



PROTOKOLL ORGANISCHE CHEMIE III

Darstellung des Azofarbstoffes Orange II

Teilnehmer:

Roman-Luca Zank

Protokollführer:	Roman-Luca Zank
Datum der Versuchsdurchführung:	22.10.2020
Erstabgabe:	28.10.2020
Zweitabgabe:	05.11.2020

Merseburg den 05.11.2020

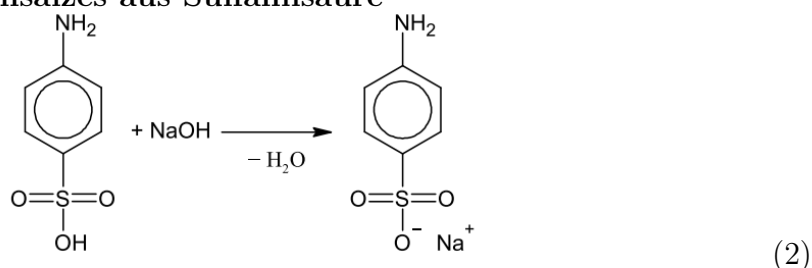
1 Einleitung und Versuchsziel

Im folgenden Versuch wird der Azofarbstoff Orange II hergestellt, gereinigt und charakterisiert. Wesentliche Arbeitsmethoden sind bei diesem Versuch das Rühren mittels Magnetrührwerk, das Filtrieren, sowie das Kühlen im Eisbad. Der hergestellte Farbstoff wird mittels Schmelzpunkt und R_f -Wert auf seine Reinheit geprüft.

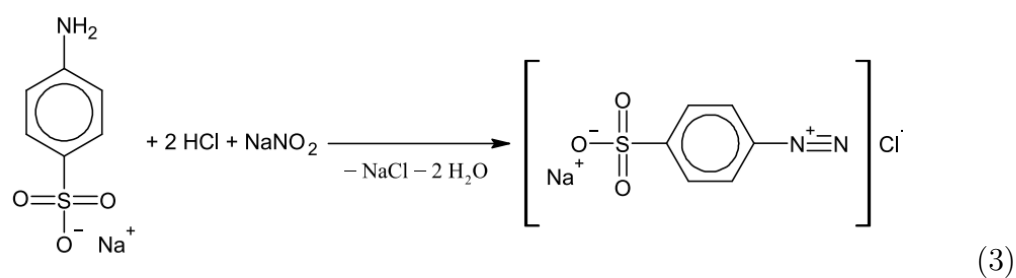
Der Reaktionsmechanismus auf dem die Synthese von Orange II basiert, ist in den Gleichungen 1 bis 4 dargestellt. **Basische Reaktion des Natriumcarbonats in wässriger Lösung**



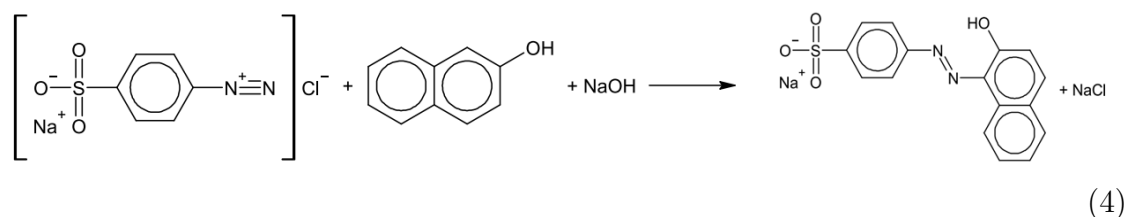
Bildung des Natriumsalzes aus Sulfanilsäure



Diazot



Azokopplung mit 2-Naphthol



2 Geräte und Chemikalien

Geräte:

- Magnetrührer mit Rührfisch
- Bechergläser (100 mL, 400 mL)
- Messzylinder (10 mL, 5 mL)
- Büchnertrichter
- Saugflasche
- Waschflasche
- Filterpapier
- Heizpilz
- Glasstab
- Pipetten
- Schutzhandschuhe
- Filterpapier
- Ultraschallbad
- Löffel und Spatel
- Rundkolben
- Rückflusskühler
- Wasser- und Vakuumschläuche
- Hebebühne
- DC-Platte
- UV-Licht
- Kieselgel (MERCK 60)

Proben/Chemikalien:

- *Ansatz:* 1,3 g bzw. 9 mmol 2-Naphthol
- destilliertes Wasser
- 18 mL 2,5 %ige Natriumcarbonat-Lösung
- 1,7 g Sulfanilsäure
- Eis nach Bedarf
- 0,8 g Natriumnitrit
- 2 mL konzentrierte Salzsäure (genutzt wurde zum Teil 1N-Salzsäure)
- 8 mL 10 %ige Natronlauge
- 5 g Natriumchlorid
- 10 mL 4:1 Wasser-Ethanol-Mischung
- Methanol
- 4:1 Essigsäureethylester-Methanol-Mischung

