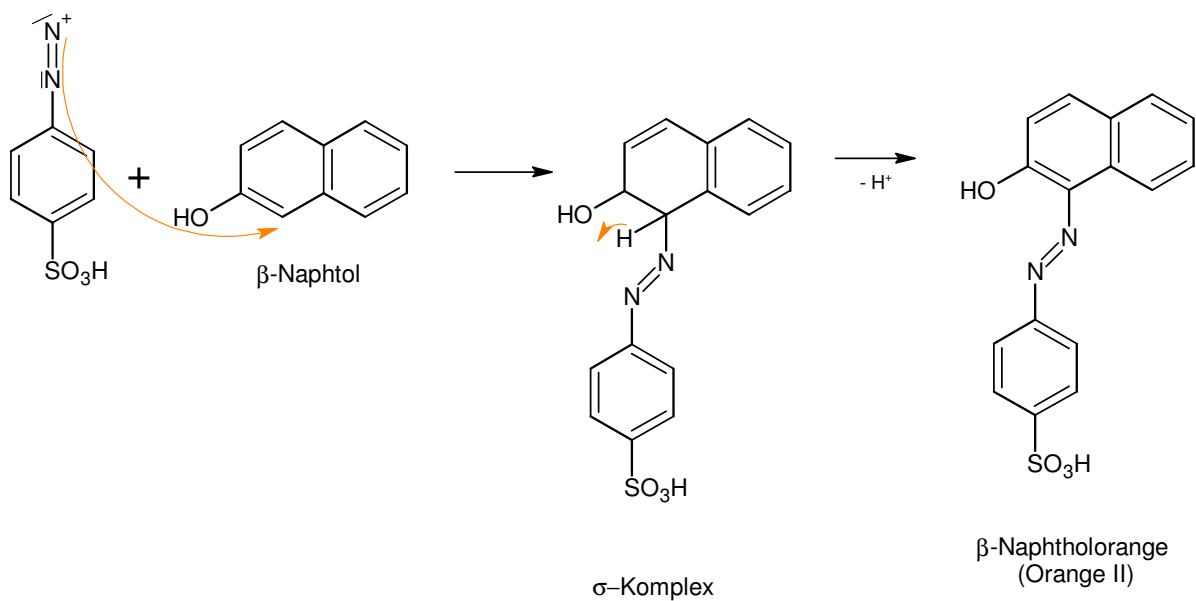
Im nächsten Schritt wird die salpetrige Säure protoniert. Durch Wasserabspaltung entsteht schließlich das Nitrosylkation:



Nun folgt eine der beiden Elementarreaktionen, die Diazotierung. Dazu greift das Stickstoffatom der Sulfanilsäure das Nitrosylkation an. Unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms entsteht eine Zwischenstufe die tautomerisiert. Wird nun ein Wasserstoffatom hinzu gegeben, so wird dieses vom Sauerstoffatom, welches an den Stickstoff gebunden ist, gebunden, wodurch dieses positiv geladen wird. Wird nun Wasser abgespalten entsteht das Diazoniumion.



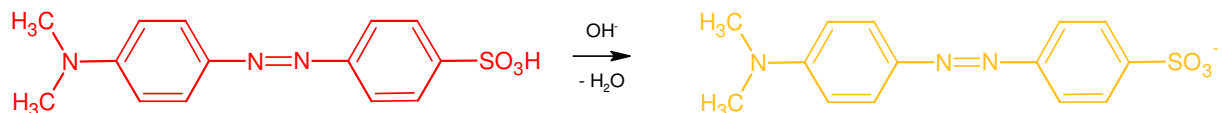
Sobald das Diazoniumion mit einem weiteren aromatischen System in Berührung kommt, reagiert es weiter. In diesem Fall ist das β -Naphthol das aromatische System, mit dem das Diazoniumion „kuppelt“. Deswegen wird dieser Reaktionsschritt auch als Azokupplung bezeichnet. Dieser Schritt verläuft nach dem Mechanismus der elektrophilen Substitution. Das positiv geladene Diazoniumion geht mit dem β -Naphthol Wechselwirkungen ein, wodurch der σ -Komplex entsteht. Durch anschließende Abspaltung des Wasserstoffatoms kann sich die Doppelbindung wieder ausbilden und der π -Komplex wird wieder hergestellt und es ist der Azofarbstoff β -Naphtholorange, welcher auch als Orange II bekannt ist, entstanden.



