

Chemie 13

Chemie für das erhöhte
Anforderungsniveau

Gymnasium Bayern

C.C.BUCHNER

Chemie Bayern – Sek II

Herausgegeben von Ernst Hollweck und Thomas Weingand

Chemie 13

Chemie für das erhöhte Anforderungsniveau (eA)

Bearbeitet von Nadine Boele, Dominik Diekemper, Tobias Fröhlich, Simon Haselbauer, Alina Hermann, Ernst Hollweck, Simon Kleefeldt, Bernhard Lieske, Tina Müller, Jean Marc Orth, Lena Pfeifer, Kerstin Reichenberger, Harald Steinhöfer, Timo Wachter, Sebastian Weidenthaler, Thomas Weingand, Philipp Weyer und Anna-Lena Wieland unter Verwendung von Beiträgen der Autorinnen und Autoren folgender Werke:

- | | |
|--------------------------|--------------------------|
| - ISBN 978-3-661-06011-8 | - ISBN 978-3-661-06002-6 |
| - ISBN 978-3-661-06022-4 | - ISBN 978-3-661-06015-6 |
| - ISBN 978-3-661-06041-5 | - ISBN 978-3-661-06042-2 |

Zu diesem Lehrwerk ist erhältlich:

- Digitales Schulbuch **click & study**, Einzellizenz, WEB-Bestell-Nr. 060431
- Digitales Lehrermaterial **click & teach**, Einzellizenz, WEB-Bestell-Nr. 060461

Weitere Lizenzformen (Einzellizenz flex, Kollegiumslizenz) und Materialien unter www.ccbuchner.de.

Die enthaltenen Links verweisen auf digitale Inhalte, die der Verlag bei verlagsseitigen Angeboten in eigener Verantwortung zur Verfügung stellt. Links auf Angebote Dritter wurden nach den gleichen Qualitätskriterien wie die verlagsseitigen Angebote ausgewählt und bei Erstellung des Lernmittels sorgfältig geprüft. Für spätere Änderungen der verknüpften Inhalte kann keine Verantwortung übernommen werden.

Dieses Lehrwerk folgt den aktuellen Regelungen für Rechtschreibung und Zeichensetzung. Ausnahmen bilden Texte, bei denen künstlerische, philologische oder lizenzrechtliche Gründe einer Änderung entgegenstehen. Teile des Lehrwerks wurden mithilfe gängiger Large Language Models erstellt oder bearbeitet. Sämtliche Inhalte wurden anschließend redaktionell geprüft, überarbeitet und verantwortet. Weitere Informationen finden Sie auf www.ccbuchner.de/ki-leitlinie.

An keiner Stelle im Schülerbuch dürfen Eintragungen vorgenommen werden.

Haftungshinweis: Die Versuchsvorschriften in diesem Buch wurden sorgfältig, auf praktischen Erfahrungen beruhend, entwickelt. Da Fehler aber nie ganz ausgeschlossen werden können, übernehmen der Verlag und die Autorinnen und Autoren keine Haftung für Folgen, die auf beschriebene Versuche zurückzuführen sind. Mitteilungen über eventuelle Fehler und Vorschläge zur Verbesserung werden dankbar angenommen.

1. Auflage, 1. Druck 2025

Alle Drucke dieser Auflage sind, weil untereinander unverändert, nebeneinander benutzbar.

© 2025 C.C. Buchner Verlag, Bamberg

Das Werk und seine Teile sind urheberrechtlich geschützt. Jede Nutzung in anderen als den gesetzlich zugelassenen Fällen bedarf der vorherigen schriftlichen Einwilligung des Verlags. Hinweis zu §§ 60 a, 60 b UrhG: Weder das Werk noch seine Teile dürfen ohne eine solche Einwilligung eingescannt und/oder in ein Netzwerk eingestellt werden. Dies gilt auch für Intranets von Schulen und sonstigen Bildungseinrichtungen. Fotomechanische, digitale oder andere Wiedergabeverfahren sowie jede öffentliche Vorführung, Sendung oder sonstige gewerbliche Nutzung oder deren Duldung sowie Vervielfältigung (z. B. Kopie, Download oder Streaming), Verleih und Vermietung nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlags.

Nutzungsvorbehalt: Die Nutzung für Text und Data Mining (§ 44 b UrhG) ist vorbehalten, insbesondere für die (Weiter-)Entwicklung und das Training jeglicher KI-Systeme. Dies betrifft nicht Text und Data Mining für Zwecke der wissenschaftlichen Forschung (§ 60 d UrhG).

produktsicherheit@ccbuchner.de

Redaktion: Thomas Juli

Layout und Umschlag: Petra Michel, Amberg

Satz: mgo360 GmbH & Co. KG, Bamberg

Illustrationen: Stefan Dangel, München; Helmut Holtermann, Dannenberg;

Stelzner Illustration & Grafikdesign, Frankfurt; Angelika Kramer, Stuttgart

www.ccbuchner.de

ISBN 978-3-661-06043-9



1 Grundlagen für die 13. Jahrgangsstufe 12

Alles im Blick: Grundlagen für die 13. Jahrgangsstufe	12
FACHMETHODE: Sicher arbeiten im Chemielabor	23
ERKENNTNISGEWINNUNGSKOMPETENZ:	
Den naturwissenschaftlichen Erkenntnisweg gehen	24
KOMMUNIKATIONSKOMPETENZ: Mit einer Gefahrenstoffdatenbank umgehen	25

2 Farbigkeit 26

■ Startklar?	28
2.1 Emission und Absorption von Licht	30
2.1.1 Versuche und Material	30
2.1.2 Licht und Farbe	32
2.1.3 Farbstoffe und Spektren	3
2.1.4 EXKURS: Messen mit einem Fotometer	36
2.1.5 EXKURS: Das menschliche Auge und der Farbsinn	37
2.1.6 MEDIENKOMPETENZ: Künstliche Intelligenz sinnvoll einsetzen	38
2.2 Farbstoffe in Alltagsprodukten	40
2.2.1 Versuche und Material	40
2.2.2 Natürliche Farbstoffe im Alltag	42
2.2.3 BEWERTUNGSKOMPETENZ:	
Den Einsatz von Lebensmittelfarbstoffen (Azofarbstoffe) bewerten	43
2.2.4 eA Gesundheitsgefahr durch Farbstoffe?	1
2.2.5 eA Geschichte der Farbstoff-Chemie?	2
2.3 eA Molekülbau und Farbigkeit	3
2.3.1 Versuche und Material	3
2.3.2 Strukturmerkmale von Farbstoff-Molekülen	5
2.3.3 FACHMETHODE: Absorptionsspektren auswerten	7
2.4 eA Ausgewählte Farbstoffklassen	9
2.4.1 Versuche und Material	9
2.4.2 Farbstoffe und Pigmente	11
2.4.3 EXKURS: Verwendung von Luminol in der Kriminaistiker	12
2.4.4 Azofarbstoffe	13
EXKURS: Eigenschaften und Verwendung von Azofarbstoffen	14

2.4.5	Triphenylmethanfarbstoffe	15
2.5	eA Indikatorfarbstoffe	17
2.5.1	Versuche und Material	17
2.5.2	Struktur-Eigenschafts-Konzept bei Säure-Base-Indikatoren	19
2.5.3	Redox-Indikatoren	21
2.6	eA Wechselwirkungen zwischen Farbstoff- und Faser-Molekülen	23
2.6.1	Versuche und Material	23
2.6.2	Farbstoffe als Textilfarbstoffe	25
2.6.3	Küpfenfärbung mit Indigo	27
■	Alles im Blick	44
■	Zum Üben und Weiterdenken	46
■	Ziel erreicht?	48
■	Abi-Training: Naturfarbstoffe	50