Geräte/Proben/Chemikalien, die im Versuch aus Zeitgründen nicht genutzt wurden:

- Stoff zum Einfärben (Färbegut)
- 3 % von Färbegut an konzentrierter Schwefelsäure
- 20-40 mal die Masse von Färbegut an Wasser
- 15 % von Färbegut an Natriumsulfat
- 30 %ige Natronlauge
- 8 mL 30 %ige Wasserstoffperoxid
- 3 g Aktivkohle

3 Versuchsdurchführung

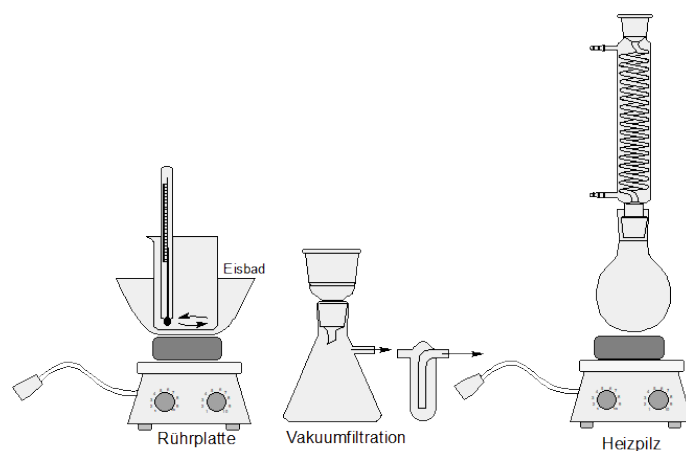


Abb. 1: Allgemeiner Aufbau der Versuchsausrüstung

3.1 Versuchsdurchlauf 1:

Beginnend mit der Einwaage von 1,71 g Sulfanilsäure, in ein 100 mL Becherglas, führte eine Zugabe von 18 mL 2,5 %iger Natriumcarbonat-Lösung zum Aufschäumen im Becherglas. Dabei löste sich die Sulfanilsäure teilweise. Um die Sulfanilsäure vollständig zu lösen wurde ein Ultraschallbad genutzt, um das Salz weiter zu zerkleinern und somit den Lösevorgang zu beschleunigen.

Infolgedessen sollte die Lösung in einem Eisbad, unter Rühren mittels Magnetrührer, auf 0 °C gekühlt werden. Da sich mit dem vorhanden Eis die vorgegebene Temperatur nicht erreichen ließ, wurde weiteres Eis zugegeben. Da dabei Eis nicht nur in der Eisschale, sondern auch in die Lösung gelangte, musste der Versuch erneut angesetzt werden.

3.2 Versuchsdurchlauf 2:

Durchführung 2:

Der erneute Versuchsdurchlauf begann mit der Einwaage von 1,70 g Sulfanilsäure in ein neues 100 mL Becherglas. Es folgte, wie im vorangegangenen Durchlauf, die Zugabe von 18 mL 2,5 %iger Natriumcarbonat-Lösung unter Aufschäumen der Lösung. Wiederholt löste sich die Sulfanilsäure nicht vollständig und es erfolgt ein Ultraschallbad zur Beschleunigung des Lösevorganges. Nach dem Lösen der Sulfanilsäure soll diese nun ebenfalls wieder auf 0 °C gekühlt werden und wurde unter Rühren in ein Eisbad gegeben. Nach 10 min fiel die Temperatur von 20 °C auf 3 °C. Da die Temperatur nicht auf die vorgegebenen 3 °C sank, wurde weiteres Eis zugegeben. Zusätzlich ist Wasser zur Vergrößerung der Kontaktfläche dem Eisbad hinzugefügt worden.

Da auf diese Weise die Temperatur der Lösung auf 0 °C nicht erreichbar erscheint, wurde mithilfe von Natriumchlorid und dem Eisbad eine Kältemischung hergestellt. Nach weiteren 3 min Wartezeit sind nun die 0 °C der Lösung erreicht worden.

Unter Rühren wurden nun 0,80 g Natriumnitrit der Lösung hinzugegeben, welche sich darauf gelblich färbte. Während die gelbe Lösung nun weitere 5 min gerührt wurde, ist in ein 400 mL Becherglas 9 g Eis mit 2 mL 1N-Salzsäure gegeben worden. Das 400 mL Becherglas wurde darauf hin, statt der gelben Lösung im Eisbad gerührt und gekühlt. Danach wurde die gelbe Lösung portionsweise zugegeben. Die Temperatur wurde dabei unter 8 °C gehalten. Die Lösung im Becherglas erschien nun als dunkel-gelb. Entgegen der Beschreibung in der Versuchsanleitung fiel hierbei kein Salz aus.