Es ist enorm wichtig, dass die Lösungen die 5 °C nicht übersteigen. Bei höheren Temperaturen würde Stickstoff vom Diazoniumion abgespalten. Nur in der Kälte reagiert das Diazoniumion mit einem aromatischen System ohne Stickstoff abzuspalten. Dies lässt sich dadurch erklären, dass ein bestimmter Energiebetrag notwendig ist, um Stickstoff abzuspalten. Oberhalb von 5 °C reicht die Energie dazu bereits aus, unterhalb der 5 °C reicht die Wärmeenergie jedoch lediglich aus, um das Wasserstoffatom zu substituieren.

Bei Azofarbstoffen handelt es sich um synthetische Farbstoffe, die alle eine Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindung (Azo-Gruppe) aufweisen. Damit lässt sich auch der Name erklären, denn *azote* ist französisch und bedeutet Stickstoff. Die Stickstoffatome stellen die Brücke von zwei aromatischen Systemen. Die Farbigkeit beruht dementsprechend auf der Ausbildung eines mesomeren Doppelbindungselektronensystems und der Anwesenheit der Azogruppe. Durch den Einbau von Elektronendonator-Gruppen lässt sich die Farbigkeit gezielt ändern. Ein Begriff, der beim Thema Azofarbstoffe häufig fällt, ist Chromophor. Als chromophor werden Strukturelemente bezeichnet, die im nahen UV- oder sichtbaren Bereich Licht absorbieren und somit für die Farbigkeit einer Substanz verantwortlich sind. Normalerweise handelt es sich bei Chromophoren um π -Elektronen-Systeme.

Azofarbstoffe haben eine große Bedeutung als Säure-Base-Indikatoren. Bekannt hier sind vor allem Methylorange und Methylrot. Wird die saure Form des Methyloranges deprotoniert erfolgt ein Farbumschlag von rot nach gelb. Die rote Form liegt bei einem pH-Wert von 3,1 vor, die gelbe hingegen bei pH 4,4.



Azofarbstoffe sind sehr farb- und lichtecht, d.h. sie verblassen nicht mit der Zeit. Aus diesem Grund werden sie viel als Färbemittel eingesetzt. Je nach Substituent werden die Azofarbstoffe in verschiedenen Bereichen eingesetzt. Die Sulfongruppe z.B. erhöht die Wasserlöslichkeit des Farbstoffes, wodurch Azofarbstoffe, die eine Sulfongruppe enthalten, hervorragend in der Textilfärberei eingesetzt werden können. Um z.B. Kerzenwachs, Schuhcreme oder aber auch Heizöl zu färben, werden Azofarbstoffe eingesetzt, die in organischen Substanzen löslich sind. Heizöl wird übrigens mit roten Azofarbstoffe (z.B. Sudanrot) versetzt, um es optisch vom höher besteuerten Dieselkraftstoff unterscheiden zu können. Diese Färbemethode wird als Direkt-Färbung bezeichnet.

Viele Azofarbstoffe fanden lange Zeit auch einen großen Anwendungsbereich in der Lebensmittelindustrie. Da jedoch herausgefunden wurde, dass einige der Farbstoffe toxisch und canzerogen wirken oder Allergien hervorrufen ging die Verwendung im Lebensmittelbereich zurück. Butter wurde z.B. früher mit 4-Dimethyl-aminoazobenzol (Buttergelb) angefärbt. Im Stoffwechsel zerfällt dieser Farbstoff jedoch in die canzerogenen Stoffe Anilin und 4-Dimethylaminoanilin. Daher

wurde dieser Azofarbstoff für den Lebensmittelbereich verboten. Auch das im Versuch synthetisierte Orange II war bis 1995 als Farbstoff in Lebensmitteln zugelassen. Doch die gesamte Klasse der Sudanfarbstoffe, zu dem Orange II gehört, wurde wegen der erwiesenen Abspaltung von Aminen im menschlichen Organismus verboten.