3	Säure-Base-Gleichgewichte	52
■	Startklar?	54
3.1	Säure-Base-Konzept nach BRØNSTED	56
3.1.1	Versuche und Material	56
3.1.2	Säure-Base-Konzept nach BRØNSTED	5
3.2	Autoprotolyse, pH-Wert und pOH-Wert	60
3.2.1	Versuche und Material	6
3.2.2	Autoprotolyse des Wassers, pH-Wert und pOH-Wert	62
3.3	Stärke von Säuren und Basen	6
3.3.1	Versuche und Material	64
3.3.2	Säure- und Basenstärke	6
3.3.3	Berechnung von pH-Werten	68
	FACHMETHODE:	
	pH-Wert mit Näherung für starke Säuren und Basen berechnen	68
	FACHMETHODE:	
	pH-Wert mit Näherung für schwache Säuren und Basen berechnen	69
3.3.4	Besonderheiten korrespondierender Säure-Base-Paare	70
3.3.5	EXKURS: Protolyse von Salzen	71



3.4 Säure- und Basenstärke organischer Verbindungen	72
3.4.1 Versuche und Material	7
3.4.2 Stärke von organischen Säuren und Basen	74
3.4.3 eA Arbeitsblatt: Phenol und Anilin – Benzolderivate mit besonderen Eigenschaften	29
3.5 Säure-Base-Titrationen	7
3.5.1 Versuche und Material	76
3.5.2 Prinzip der Säure-Base-Titration	78
3.5.3 FACHMETHODE: Eine Titrationskurve auswerten	80
3.5.4 ERKENNTNISGEWINNUNGSKOMPETENZ: Messwerte einer Titration digital erfassen	82
3.5.5 FACHMETHODE: Einen geeigneten Indikator für eine Titration auswählen	83
3.6 Puffersysteme	84
3.6.1 Versuche und Material	8
3.6.2 Wirkungsweise eines Puffersystems	86
FACHMETHODE: pH-Wert einer Pufferlösung berechnen	8
3.6.3 KOMMUNIKATIONSKOMPETENZ: In Medien recherchieren und Quellen beurteilen	88
3.6.4 eA Pufferwirkung in biologischen und technischen Systemen	31
■ Alles im Blick	90
■ Zum Üben und Weiterdenken	92
■ Ziel erreicht?	94
■ Abi-Training: Da wird die Milch doch sauer ...	96



4 Natürliche und synthetische Makromoleküle	98
■ Startklar?	100
4.1 Von Aminocarbonsäuren zu Proteinen	102
4.1.1 Versuche und Material	102
4.1.2 Aminocarbonsäuren	104
4.1.3 Die Peptidbindung	106
4.1.4 FACHMETHODE: Nachweisreaktionen für Peptide	107
4.1.5 EXKURS: Systematische Benennung von einfachen 2-Aminocarbonsäuren	108
eA Arbeitsblatt: Enantiomere und die FISCHER-Projektion	33

4.1.6	ERKENNTNISGEWINNUNGSKOMPETENZ: Elektrophoresen auswerten	10
	eA Arbeitsblatt: Auftrennung verschiedener Stoffe mittels Elektrophorese	35
4.2	Eigenschaften und Verwendung von Proteinen	110
4.2.1	Versuche und Material	110
4.2.2	Einfach bis komplex – die Proteinstrukturen	11
4.2.3	Denaturierung durch Umwelteinflüsse	114
4.2.3.1	eA Strukturen und Eigenschaften von Proteinen	37
4.2.4	Biologische Bedeutung von Proteinen	116
4.2.5	EXKURS: Modelle für Eiweißstrukturen	117
4.2.6	BEWERTUNGSKOMPETENZ: Die Verwendung von verschiedenen Proteinquellen bewerten	118
4.3	Enzyme	120
4.3.1	Versuche und Material	120
4.3.2	Eigenschaften und Wirkmechanismus von Enzymen	122
4.4	Molekularer Bau und Eigenschaften von Kunststoffen	124
4.4.1	Versuche und Material	12
4.4.2	Eigenschaften von Kunststoffen	126
4.4.3	Klassifizierung von Kunststoffen	128
	eA Arbeitsblatt: Einsatzgebiete von Thermoplasten, Duroplasten und Elastomeren	39
4.5	Synthese von Polymeren	130
4.5.1	Versuche und Material	13
4.5.2	Radikalische Polymerisation	132
4.5.3	Polykondensation	134
4.5.4	Multifunktionelle Monomere	136
4.5.5	eA Polyaddition	41
4.5.5.1	eA Versuche und Material	41
4.5.5.2	eA Die Polyaddition und ihre Produkte	43
4.6	Moderne Werkstoffe und Nanotechnologie	138
4.6.1	Versuche und Material	138
4.6.2	Polymere als moderne Werkstoffe in Alltag und Technik	140
4.6.3	Kunststoffe und Silikone in der Nanotechnologie	142
4.6.4	eA Nanostrukturen und Oberflächeneigenschaften	45

4.6.5	eA Einsatzmöglichkeiten elektrisch leitfähiger Kunststoffe	46
	eA Arbeitsblatt: Funktionsprinzip von OLEDs	47
4.7	Verwertung und Recycling von Kunststoffabfällen	144
4.7.1	Versuche und Material	144
4.7.2	Verwertung und Recycling von Kunststoffen	146
4.7.3	Vermeidung von Kunststoffabfällen	148
4.7.4	EXKURS: Mikroplastik	149
4.8	Fossile und nachwachsende Rohstoffe für die Kunststoffherstellung	150
4.8.1	Versuche und Material	150
4.8.2	Fossile und nachwachsende Rohstoffe im Vergleich	152
	■ Alles im Blick	154
	■ Zum Üben und Weiterdenken	156
	■ Ziel erreicht?	158
	■ Abi-Training: Von der Schildlaus zum Werkstoff	160



5	Chemie und Nachhaltigkeit	162
	■ Startklar?	164
5.1	Grundprinzipien der Fotosynthese	166
5.1.1	Versuche und Material	166
	EXKURS: Dem Sauerstoff auf der Spur	167
5.1.2	Der zweigeteilte Prozess der Fotosynthese	168
5.2	Elektrochemische und fotokatalytische Spaltung von Wasser-Molekülen	170
5.2.1	Versuche und Material	170
5.2.2	Elektrochemische und fotokatalytische Spaltung von Wasser-Molekülen	172
5.2.3	Ökologische und ökonomische Betrachtung	174
5.2.4	eA GRÄTZEL-Zelle	49
5.2.5	eA Flüssige organische Wasserstoffträger (LOHCs)	51
5.3	Korrosion und Korrosionsschutz	176
5.3.1	Versuche und Material	176
5.3.2	Die Korrosion	178

5.3.3	Schutz vor Korrosion	180
5.3.4	eA Arbeitsblatt: Korrosionsschutz durch Anlegen einer Gleichspannung	53
5.3.5	eA Kathodischer Korrosionsschutz, GALVANisieren und Eloxieren	54
5.4	eA Elektrolyse	55
5.4.1	Versuche und Material	55
5.4.2	Die Elektrolyse	57
5.4.3	Die FARADAY-Gesetze und ihre Bedeutung	59
5.4.4	Technische Anwendungen der Elektrolyse	61
5.5	eA Moderne Technologien zur Energiebereitstellung	63
5.5.1	Versuche und Material	63
5.5.2	Donator-Akzeptor-Prinzip und Energie-Konzept	65
5.6	eA Wertstoffkreisläufe von Kunststoffen und Metallen	67
■	Alles im Blick	182
■	Zum Üben und Weiterdenken	184
■	Ziel erreicht?	186
■	Abi-Training: Nachhaltige Energieversorgung	188

Anhang

190

Lösungen zu „Startklar?“ und „Ziel erreicht?“	190
GHS – Das international gültige System zur Kennzeichnung von Gefahrstoffen	208
Entsorgung von Gefahrstoffabfällen	209
H-Sätze, P-Sätze	210
Chemikalienliste zu den Versuchen	213
Glossar	219
Stichwortverzeichnis	229
Bildnachweis	231
Chemische Berufe	232
Umgang mit Operatoren	

INFO

Im Buch finden Sie **QR-Codes** und **Mediencodes**, die zu Videos, chemischen Programmen, Arbeitsblättern u. ä. führen.