Zusätzliche drei Tropfen an konzentrierter Salzsäure trübten die Lösung und die Versuchsdurchführung wurde fortgesetzt.

Isolierung und Reinigung 2:

Nach der Einwaage von 1,4 g rosafarbenen 2-Naphthol in 8 mL 10 %ige farblosere Natronlauge entsteht eine braune Lösung. Das 2-Naphthol hat sich teilweise gelöst und so wurde das 100 mL Becherglas zum vollständigen Lösen in ein Ultraschallbad gestellt.

Die Diazoniumsalzlösung wurde nun mittels Eisbad auf 3 °C gekühlt und danach unter Rühren in die braune 2-Naphthol-Lösung gegeben. Zudem wurde aufgrund einer Temperatur von 6 °C in der Lösung weiteres Eis in die Eisschale gegeben. Die Lösung färbt sich rot-orange bis dunkelrot. Dabei fiel wider der Erwartung kein Farbstoff aus. Auch eine Zugabe von festem Methylorange als Impfkristall, nach Absprache mit den Versuchsbetreuern, verschaffte kein Ausfällen des Farbstoffes. An dieser Stelle wurde beschlossen, den Versuch noch einmal zu wiederholen.

3.3 Versuchsdurchlauf 3:

Durchführung 3:

Wie in den vorangegangenen Durchläufen auch, werden zunächst 1,70 g Sulfanilsäure eingewogen. Die Sulfanilsäure, die diesmal benutzt wurde, ist jedoch frisch zur Verfügung gestellt worden. Nach der Zugabe von 18 mL 2,5 %iger Natriumcarbonat-Lösung begann die Lösung erneut zu schäumen und die Sulfanilsäure löste sich nicht vollständig, bis zur Nutzung des Ultraschallbades.

Die Lösung wurde nun direkt in einer Eis-Natriumchlorid-Kältemischung auf 0 °C gekühlt. Es erfolgte die Einwaage von 0,81 g Natriumnitrit, welches unter Rühren der Lösung portionsweise zugegeben wurde. Die Lösung färbte sich gelb und trübte sich.

Nun wurden 8,97 g Eis eingewogen und zusammen mit 2 mL 1N-Salzsäure gemischt. Die Eis-Säure-Lösung wurde nun unter Rühren gekühlt und die gelbe, trübe Lösung hinzugegeben. Die Lösung färbte sich gelb-orange. Es fällte kein Salz aus.

Auf Anraten der Versuchsbetreuer wurde erneut 1 mL 1N-Salzsäure zugegeben und die Lösung färbte sich etwas dunkler. Es wurde die Vermutung nahe gelegt, dass der pH-Wert zu hoch sei und daraufhin weitere 2 mL konzentrierte Salzsäure bei 5 °C zugegeben. Der Verdacht bestätigte sich und es fällte ein gelber Niederschlag bzw. ein Salz aus.

Ursache für die vorangegangenen Fehlversuche war eine Diskrepanz in der Versuchsvorschrift. Es unterschieden sich somit die bereitgestellten mit den zu benutzenden Chemikalien. Dass lediglich 1N Salzsäure, statt konzentrierter Salzsäure zur Verfügung gestellt wurde, ist vom Protokollführer weder erkannt, noch angesprochen worden.

Nach dieser Erkenntnis und dem erfolgreichen Ausfällen des Diazoniumsalzes folgte nun die weitere Versuchsdurchführung.

Isolierung und Reinigung 3:

Im Schritt der Isolierung und Reinigung wurden im dritten Versuchsdurchlauf 1,29 g 2-Naphthol mit 8 mL 10 %iger Natronlauge vermischt und es bildete sich eine braune Lösung, in welcher das 2-Naphthol nicht vollständig gelöst wurde. Erneut kam das Ultraschallbad zum Einsatz. Die Diazoniumsalzaufschlämmung wurde nun auf 3 °C gekühlt und wurde unter Rühren der 2-Naphthol-Lösung zugegeben. Es entstand eine orange-rote, dickflüssige Schlämmung.

Diese Aufschlämmung wurde daraufhin bei 45 °C erhitzt, wurde flüssiger und die Farbe änderte sich in ein stark dunkles Rot. Nachdem sich der Farbstoff nach 5 min vollständig gelöst hatte, wurden bei 40 °C 5,04 g Natriumchlorid zugegeben, welches sich ebenfalls löste.

