

## Herstellung und Anwendung von Indigo

### Versuchsziele

- Herstellen des Farbstoffes Indigo
- Nachvollziehen einer der wichtigsten Farbstoffsynthesen.
- Einfärben von Stoff mit Indigo
- Erklärung des Färbeporgangs

### Grundlagen

Die 1870 entdeckte künstliche Indigosynthese ermöglichte es erstmalig, einen der ältesten und bedeutendsten Naturfarbstoffe, Indigo, synthetisch herzustellen. Die Indigosynthese wurde 1870 durch Adolph von Bayer entdeckt.

Indigo wurde bereits im Altertum von verschiedenen Kulturen zur Färbung von Kleidern, Teppichen und Tonkrügen oder zur Körperbemalung verwendet. Die Griechen und Römer verwendeten es auch als Malpigment.

Ursprünglich wurde es in Europa durch Vergärung von Färberwaid gewonnen. Ab dem 12. Jahrhundert wurde dieses von der aus Indien stammenden Indigopflanze *Indigoferatinctoria* abgelöst.

Nachdem im 19. Jahrhundert die künstliche Herstellung von Indigo möglich wurde, wurde es in großen Mengen für die Herstellung von Arbeitskleidung und Uniformen verwendet. Besonders bekannt ist Indigo als Farbstoff für die von Levi Strauss 1873 erfundene Blue-Jeans. Noch heute ist die Färbung von Jeans-Stoffen der Hauptverwendungszweck von Indigo. Mit einer Weltjahresproduktion von 30.000 Tonnen ist Indigo noch immer der meist verwendete Textilfarbstoff.

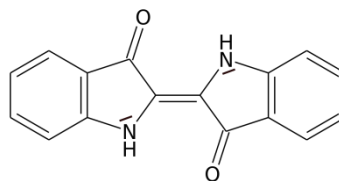


Abb.2: Struktur von Indigo.




Im hier vorgestellten Versuch wird nach der Bayer-Drewsen-Reaktion aus 2-Nitro-Benzaldehyd Indigo hergestellt und ein Stück Stoff damit eingefärbt. In der Auswertung werden die Vorgänge beim Färben mit Indigo näher betrachtet. Berechnung der Ausbeute und der genaue Mechanismus werden in Versuch C2.4.1.1 vorgestellt.


### Gefährdungsbeurteilung

Bei der Durchführung des Experimentes Schutzbrille, Kittel und Handschuhe tragen. Insbesondere bei der Zugabe der Natriumhydroxid-Plätzchen vorsichtig sein, da diese stark ätzend sind. Die Flaschen mit den organischen Lösemitteln von möglichen Zündquellen fernhalten.



Abb.1: Versuchsaufbau.

| 2-Nitro-Benzaldehyd                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <br><b>Signalwort:</b><br><b>Achtung</b>  | <b>Gefahrenhinweise:</b><br>H302: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.<br>H315: Verursacht Hautreizungen.<br>H319: Verursacht schwere Augenreizung.<br>H335: Kann die Atemwege reizen.<br><b>Sicherheitshinweise:</b><br>P261: Einatmen von Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol vermeiden.<br>P305+P351+P338: BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.                                                                                                                                                             |
| Aceton                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| <br><b>Signalwort:</b><br><b>Gefahr</b>  | <b>Gefahrenhinweise:</b><br>H225: Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.<br>H319: Verursacht schwere Augenreizung.<br>H336: Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.<br>EUH066: Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen.<br><b>Sicherheitshinweise:</b><br>P210: Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen und anderen Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen.<br>P233: Behälter dicht verschlossen halten.<br>P305+P351+P338: BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen. |
| Natriumdithionit                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| <br><b>Signalwort:</b><br><b>Gefahr</b> | <b>Gefahrenhinweise:</b><br>H251: Selbsterhitzungsfähig; kann in Brand geraten.<br>H302: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.<br>EUH031: Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.<br><b>Sicherheitshinweise:</b><br>P370+P378: Bei Brand: Sand zum Löschen verwenden.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |

| Ethanol                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                               |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <br><b>Signalwort:</b><br><b>Gefahr</b> | <b>Gefahrenhinweise:</b><br>H225: Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.<br><b>Sicherheitshinweise :</b><br>P210: Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen und anderen Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen. |