Die QR-Codes können Sie direkt mit Ihrem Smartphone einscannen. Alternativ können Sie den jeweils darunter stehenden Mediencode auf www.ccbuchner.de/medien eingeben.



06043-001

2.2.4 Gesundheitsgefahr durch Farbstoffe?

Von der Ausgangslage ...

In Zeitungen und Onlineportalen überschlagen sich von Zeit zu Zeit die Überschriften, die behaupten, dass von Farbstoffen extreme gesundheitliche Gefahren ausgehen (B1).

Hier folgt eine Abbildung zu verschiedenen Zeitschriften-Artikeln

B1 Überschriften von Zeitungsartikeln

Geschilderte Gefahren sind dabei immer wieder ein erhöhtes Krebsrisiko, allergische Hautreaktionen oder eine nicht näher definierte Giftigkeit. Neben der Gesundheitsgefahr spielt die Umweltverträglichkeit von freigesetzten Chemikalien oft eine Rolle. Über die Aufbereitung von Betriebswasser landen einige Stoffe zumindest in Spuren wieder im Trinkwasser der Bevölkerung.

... über die Recherche ...

Betrachtet man die Meldungen aus wissenschaftlicher Sicht, so ergibt sich ein durchwachsendes Bild. Einige Artikel decken auf, dass sich manche Unternehmen nicht an gesetzliche Vorgaben in der Produktion halten und erreichen so öffentlichen Druck, um Missstände zu beheben. Einzelne Artikel veranlassen Behörden zu weiteren Untersuchungen, um mit gut gestalteten Studien dem Verdacht auf eine Gesundheitsgefahr nachzugehen. Andere Artikel wiederum berücksichtigen ein wichtiges Grundprinzip der Beurteilung der Gefährlichkeit von Stoffen nicht: den Expositionsweg. Dabei wird unter Verweis auf eine neu erschienene Studie der Krebsverdacht einer Chemikalie durch das Einatmen von Stäuben mit der Beimischung in einer viskosen Flüssigkeit gleichgesetzt. Das Paradebeispiel hierbei ist der Stoff Titandioxid. Als Staub steht Titandioxid im Verdacht, Krebs auslösen zu können. Dafür muss der Stoff jedoch über die Atemluft aufgenommen werden sowie hohe und andauernde Exposition erfolgen. Die Verwendung als Weißpigment in Wandfarbe birgt die Gefahr einer solchen Exposition nicht. Daher ist der Einsatz dort unbedenklich. Bei der Herstellung der Farbe müssen jedoch entsprechende Sicherheitsvorkehrungen zum Schutz der Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter getroffen werden.

INFO

Der **Expositionsweg** gibt an, auf welchem Weg ein Stoff aufgenommen wird. Die betrachteten Möglichkeiten reichen von Kontakt an der Haut über die orale Aufnahme (z. B. mit Nahrung) und das Einatmen von Partikeln in verschiedener Größe bis zur intravenösen Gabe. Häufig sind Stoffe nicht über jeden Expositionsweg als Gefahr für die Gesundheit einzustufen.

... bis zum Urteil.

Das Urteil über einen neu geschilderten Sachverhalt wird von verschiedenen Positionen aus gefällt: Behörden greifen auf Bundesebene oder EU-Ebene durch und verbieten den Einsatz bei zu großer Gefahr. Alternativ setzen sie Grenzwerte, um das Risiko zu minimieren. Der Markt fällt das Urteil in wirtschaftlicher Perspektive: Lässt sich der Ruf eines Produkts auch durch Werbung nicht mehr retten, so ist von einem Einbruch der Verkaufszahlen auszugehen. Hersteller stellen das Produkt ein oder verändern es so, dass keine negative Berichterstattung mehr erfolgt.

Jede und jeder Einzelne kann Meldungen kritisch hinterfragen und die geschilderte Gefahr selbst beurteilen. Es kommt immer wieder vor, dass eine gesundheitliche Schädigung durch angesprochene Stoffe möglich ist. Oft jedoch über einen Expositionsweg, der im Alltag der meisten Menschen keine Rolle spielt.

Beim Umgang mit Chemikalien ist immer Besonnenheit gefragt, so auch bei Farbstoffen. Durch mediale Aufmerksamkeit kann auf Gefahren hingewiesen werden. Dadurch werden manche Hersteller dazu angespornt, ihre Produkte anzupassen. Am wichtigsten ist dennoch die eigene, kritische Einschätzung mithilfe notwendiger, verlässlicher Informationen.

AUFGABEN

- A1** Beurteilen Sie den unterschiedlichen Farbstoffeinsatz bei der Färbung von Süßigkeiten in Deutschland und Amerika in Bezug auf schokoladenummantelte Nüsse mit gefärbtem Zuckerüberzug.
- A2** Erarbeiten Sie geeignete Suchbegriffe für eine Internetrecherche, um wissenschaftlich belastbare Informationen über die Gefahren von Farbstoffen zu finden.

2.2.5 Geschichte der Farbstoff-Chemie

Der erste Farbstoff – Mauvein

Das Ziel des 18-jährigen Briten WILLIAM HENRY PERKIN war die Synthese des Arzneistoffes Chinin ausgehend vom Anilin. Stattdessen entdeckte er im Jahr 1856 das violette Mauvein (B2) als ersten synthetischen Farbstoff und legt so den Grundstein für die Farbstoffindustrie.

Hier folgt ein Bild aus einer Farbstoffsammlung zum Farbstoff Mauvein

B2 Blick in die historische Farbstoffsammlung der TU Dresden – Eintrag zu Mauvein

Farbstoffindustrie im Aufbau

Durch die Industrialisierung ab der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts wächst die Menge an zu färbenden Stoffen schneller an, als die Produktion von Naturfarbstoffen liefern kann. Ein Bedarf an synthetischen Farbstoffen war damit gegeben. Grundlage für die Farbstoffindustrie sind die Erkenntnisse von FRIEDLIEB FERDINAND RUNGE, der um 1833 den Steinkohlenteer untersucht, ein bis dahin wenig nützliches Nebenprodukt der Verkokung von Steinkohle.

Im Laufe weniger Jahre entstanden in Deutschland sprunghaft wachsende Firmen, die heutzutage noch teils von globaler Bedeutung sind. Neben den Teerfarbstoffen zur Textilfärbung produzierten diese Firmen unter anderem auch Düngemittel, Pflanzenschutzmittel und Herbizide. Die damit mögliche Produktionssteigerung in der Landwirtschaft schuf eine Grundlage für Wohlstand. Die zivile Anwendung der Produkte war jedoch nicht der einzige Aspekt: Auch die massenhafte Herstellung von Sprengstoff oder Chlorgas war damit möglich. Insbesondere Chlorgas wurde im Ersten Weltkrieg als chemische Waffe eingesetzt.

Schattenseiten der Geschichte

Im Jahr 1925 wurde aus den sechs größten deutschen Firmen die I.G. Farbenindustrie AG (Interessen-Gemeinschaft) mit dem Ziel gegründet, gemeinsam gegen internationale Konkurrenz weiterhin in marktführender Position zu bleiben. Während der Zeit des Nationalsozialismus wuchs das Unternehmen durch Aneignungen in den besetzten Ländern weiter und setzte Häftlinge aus Konzentrationslagern zum Aufbau der Fabrik I.G. Auschwitz ein. Einige Mitarbeiter der Führungsriege wurden später in den Nürnberger Prozessen verurteilt. Die I.G. Farben wurde nach Kriegsende zerschlagen und wieder in die ursprünglichen Firmen aufgespalten. Die Konzerne wuchsen auch in dieser Phase stetig weiter.