Danach wurde das Gemisch auf 20 °C an der Umgebung abgekühlt und daraufhin weitere 30 min in einem Eisbad auf 3 °C herunter gekühlt. Nach etwa 10 min wurde der abgekühlte Inhalt des Becherglases dem Aufbau der Vakuumfiltration zugeführt und mit wenig gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Ein fester, oranger Feststoff, blieb als Filterkuchen übrig.

Über einen Rundkolben, einen Rückflusskühler und 10 mL 3:1 Wasser-Ethanol-Gemisch wurde der Feststoff für 10 min umkristallisiert und anschließend heiß in ein Becherglas gegeben. Der Farbstoff kühlte sich ab und kristallisiert wieder aus.

Die darauffolgende Vakuumfiltration wurde im Nachgang dieses Versuches durch die Laborbetreuung durchgeführt, da zum Ende des Praktikums die Vakuumpumpen außer Betrieb waren.

Charakterisierung 3:

Nach 5 Tagen wurde ein leeres Glas ohne Deckel mit 12,26 g und danach zusammen mit dem filtrierten Präparat 15,23 g eingewogen. In der Subtraktion ergibt sich somit eine Probenmasse von 2,97 g.

Für die Charakterisierung des Farbstoffes im Vergleich zum Ausgangsstoff wurde daraufhin eine Untersuchung mittels Dünnschichtchromatografie durchgeführt. Dafür wurden 5 mg 2-Naphthol und 5 mg des hergestellten Orange II in jeweils 1 mL Methanol gelöst. Als Laufmittel wurden 10 mL einer 4:1 Essigsäureethylester-Methanol-Lösung genutzt. Nach dem Betropfen mit den zwei Lösungen wurde die DC-Platte mit Kieselgel (MERCK 60) für 3 min in den leeren Schacht der Entwicklungskammer mit dem Laufmittel gelagert. Nach dieser Zeit wurde die Platte in den Schacht mit dem Laufmittel gegeben, bis sich eine Laufmittelfront zum Papierrand von ca. 1 cm gebildet hatte. Das Fließverhalten der Stoffe ließ sich am Farbstoff erkennen.

Nun konnte unter UV-Licht bei 254 nm der Start- bzw. der Endpunkt der jeweiligen Lösung für die Berechnung des R_f -Wertes ermittelt werden.

Entsorgung 3:

Die Entsorgung erfolgte in den entsprechenden Abfallbehältern für halogenhaltige und nicht-halogenhaltige, organische Abfälle, sowie über die Ausgüsse an den Arbeitsplätzen für ungefährliche Stoffe.

4 Ergebnisse

Mit den eingewogenen 1,29 g 2-Naphthol und der Probenmasse von 2,97 g berechnet sich in Gleichung 5 die Ausbeute für diese Versuchsdurchführung.

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{m_{real}}{m_{theo}} = \frac{m_{real}}{m_{2\text{-Naphthol}} \cdot \frac{M_{\text{Orange II}}}{M_{2\text{-Naphthol}}}} \\ &= \frac{2,97 \text{ g}}{1,29 \text{ g} \cdot \frac{350,32 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{144,17 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}} \\ &= \underline{94,75 \% \approx 95 \%}\end{aligned}\tag{5}$$

Nach Gleichung 6 ergeben sich für die R_f -Werte der Proben damit:

$$R_f = \frac{\text{Laufstrecke der Substanz}}{\text{Laufstrecke des Lösungsmittels}}\tag{6}$$

$$R_f(\text{Orange II}) = \frac{3,0 \text{ cm}}{7,4 \text{ cm}} = \underline{0,411}\tag{7}$$

$$R_f(2\text{-Naphthol}) = \frac{6,8 \text{ cm}}{7,4 \text{ cm}} = \underline{0,918}\tag{8}$$

5 Diskussion der Ergebnisse

Eine Ausbeute von 95 % erscheint realistisch, da mit jedem Arbeitsschritt Rückstände in und an den Arbeitsgeräten zurückbleiben bzw. haften. Ebenfalls zu beachten sind die Messtoleranzen an den Messzylinder und Waagen, welche jedoch keine große Fehlerquelle darstellen dürften.

Anhand des Vergleiches der R_f -Werte zwischen Referenzsubstanz und Produkt lässt sich grob die Reinheit des Produktes bewerten. Da die R_f -Werte von 2-Naphthol und Orange II mit 0,918 und 0,411 sich relativ unterschiedlich sind, ist davon auszugehen, dass sich das 2-Naphthol in der Synthese zum Großteil umgesetzt hat. Da jedoch das 2-Naphthol keinen eindeutigen Endpunkt für die Dünnschichtchromatografie aufwies, sollte die genutzte 4:1 Essigsäureethylester-Methanol-Lösung als Laufmittel hinterfragt werden. Für genauere Untersuchungen ist unter Umständen ein alternatives Laufmittel zu verwenden.