10. Didaktische Analyse

Dieser Versuch passt entweder in den den 12er LK unter das Thema „Kohlenstoffchemie II: Technisch und biologisch wichtige Kohlenstoffverbindungen“, unter dem auch Farbstoffe behandelt werden, oder aber in Jahrgangsstufe 13 im LK und GK zum Wahlthema „Angewandte Chemie – Farbstoffe“. In Jahrgangsstufe 12 geht es dabei vorrangig um natürliche und synthetische Farbstoffe, Struktur und Lichtabsorption, Mesomerie-Modell und Textil- bzw. Färbeverfahren. In der Jahrgangsstufe 13 hingegen sind die Themen nach dem Lehrplan G9 Licht und Farbe, Theorien der Farbigkeit, Einteilung der Farbstoffe nach Farbstoffklassen, Synthese von Farbstoffen, Färbetechniken etc. Da erst in der 13 die Synthese von Farbstoffen thematisiert werden soll, ist es zu empfehlen die Synthese eines Azofarbstoffes auch erst in der Jahrgangsstufe 13 zu machen. Da der Versuch nicht sehr materialaufwändig ist, kann er gut von den Schüler durchgeführt werden. Wenn man etwas Luft hat, kann man die Schüler auch in Kleingruppen einteilen und verschiedene Farbstoffe synthetisieren lassen. Dieser Versuch eignet sich vor allem dazu den Schüler beizubringen, wie wichtig sauberes Arbeiten im Labor manchmal sein kann. Wird nämlich die Temperatur von 5 °C überschritten, so bildet sich kein Farbstoff aus. Doch genau diese Farbigkeit motiviert die Schüler. Daher ist es wichtig, ihnen zu einem erfolgreichen Versuchsergebnis zu helfen, bzw. lediglich zu unterstützen. Die Ergebnisse sind dann auch sehr gut sichtbar.

Vor dem Thema der Farbstoffe sollten die Schüler auf jeden Fall wissen, was mit einem konjugierten π -System gemeint ist und was das Wort Mesomerie bedeutet. In Jahrgangsstufe 13 sollten sich auch mit Tautomerie etwas anfangen sollen. Ebenso sollten bekannt sein, dass die Farbigkeit eines Stoffes mit Lichtabsorption und der entsprechenden Komplementärfarbe zusammenhängt.

In Zusammenhang mit diesem Versuch kann auf verschiedene Färbemethoden in der Textilindustrie und in der Lebensmittelindustrie eingegangen werden. Es kann auch die Thematik der toxischen Wirkung für den Menschen besprochen werden, womit wieder einmal gezeigt werden kann, dass im Laufe der Entwicklung der Mensch viele Substanzen konsumiert hat, die sich später als toxisch oder cancerogen herausgestellt haben.

11. Literatur

Versuchsquelle:

[1] Eisner, W., *elemente chemie II Organische Chemie*, 1. Auflage, Klett, Stuttgart, 2001

Fachquellen:

[2] *Lehrplan Chemie für die Jahrgangsstufen G7 bis G12* des hessischen Kultusministeriums, 2005 (http://www.kultusministerium.hessen.de/irj/HKM_Internet?uid=3b43019a-8cc6-1811-f3ef-ef91921321b2)

[3] Fachinformationszentrum Chemie, <http://www.chemgapedia.de> (letzter Zugriff: 14.01.09, 15:09 Uhr)

[4] Hohmann, Katrin, *Versuch: Darstellung eines Azofarbstoffes (Methylorange)*, Organisch-chemisches Praktikum für Studierende des Lehramts WS 07/08, (letzter Zugriff: 7.2.09, 20:09 Uhr)

[5] Mortimer, Charles E., *Chemie*, 7., korrigierte Auflage, Thieme, Stuttgart, 2001

[6] Unfallkasse Hesse (UKH), Hessisches Kultusministerium, *Hessisches GefahrstoffInformations System Schule (HessGISS)*, Version 11.0, 2006/2007

[7] Wikimedia Foundation Inc., <http://de.wikipedia.org> (letzter Zugriff: 14.01.09, 15:09 Uhr)