Jüngere Entwicklung

Im Jahr 2023 betrug der Gesamtumsatz der chemisch-pharmazeutischen Industrie in Deutschland 225,5 Milliarden Euro. Etwa ein Viertel davon ist den Petrochemikalien zuzuordnen. Die Umsetzung von Erdöl und Erdgas zu mitunter kurzlebigen Produkten, deren Entsorgung massive Umweltauswirkungen hat, wird aktuell zunehmend kritisch hinterfragt. Die Unternehmen reagieren mit einer weiteren Diversifizierung ihres Angebots, um die Umsatzrückgänge in einem Bereich möglichst mit Steigerungen in anderen Bereichen aufzufangen.

Die Geschichte der chemischen Industrie ist eng mit der Entdeckung synthetischer Farbstoffe verknüpft. Ohne die chemische Industrie wäre der aktuelle Wohlstand nicht zu halten, sie birgt jedoch nach wie vor große Gefahren für die Umwelt.

AUFGABEN

- A1** Beurteilen Sie die Relevanz der Farbstoffherstellung für den Gesamtumsatz der chemischen Industrie. Recherchieren Sie dafür aktuelle Statistiken, zum Beispiel über den Verband der chemischen Industrie.
- A2** Recherchieren Sie die Menge der jährlichen Produktion und des Verbrauchs an Farben und Lacken in Deutschland und erarbeiten Sie Gründe für den Verlauf der Produktionsmenge.



2.3 Molekülbau und Farbigkeit eA

Warum sind Karotten orange, Tomaten rot und Blätter im Herbst gelb? Die Farben vieler natürlicher Stoffe entstehen durch die Wechselwirkung von Molekülen mit Licht. Doch wie muss ein Molekül aufgebaut sein, damit der Stoff farbig erscheint?

2.3.1 Versuche und Material

V Tomatensaft und Bromwasser

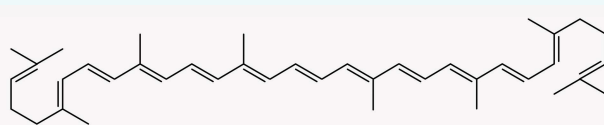


Warum zeigt Tomatensaft seine charakteristische rote Farbe? Und was passiert, wenn man das reaktive Bromwasser hinzufügt? Was kann über den Molekülbau von Farbstoff-Molekülen geschlussfolgert werden?

LV1 Ein Standzylinder wird mit ca. 100 mL Tomatensaft befüllt. Anschließend wird der Tomatensaft mit ca. 15 mL Bromwasser überschichtet. Im oberen Bereich des Zylinders wird vorsichtig mit einem Glasstab umgerührt und dann der Zylinder mit einer Glasplatte abgedeckt.

AUSWERTUNG

a) Die rote Farbe des Tomatensafts entsteht durch das Lycopin-Molekül (**B1**). In **LV1** reagiert Brom mit Lycopin in einer ähnlichen Reaktion wie mit Ethen. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Bromierung von Ethen und erklären Sie anschließend, wie sich die Struktur des Lycopin-Moleküls aus **B1** durch die Reaktion mit Brom verändert.



Lycopin

B1 Valenzstrichformel des Lycopin-Moleküls

- b) Beschreiben Sie die schrittweisen Farbveränderungen des Tomatensafts in **LV1**. Ordnen Sie den beobachteten Farben die entsprechenden Wellenlängen des absorbierten Lichts zu und beschreiben Sie wie die Wellenlänge im Laufe der Reaktion verändert wird.
Hinweis: Die blaugrüne Farbe, die auf eine Nebenreaktion zurückzuführen ist, soll nicht berücksichtigt werden.
- c) Stellen Sie eine Hypothese auf, wie die Molekülstruktur eines Stoffes seine Farbigkeit beeinflusst.

ENTSORGUNG: Abreagieren mit Natriumthiosulfat, danach A

M Molekülbau von Farbstoffen

Die Molekülstruktur von Farbstoffen spielt eine entscheidende Rolle bei ihrer Fähigkeit, Licht zu absorbieren und somit Farben zu erzeugen. Diese Strukturen bestimmen, wie die Elektronen im Molekül auf Lichtquellen reagieren und welche Wellenlängen des Lichts absorbiert oder reflektiert werden. Doch welche Bestandteile eines Moleküls sorgen dafür, dass der Stoff farbig erscheint?

M2 In **B2** sind die Wellenlängen des absorbierten Lichts von verschiedenen Polyenen und Cyaninen abgebildet. Polyene sind organische Verbindungen aus Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atomen mit mindestens zwei C=C-Doppelbindungen. Hier werden nur konjugierte Polyene betrachtet. Cyanine zeichnen sich durch mindestens eine quartäre und eine tertiäre Amino-Gruppe aus, die durch Polyen-Brücken verbunden sind.

AUSWERTUNG

- Formulieren Sie mithilfe von **B2** einen Zusammenhang zwischen der Molekülstruktur und der Wellenlänge des absorbierten Lichts.
- Der Farbeindruck eines Stoffs entspricht der Komplementärfarbe des absorbierten Lichts (→ Kap. 2.1.2). Geben Sie den Farbeindruck für alle farbigen Stoffe aus **B2** an.

Anzahl Doppelbindungen n	Wellenlänge λ des absorbierten Lichts in nm	
	Polyen	Cyanin
2	225	420 violett
3	257	519 grün
4	300	620 rot
6	344	848
8	386	
10	430 violett	
12	460 blau	
14	485 blaugrün	

B2 Zusammenhang zwischen der Anzahl an C=C-Doppelbindungen und absorbierte Farbe bei Polyenen und Cyaninen

- Vergleichen Sie Polyene und Cyanine mit jeweils der gleichen Anzahl an C=C-Doppelbindungen. Beschreiben Sie den Einfluss der Substituenten in den Cyanin-Molekülen auf die Wellenlänge des absorbierten Lichts. Begründen Sie den Zusammenhang mithilfe von mesomeren Grenzformeln.

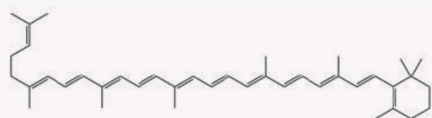
M Absorptionsspektren und Molekülstruktur

Ein Absorptionsspektrum zeigt, wie ein Molekül Licht bei verschiedenen Wellenlängen absorbiert (→ Kap. 2.1.3). Mithilfe der Molekülstruktur kann die Absorption in der Regel gut erklärt werden.

M3 **B4** zeigt die Absorptionsspektren von Lycopin (**B1**) und β -Carotin (**B3**).

AUSWERTUNG

- Geben Sie die Absorptionsmaxima der beiden Stoffe im sichtbaren Bereich des



B3 Valenzstrichformel des β -Carotin-Moleküls

Lichts aus **B4** an. Leiten Sie daraus den Farbeindruck der beiden Stoffe ab.

- Begründen Sie die Unterschiede der Absorptionsmaxima aus **a)** mithilfe der Molekülstrukturen (**B1**, **B3**).

Hier folgt eine Abbildung der Absorptionsspektren von Lycopin und β -Carotin

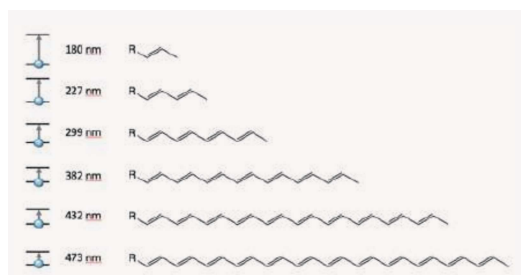
B4 Absorptionsspektren von Lycopin und β -Carotin

2.3.2 Strukturmerkmale von Farbstoff-Molekülen

Lichtabsorption verschiedener Polyene

Trifft Licht auf ein Molekül, wird Energie absorbiert. Dabei wird ein Elektron aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) angehoben. Die dafür benötigte Energie wird durch die Lichtabsorption bereitgestellt (→ Kap. 2.1.3). Je länger die Wellenlänge des absorbierten Lichtstrahls ist, desto geringer ist der entsprechende Energiegehalt. Ist der Abstand zwischen HOMO und LUMO also klein, wird wenig Energie für den Übergang benötigt und das absorbierte Licht hat eine große Wellenlänge. Ist der Abstand groß, wird mehr Energie benötigt und das absorbierte Licht hat eine kürzere Wellenlänge.