### Geräte und Chemikalien

|                                                |             |
|------------------------------------------------|-------------|
| 1 Erlenmeyerkolben DURAN, 100 ml, wH.....      | 664 246     |
| 1 Löffelspatel Edelstahl, 150 mm .....         | 666 967     |
| 1 Kompaktwaage 440-3N, 200 g : 0,01 g.....     | 667 7977    |
| 1 Messpipette 5 ml .....                       | 665 996     |
| 1 Pipettierball (Peleusball).....              | 666 003     |
| 1 Messzylinder 10 ml, Kunststofffuß.....       | 665 751     |
| 1 Büchnertrichter Porzellan, 45 mm Ø .....     | 665 161     |
| 1 Wasserstrahlpumpe .....                      | 375 56      |
| 1 Gummimanschetten (Guko) .....                | 665 060     |
| 1 Saugflasche 250 ml.....                      | 664 865     |
| 1 Vakuumschlauch, 8 mm Ø, 1 m .....            | 667 186     |
| 1 Becherglas DURAN, 100 ml, nF.....            | 664 101     |
| 1 Becherglas DURAN, 150 ml, nF.....            | 602 043     |
| 1 Becherglas DURAN, 250 ml, nF.....            | 664 103     |
| 1 Messzylinder 100 ml, Kunststofffuß.....      | 665 754     |
| 1 Magnetrührer mit Heizplatte, rund.....       | 666 839     |
| 1 Uhrglas 80 mm Ø .....                        | 664 154     |
| 1 Glasrührstab 200 x 8 mm Ø, Satz 10.....      | 665 212ET10 |
| 1 Rührthermometer, -30...+110 °C/1 K.....      | 382 21      |
| 1 Rundfilter Sorte 595, 40 mm Ø, Satz 100..... | 661 030     |
| 1 2-Nitrobenzaldehyd, 5 g .....                | 673 9390    |
| 1 Aceton, 1 l .....                            | 670 0410    |
| 1 Natronlauge, 1 mol/l, 500 ml .....           | 673 8420    |
| 1 Ethanol, absolut, 500 ml.....                | 671 9711    |
| 1 Natriumdithionit, 250 g .....                | 673 6310    |
| 1 Natriumhydroxid, Plättchen 250 g.....        | 673 6810    |

Zusätzlich erforderlich:  
 Destilliertes Wasser  
 Stoffstreifen (Baumwolle)

### Versuchsaufbau und -vorbereitung

#### Synthese von Indigo

In einem 100 ml Erlenmeyerkolben wird 1 g 2-Nitro-Benzaldehyd abgewogen. Aceton, 1 N Natronlauge und destilliertes Wasser werden bereitgestellt. Außerdem wird eine 5 ml Messpipette mit Peleusball versehen und ein 10 ml Messzylinder benötigt.

Der Büchnertrichter aus Porzellan wird mit der Gummimanschette in die Saugflasche gesteckt. Die Saugflasche wird dann durch einen Schlauch mit der Wasserstrahlpumpe verbunden. Ein Rundfilter Sorte 595 wird so in den Büchnertrichter gelegt, dass alle Löcher des Trichters bedeckt sind. Es wird ein 100 ml Becherglas mit 50 ml Ethanol bereitgestellt.

#### Färben mit Indigo

Für das Färben des Stoffes wird ein 150 ml Becherglas mit 100 ml destilliertem Wasser gefüllt und auf einem Magnetrührer mit Heizplatte bereitgestellt. Auf einem Uhrglas werden 2 g Natriumdithionit abgewogen. Des Weiteren werden Natriumhydroxid-Plättchen und Ethanol benötigt.

## Versuchsdurchführung

### Synthese von Indigo

Der abgewogene 2-Nitrobenzaldehyd wird in 3 ml Aceton gelöst. Anschließend werden 3 ml destilliertes Wasser und 1 ml 1 N Natronlauge hinzugegeben. Die Lösung färbt sich dabei dunkelbraun. Nach 5 Minuten wird die Lösung filtriert. Dafür wird zunächst die Wasserstrahlpumpe eingeschaltet. Der Filter wird mit etwas Ethanol befeuchtet.

*Hinweis: Prüfen ob der Filter richtig aufliegt! Alle Löcher des Trichters müssen mit Filterpapier bedeckt sein.*

Erst dann wird der Inhalt aus dem Erlenmeyerkolben in kleinen Schritten über den Filter gegossen. Im Erlenmeyerkolben verbleibender Inhalt wird mit Ethanol nachgespült und ebenfalls in den Büchnertrichter gegeben. Nachdem die Flüssigkeit in den Erlenmeyerkolben filtriert wurde, wird der der Rückstand im Büchnertrichter nochmal mit ein wenig Ethanol gewaschen. Erst danach wird die Pumpe ausgeschaltet. Der erhaltene Rückstand wird noch etwas bräunlich aussehen, kann aber zum Färben verwendet werden.

### Färben mit Indigo

Zur Herstellung der wasserlöslichen Färbelösung (Küpe) werden zunächst in einem 250 ml Becherglas 3 ml Ethanol vorgelegt. Mit einem Spatel wird etwas vom erhaltenen Rückstand vom Filter abgekratzt und mit dem vorgelegten Ethanol verrührt.

*Hinweis: Bei geringer Ausbeute den Filter in Ethanol schwenken.*

Es werden 10 ml Wasser und 6 Natriumhydroxid-Plätzchen hinzugegeben und mit einem Glasrührstab gerührt bis sich das Natriumhydroxid darin gelöst hat.