Der Abstand und damit die benötigte Energie für den Übergang wird immer kleiner, je mehr konjugierte Doppelbindungen ein Polyen-Molekül hat (**B1**). Entsprechend ist die Wellenlänge des absorbierten Lichts umso länger, je mehr konjugierte Doppelbindungen das Molekül hat. Erst ab zehn konjugierten Doppelbindungen wird Licht im sichtbaren Bereich absorbiert. Das absorbierte Licht ist violett, somit erscheint der Stoff in der Komplementärfarbe Gelb (→ Kap. 2.1.3, **B5**).

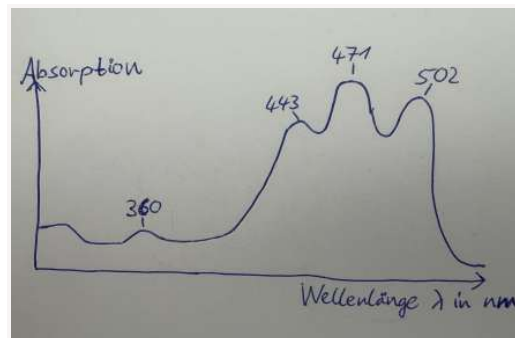


B1 Verschiedene Polyene und deren Abstand zwischen HOMO und LUMO

Mit steigender Anzahl an konjugierten Doppelbindungen wird die Lichtabsorption weiter in den sichtbaren Bereich des Lichts verschoben (**M2**). Folglich müssen Farbstoff-Moleküle ein ausgedehntes System an konjugierten C=C-Doppelbindungen haben. Solche Systeme nennt man **Chromophore**. Die π -Elektronen eines Chromophors sind delokalisiert, daher ist der Abstand zwischen HOMO und LUMO gering. Aus diesem Grund ist Licht mit einer Wellenlänge im sichtbaren Spektrum für die Anregung der Elektronen energiereich genug. So erscheinen die Stoffe für das menschliche Auge farbig. Als Faustregel gilt, dass je größer die Anzahl der konjugierten Doppelbindungen ist, desto geringer ist die Energielücke zwischen den Energiestufen und desto größer die Wellenlänge des absorbierten Lichts (**M2**).

Farbigkeit von Lycopin

Lycopin ist ein Farbstoff, der Tomaten ihre charakteristisch rote Farbe verleiht. Betrachtet man das Absorptionsspektrum von Lycopin (**B2**), findet man ein Absorptionsmaximum im grünen Bereich des sichtbaren Lichts bei 502 nm (**M3**). So erscheint der Tomatensaft rot. Bringt man Lycopin mit Brom zu Reaktion, werden die Doppelbindungen in einer Additionsreaktion zerstört (**LV1**). Das konjugierte C=C-Doppelbindungssystem wird also kleiner, sodass der Abstand zwischen HOMO und LUMO steigt. Es muss also energiereicheres Licht einer kleineren Wellenlänge absorbiert werden, um Elektronen anzuregen. Dadurch erscheint der Stoff nach der Reaktion orange, gelb oder sogar farblos (**LV1**).

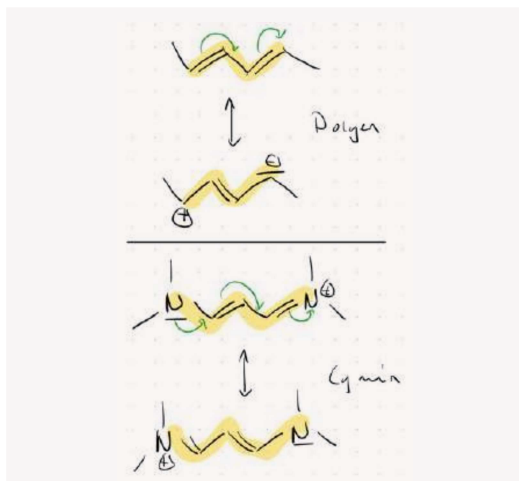


B2 Absorptionsspektrum von Lycopin

Einfluss des Donator-Akzeptor-Prinzips

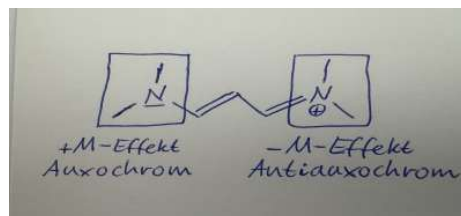
Ein Polyen mit zwei Doppelbindungen absorbiert Licht außerhalb des sichtbaren Bereichs und erscheint farblos (**B1**, **M2**). Ein Cyanin mit zwei Doppelbindungen absorbiert hingegen Licht mit der Wellenlänge 420 nm, also im sichtbaren Bereich des Lichts. Dieses Cyanin erscheint gelb (**M2**). Wie kann der Stoff farbig erscheinen, obwohl das Molekül nur zwei konjugierte Doppelbindungen hat?

Das Chromophor des Cyanin-Moleküls wird im Vergleich zu dem des Polyen-Moleküls durch Elektronendonatoren und Elektronenakzeptoren erweitert (**B3**). Diese nehmen auch an der Mesomerie teil und erweitern das delokalisierte Elektronensystem. Die beiden mesomeren Grenzstrukturen des Cyanin-Moleküls gleichen sich. Auch die Bindungslängen zwischen den Atomen sind fast identisch. Dies ist bei Polyen-Molekülen weniger stark ausgeprägt. Während die Amino-Gruppe $-NR_2$ mit ihrem freien Elektronenpaar als Donator-Gruppe an der Mesomerie beteiligt ist, wirkt die $HC=N^+R_2$ -Gruppe als



B3 Mesomere Grenzformeln eines Polyen- (oben) und eines Cyanin-Moleküls (unten). Das Chromophor ist jeweils gelb dargestellt.

Akzeptor-Gruppe. Die Donator-Gruppe mit dem freien Elektronenpaar hat einen +M-Effekt und wird **Auxochrom** genannt. Die Akzeptor-Gruppe hat aufgrund eines Elektronenmangels einen -M-Effekt, man nennt sie **Antiauxochrom** (B4).



B4 Auxochrome und antiauxochrome Gruppen

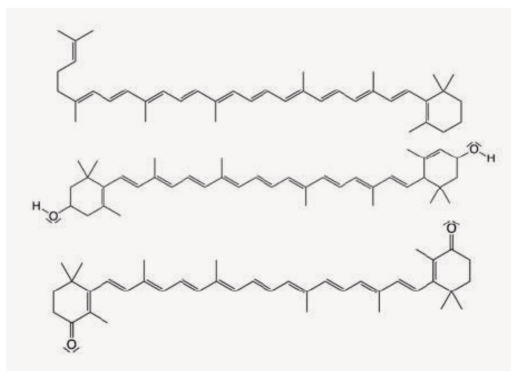
Durch die Erweiterung des Chromophors wird Licht aus dem langwelligeren Bereich absorbiert. Es ergibt sich eine farbvertiefende Wirkung, die auch **bathochromer Effekt** genannt wird. Durch die Kombination von auxochromen und antiauxochromen Gruppen ergibt sich ein besonders starker bathochromer Effekt.

Farbstoff-Moleküle enthalten Chromophore mit einem delokalisierten Elektronensystem. Je größer das Chromophor ist, umso weniger Energie ist zur Anregung von Elektronen nötig und umso länger ist die Wellenlänge des absorbierten Lichts.

Durch Auxochrome (+M-Effekt) und Antiauxochrome (-M-Effekt) kann das delokalisierte System von Chromophoren erweitert werden, wodurch Licht aus dem langwelligeren Bereich absorbiert wird und eine farbvertiefende Wirkung (bathochromer Effekt) entsteht.

AUFGABEN

- A1** β -Carotin absorbiert blaues Licht. Geben Sie den Farbeindruck von β -Carotin an. Bestimmen Sie die Länge des Chromophors, also die Anzahl der konjugierten Doppelbindungen, bei β -Carotin und Lutein (B5) und treffen Sie eine Vorhersage über die absorbierte Farbe des Luteins im Vergleich zu β -Carotin.
- A2** Ordnen Sie den folgenden Gruppen die Begriffe Auxochrom und Antiauxochrom zu: Hydroxy, Carboxy, Amino, Keto, Aldehyd, Methoxy, Nitro.
- A3** Bestimmen Sie die Länge des Chromophors des Canthaxanthin-Moleküls (B5). Treffen Sie eine Vorhersage über die Farbe des absorbierten Lichts im Vergleich zu β -Carotin.
- A4** Stellen Sie alle mesomeren Grenzformeln der folgenden Verbindungen auf und begründen Sie die Farbe der Stoffe: Benzol (farblos), Nitrobenzol (gelb), 4-Nitroanilin (orange).



B5 β -Carotin-Molekül (oben), Lutein-Molekül (Mitte) und Canthaxanthin-Molekül (unten)

2.3.3 Absorptionsspektren auswerten

Der Farbeindruck eines Stoffs entsteht durch die Absorption bestimmter Lichtwellenlängen. Jeder Farbstoff hat sein eigenes, charakteristisches **Absorptionsspektrum** – eine Art „Fingerabdruck“, der uns verrät, welche Wellenlängen des Lichts der Farbstoff absorbiert und welche er reflektiert. Sie werden mithilfe eines Fotometers (→ Kap. 2.1.4) bestimmt und sind ein wichtiges analytisches Werkzeug, um die Wechselwirkung von Molekülen mit Licht zu untersuchen. Sie ermöglichen die Bestimmung charakteristischer **Absorptionsmaxima**, die Rückschlüsse auf die elektronische Struktur eines Moleküls zulassen. In der Chemie werden sie genutzt, um Farbstoffe zu identifizieren oder Strukturänderungen zu analysieren. Auch in der Materialwissenschaft, der Pharmazie und der Umweltanalytik spielen Absorptionsmessungen eine zentrale Rolle, etwa bei der Entwicklung neuer Farbstoffe, der Qualitätskontrolle oder der Detektion von Schadstoffen in Wasser und Luft.

Aufbau eines Absorptionsspektrums

In einem Absorptionsspektrum wird die logarithmische Größe der Extinktion E gegen die Wellenlänge λ aufgetragen. Die Extinktion quantifiziert die Lichtabsorption einer Substanz. Sie gibt an, wie stark die Intensität des Lichts beim Durchgang durch eine Probe abnimmt. In den meisten analytischen Anwendungen, besonders bei der Untersuchung von Lösungen, kann man Extinktion und Absorption praktisch gleichsetzen. Aus diesem Grund wird in der Fachsprache häufig der Begriff „Absorption“ verwendet, auch wenn streng genommen die Extinktion gemessen wird. Das Absorptionsspektrum von Fuchsin (**B1**) zeigt ein Extinktionsmaximum (λ_{max}) bei ca. 540 nm. Ist die Konzentration höher, wird insgesamt mehr Licht absorbiert, weshalb das Maximum bei höheren Extinktionswerten liegt. Die Wellenlänge des Maximums ändert sich durch die Konzentrationsänderung allerdings nicht.

Hier folgt eine Abbildung zum Absorptionsspektrum von Fuchsin bei verschiedenen Konzentrationen

B1 Absorptionsspektrum von Fuchsin mit verschiedenen Konzentrationen

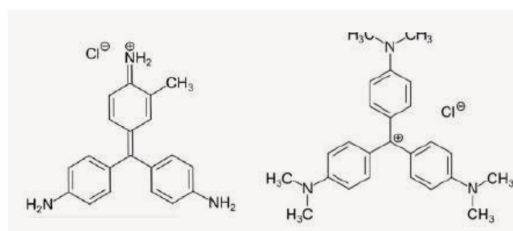
Triphenylmethanfarbstoffe

Das Extinktionsmaximum lässt einen Rückschluss auf den Farbeindruck einer Substanz zu. Der Farbeindruck entspricht der Komplementärfarbe, des absorbierten Lichts (→ Kap. 2.1.3). Bei Fuchsin wird um das Extinktionsmaximum bei ca. 540 nm hauptsächlich grünes Licht absorbiert, es erscheint also purpur. Kristallviolett hat das Extinktionsmaximum bei ca. 590 nm (**B2**) im gelben Bereich und erscheint damit blau.

Hier folgt eine Abbildung zum Absorptionsspektrum von Kristallviolett

B2 Absorptionsspektrum von Kristallviolett

Die Analyse von Absorptionsspektren lässt einen Rückschluss auf die elektronische Struktur von Molekülen zu. Da das Absorptionsmaximum von Fuchsin im kurzwelligen Bereich liegt, ist mehr Energie zur Anregung von Elektronen nötig. Das delokalisierte Elektronensystem der Fuchsin-Moleküle ist also kleiner als das der Kristallviolett-Moleküle. Das kann durch die Moleküle der beiden Stoffe bestätigt werden (**B3**). Die Moleküle sind sehr ähnlich aufgebaut und unterscheiden sich nur durch die Substituenten an den Kohlenwasserstoff-Ringen. Ohne diese wäre der Stoff farblos. Das Fuchsin-Molekül hat insgesamt drei Amino-Gruppen mit einem +M-Effekt, wodurch das Extinktionsmaximum in den langwelligeren, sichtbaren Bereich verschoben wird. Das Kristallviolett-Molekül hat stattdessen drei Dimethylamino-Gruppen. Durch den +I-Effekt der Methyl-Gruppen wird der +M-Effekt der Dimethylamino-

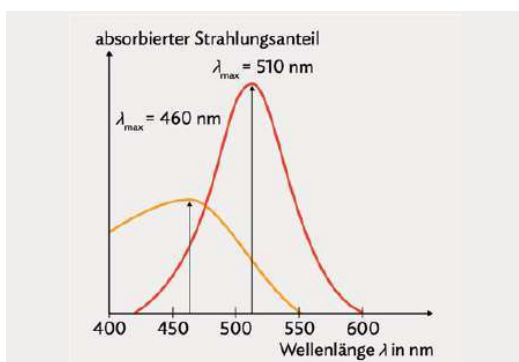


B3 Moleküle von Fuchsin (links) und Kristallviolett (rechts)

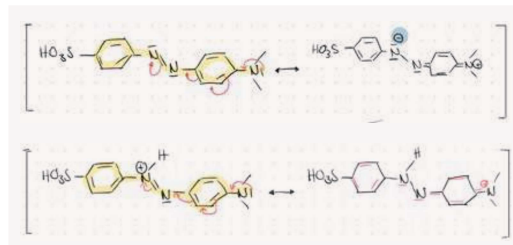
Gruppe im Vergleich zur Amino-Gruppe verstärkt, weshalb das Extinktionsmaximum noch weiter in den langwelligen Bereich verschoben wird.

Methylorange – ein pH-Indikator

Für den Azofarbstoff **Methylorange** gibt es zwei verschiedene Absorptionsspektren (**B4**). Bei einem liegt das Extinktionsmaximum bei 460 nm, also im blauen Bereich. Der Farbeindruck ist in diesem Fall gelborange. Das andere Spektrum zeigt ein Extinktionsmaximum im grünen Bereich bei 510 nm. Der Farbeindruck ist rot. Die Farben unterscheiden sich je nach pH-Wert, da Methylorange ein Säure-Base-Indikator ist (→ Kap. 3.5).