Auf einer Heizplatte mit Magnetrührer werden 100 ml Wasser auf 70° C erhitzt. Die Temperatur wird dabei mit einem Rührthermometer verfolgt. Das erhitzte Wasser wird zu der Indigo-Lösung hinzugegeben. Dann wird das abgewogene Natriumdithionit darin gelöst. Die erhaltene gelbgrüne Lösung ist die Küpe.

Zum Färben wird ein zuvor benetzter Streifen Stoff für einige Zeit in der Küpe geschwenkt. Beim anschließenden Trocknen an der Luft (gegebenenfalls über Nacht) verfärbt sich der Streifen blau.

### Beobachtung

1. Nach Zugabe der Natronlauge zu 2-Nitro-Benzaldehyd und Aceton färbt sich die Lösung dunkelbraun.
2. Beim Abnutschen (Filtrieren) erhält man ein bläulich braunes Stoffgemisch.
3. Die Farbe der Küpe ist grünlich gelb.
4. Hält man ein weißes Stück Stoff in die Küpe und schwenkt es darin, bleibt es zunächst weiß. Erst mit der Zeit beim Trocknen an der Luft färbt es sich blau.
5. Steht die Küpe einige Zeit bildet sich an der Oberfläche eine blaue Schicht.

### Versuchsergebnis

#### Reaktion der Indigosynthese

Bei der Indigosynthese reagieren formal 2 Moleküle Aceton mit 2 Molekülen 2-Nitro-Benzaldehyd unter Abspaltung von 2 Molekülen Essigsäure und 2 Molekülen Wasser zu Indigo (Abb. 3).

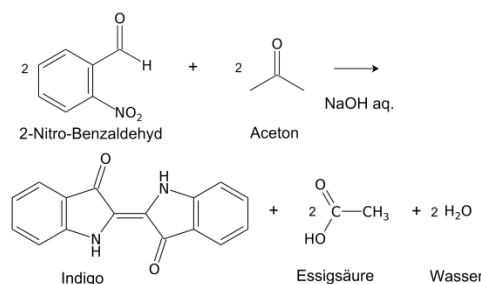


Abb. 3: Gesamtreaktionsgleichung der Indigo-Synthese.

Der gesamte Mechanismus der Reaktion wird in Versuch C2.4.1.1 erläutert.

#### Reaktion des Färbevorgangs

Für den Färbevorgang wird zunächst die Küpe hergestellt. Dabei wird das blaue Indigo zunächst zum farblosen Leukoindigo reduziert:

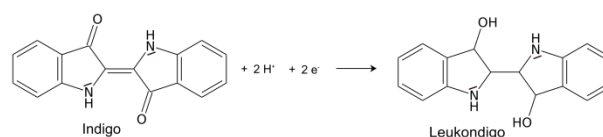
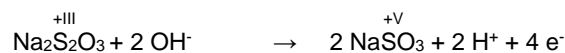


Abb 4: Reduktion von Indigo zu Leukoindigo.

Die elektronenliefernde Reaktion ist die Oxidation von Natriumdithionit im Basischen:



Das Leukoindigo ist farblos, da die beiden Hälften des  $\pi$ -Systems nicht mehr miteinander konjugiert sind. Aufgrund der Drehbarkeit der mittleren Bindung liegen die  $\pi$ -Orbitale beider Systeme nicht mehr in einer Ebene. Es handelt sich also um zwei isolierte  $\pi$ -Systeme mit jeweils nur 10 Elektronen. Das Absorptionsmaximum des Leukoindigo liegt im UV-Bereich. Aus diesem Grund erscheint es farblos.

Beim Trocknen an der Luft wird das Leukoindigo vom Luftsauerstoff wieder zum Indigo oxidiert. Das Gleiche passiert an der Oberfläche der Küpe, wenn sie einige Zeit an der Luft steht.

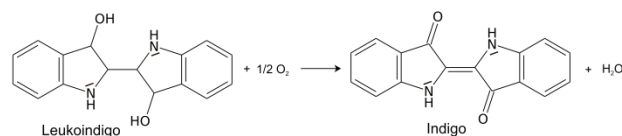


Abb. 5: Oxidation des Leukoindigo an der Luft

Die grünlich gelbe Farbe der Küpe ergibt sich als Mischfarbe von geringen Mengen Indigo in der Küpe und der gelben Farbe des Natriumdithionit in wässriger Lösung.

Die Verunreinigung durch noch vorhandenes Indolon spielt keine Rolle, da es in der Küpe vollständig zu Indigo reagiert, weil dieses durch die Reaktion zu Leukoindigo kontinuierlich aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt wird.

### Reinigung und Entsorgung

Das Waschwasser enthält Ethanol, daher muss es in den Behälter für organische Lösemittelabfälle gegeben werden.

Die Reste der Küpe können in den Behälter für anorganische Lösemittelabfälle gegeben werden.