B4 Absorptionsspektren von Methylorange bei verschiedenen pH-Werten

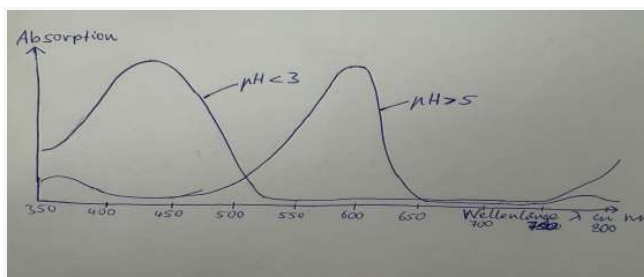


B5 Methylorange-Molekül – deprotonierte Form (oben) und protonierte Form (unten) mit mesomeren Grenzstrukturen

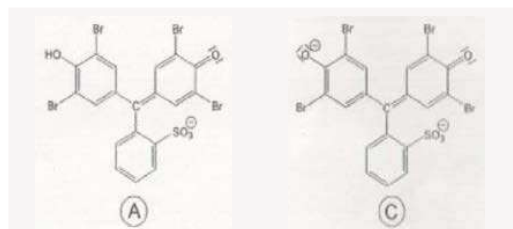
Vergleicht man die Moleküle der protonierten und deprotonierten Form von Methylorange (**B5**) stellt man fest, dass die Länge des Chromophors identisch ist. Dennoch unterscheiden sich die Extinktionsmaxima. Um das zu erklären, müssen die beiden mesomeren Grenzstrukturen betrachtet werden. In der deprotonierten Form entstehen durch das Formulieren der Grenzstruktur Formalladungen – es liegt also eine Ladungstrennung vor. Bei der protonierten Form wird die Formalladung an eine andere Stelle im Molekül verschoben – man spricht von einer **Ladungsverteilung**. Aus energetischer Sicht ist es ungünstig, wenn Ladungen entstehen. Wenn eine Ladung hingegen auf einen größeren Bereich verteilt werden kann, ist das energetisch günstiger. Das Extinktionsmaximum wird also bei der deprotonierten Form in den energieärmeren, langwelligeren Bereich verschoben. Die rote Kurve aus **B4** gehört also zur protonierten Form und damit zum sauren Milieu. Methylorange ist also im sauren rot und im basischen gelborange.

AUFGABEN

- A1** Erklären Sie, wie man die Absorptionsspektren von Lösungen mit ihrer Konzentration in Zusammenhang bringen kann.
- A2** Die Extinktionsmaxima von Bromphenolblau werden mithilfe eines Fotometers bestimmt. **B6** zeigt die Absorptionsspektren bei unterschiedlichen pH-Werten.
- Leiten Sie die Farben des Indikators bei (1) und (2) aus dem Absorptionsspektrum ab.
 - Ordnen Sie die Moleküle aus **B7** den beiden Kurven aus **B6** begründet zu. Beschreiben Sie ausgehend davon, welche Farbänderung sich ergibt, wenn der pH-Wert sinkt.



B6 Absorptionsspektrum von Bromphenolblau bei verschiedenen pH-Werten



B7 Bromphenolblau-Molekül bei verschiedenen pH-Werten



eA

2.4.1 Versuche und Material

$$\text{HQS} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}=\text{N} - \text{C}_{10}\text{H}_7^{\oplus}$$

B1 Valenzstrichformel des Azofarbstoff-Moleküls Orange II

ENTSORGUNG: G3



V Synthese eines Triphenylmethanfarbstoffes



Fluorescein ist ein gelbgrün fluoreszierender Leuchtstoff und gehört zu den Triphenylmethanfarbstoffen. Da sein Natriumsalz auch in sehr hoher Verdünnung mit Wasser



B2 „Tracing“ in einem See

im Sonnenlicht sichtbar und biologisch unbedenklich ist, wird er u. a. zum Sichtbarmachen von unterirdischen Wasserläufen und Wasserbewegungen verwendet (B2). Wann leuchtet dieser Stoff und wie kann man ihn im Labor herstellen?

V3 Mischen Sie in einem Reagenzglas je eine Spatelspitze Phthalsäureanhydrid und Resorcin (1,3-Dihydroxybenzol). Lassen Sie Ihre Lehrkraft einige Tropfen konz. schwefelsaure Lösung hinzugeben. Erhitzen Sie das Reaktionsgemisch kurz über

kleiner Brennerflamme, bis eine Schmelze vorliegt. Lösen Sie die Schmelze nach dem Abkühlen in ca. 30 mL destilliertem Wasser. Verdunkeln Sie anschließend den Raum und bestrahlen Sie das Reaktionsprodukt kurz mit einer UV-LED-Lampe.

AUSWERTUNG

- Notieren Sie Ihre Beobachtungen zu V3.
- Sehen Sie sich die Reaktionsgleichung zum Experiment in V3 unter QR 06043-084 an und benennen Sie den Reaktionstyp dieser Synthese. Erklären Sie die Rolle der schwefelsauren Lösung in V3.
- Recherchieren Sie das in V3 beobachtete Phänomen.
- Recherchieren Sie mögliche Verwendungszwecke für den synthetisierten Stoff Fluorescein.



ENTSORGUNG: G3

M Absorptionsverhalten verschiedener Farbstoff-Moleküle

Die Moleküle oder Ionen von Farbstoffen können die Lichtwellen aus dem sichtbaren Bereich des Lichtspektrums absorbieren und die Farbstoffe erscheinen farbig. Wird diese Eigenschaft von der Struktur der Teilchen bestimmt?

M4 Durch ein Spektralfotometer kann über das gesamte Spektrum des sichtbaren Lichtes das Absorptionsverhalten eines Farbstoffes bei verschiedenen Wellenlängen gemessen werden. Auf diese Weise kann für den Stoff eine charakteristische Absorptionskurve erstellt werden (B3).

Hier folgt eine Abbildung mit den Absorptionsspektren verschiedener Farbstoffe

B3 Absorptionskurven verschiedener Farbstoffe

Name	Valenzstrichformel
Methylenblau	
Methylorange	
4-Nitrophenolat	
Thymolblau	

B4 Valenzstrichformeln der Ionen verschiedener Farbstoffe

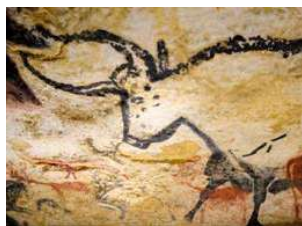
AUSWERTUNG

- Ordnen Sie die vier Farbstoffe aus B4 begründet den Absorptionskurven in B3 zu.
- Geben Sie jeweils die Absorptionsmaxima der vier Stoffe aus B4 an und leiten Sie deren Farbe ab.

2.4.2 Farbstoffe und Pigmente

Farbgebende Stoffe werden zusammenfassend als Farbmittel bezeichnet. Bei der Verwendung eines Farbmittels ist immer ein Lösemittel notwendig. Man unterscheidet dabei zwischen den im verwendeten Lösemittel unlöslichen **Pigmenten** und den löslichen **Farbstoffen**.

Die Höhlenmalereien von Lascaux in Frankreich (**B1**) zeugen davon, dass bereits vor ca. 20.000 Jahren natürlich vorkommende anorganische Pigmente wie Ocker, Brauneisen oder Kreide als Farbstoffe verwendet



B1 Höhlenmalerei in Lascaux

wurden. In Pharaonengräbern konnte man organische Farbstoffe wie Krapp, Safran und Purpur nachweisen. Die natürlichen Farbstoffe waren sehr kostbar und nur für wenige erschwinglich. Mitte des 19. Jahrhunderts setzte die industrielle Synthese von Farbstoffen ein. Heute sind sie aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken.

Erdfarben – die Pigmente der Urgeschichte

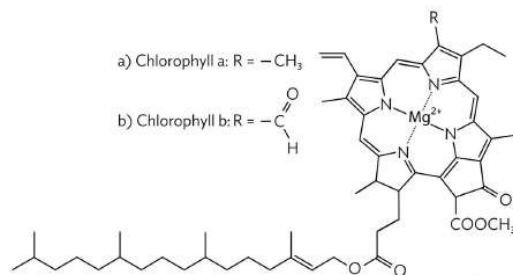
Pigmente sind farbgebende Substanzen, die im Anwendungsmedium praktisch unlöslich sind und dort als Feststoff-Teilchen vorliegen. Die zahlreichen Höhlenmalereien (**B1**) und Fresken (vgl. Bild auf S. 9) auf den unterschiedlichen Kontinenten zeigen, dass Menschen seit Jahrtausenden durch das Zerreiben von farbigen Mineralien sogenannte Erdfarben gewonnen haben. Anorganische Pigmente wie Ocker, einem Gemisch aus verschiedenen Eisenoxiden, oder Kreide (Calciumcarbonat) wurden dabei mit Wasser oder Fetten vermischt. Anschließend wurde das Gemisch auf die zu bemalenden Wandflächen aufgetragen.

Pigmente sind industriell wichtige Substanzen, die sehr vielseitig und vielfältig beispielsweise in Öl- oder Dispersionsfarben sowie Lacken verwendet werden. Sie finden in den unterschiedlichsten Branchen auch zum Einfärben von Textilien, Kunststoffen und Kosmetika Einsatz.

Chlorophyll – ein wichtiger Farbstoff in der Natur

Farbstoffe haben nicht nur im Alltag eine große Bedeutung, sondern auch in der Natur. Die Häm-Gruppe im roten Blutfarbstoff (→ Kap. 4.2.5) oder der von Photosynthesebetreibenden (→ Kap. 5.1) Organismen gebildete Farbstoff Chlorophyll (**B2**) sind wichtige Beispiele für Komplexverbindungen in der Natur.

Chlorophyll a ist in den grünen Pflanzenorganen für die Absorption des Sonnenlichtes unverzichtbar, die Lichtaufnahme wird in vielen Pflanzen noch durch Chlorophyll b verbessert.



B2 Skelettformel des Moleküls des Pflanzenfarbstoffs Chlorophyll

Das chromophore System (→ Kap. 2.3.2) der beiden Chlorophyll-Varianten besteht aus dem vielgliedrigen Porphyrin-Ring. Nur aufgrund dieses ausgedehnten Systems an konjugierten C=C-Doppelbindungen ist Licht mit einer Wellenlänge im sichtbaren Spektrum für die Anregung der Elektronen energiereich genug. Die absorbierte Lichtenergie kann von den grünen Pflanzen zur Umwandlung in chemische Energie und den Aufbau von Stärke genutzt werden.

Farbgebende Stoffe werden zusammenfassend als Farbmittel bezeichnet. Man unterscheidet dabei zwischen den in einem Lösemittel unlöslichen Pigmenten und den löslichen Farbstoffen.

AUFGABEN

A1 Beschreiben Sie die Hauptunterschiede zwischen Farbstoffen und Pigmenten hinsichtlich ihrer Löslichkeit und Anwendung. Nennen Sie jeweils ein Beispiel für einen Farbstoff und ein Pigment sowie deren typische Verwendung.

A2 Recherchieren Sie den Einsatz von Farbstoffen und Pigmenten in der Lebensmittelindustrie. Erläutern Sie, dass es wichtig ist, zwischen den beiden zu unterscheiden, insbesondere in Bezug auf die Lebensmittelsicherheit und das Aussehen von Produkten.

2.4.3 Verwendung von Luminol in der Kriminalistik

222 Morde wurden in Deutschland im Jahr 2024 erfasst, hinzu kommen 508 Mordversuche. Man nimmt an, dass mindestens die Hälfte der tatsächlichen Fälle nicht als Mordfall erkannt wird. Wird ein Mord erst einmal angezeigt, hat der Mörder schlechte Karten: Die Aufklärungsrate liegt in Deutschland inzwischen deutlich über 90%, nicht zuletzt durch die Unterstützung der Kriminalpolizei durch die Forensik. Viele forensische Methoden basieren auf chemischen Verfahren – so auch das Aufspüren kaum mehr vorhandener Blutspuren mit Luminol (B1). Welche chemischen Reaktionen laufen hierbei ab?

An einem Tatort werden durch Forensikerinnen und Forensiker eine Vielzahl an unterschiedlichen forensischen und analytischen Methoden angewendet, von denen eine große Zahl auf chemischen Prozessen basiert.

Ein in der Kriminalistik zur Spurensuche häufig angewendetes Beispiel, ist die Detektion von Blutspuren durch die Chemikalie **Luminol**. Mit dieser Methode lassen sich selbst minimale Blutreste erkennen – auf sauber ge-

wischten Böden oder an Tatwaffen ebenso wie an gewaschener Wäsche. Bei der Flüssigkeit, mit der die Blutspuren für ihren Nachweis besprüht werden, handelt es sich um eine basische Lösung aus Luminol (3-Aminophthalhydrazid) und einem Oxidationsmittel, meist Wasserstoffperoxid H_2O_2 . In der Praxis wird diese Lösung für gewöhnlich erst kurz vor der Spurensuche aus den beiden unterschiedlichen Lösungen hergestellt: Festes Luminol wird in Natriumhydroxidlösung gelöst und zu einer verdünnten Wasserstoffperoxidlösung gegeben. Mit der hergestellten Lösung werden anschließend die zu untersuchenden Flächen am Tatort besprüht. Die beiden Edukte können hierbei miteinander in einer Redoxreaktion reagieren. Dabei werden Stickstoff-Moleküle freigesetzt und es entstehen 3-Aminophthalat-Anionen (B2). Die gebildeten Anionen liegen zunächst in einem angeregten Zustand vor und gehen unter Emission von Photonen in den Grundzustand über. Bei diesem zweiten Schritt wird Licht der Wellenlänge $\lambda = 425 \text{ nm}$ im blauen Wellenlängenbereich emittiert. Da die Ionen im angeregten Zustand durch eine chemische Reaktion gebildet werden, spricht man bei dem emittierten kalten Licht von **Chemolumineszenz**.

Die in B2 dargestellte Reaktion und damit auch das Beobachten von bläulicher Chemolumineszenz, findet dabei nur in Gegenwart von Eisen-Ionen als Katalysator ausreichend schnell statt. Da das Hämoglobin des Blutes Eisen-Ionen enthält, können diese katalytisch wirken. Es

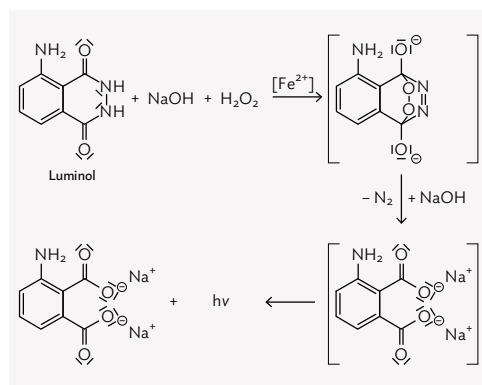


B1 Blutspuren am Tatort

reichen bereits sehr geringe Blutreste aus, um das blaue Leuchten (B1) beobachten zu können. Im Experiment lässt sich die Luminolreaktion alternativ auch durch Eisenverbindungen wie z.B. rotes Blutlaugensalz $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ katalysieren.

AUFGABEN

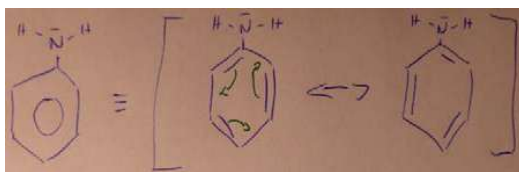
- A1** Erklären Sie, dass mit der Luminolreaktion auch minimale Blutreste nachgewiesen werden können, die sonst nicht sichtbar sind.
- A2** Sichtbare rote Farbspuren am Tatort können mit reinem Wasserstoffperoxid untersucht werden: Handelt es sich um Blut, lässt sich eine Schaumbildung beobachten. Ursächlich dafür ist ein im Blut befindliches Enzym, die sogenannte Katalase. Formulieren Sie eine Reaktionsgleichung, die die Schaumbildung erklärt.
- A3** Recherchieren Sie chemische Methoden, mit denen in der Kriminalistik Fingerabdrücke sichtbar gemacht werden können.
- A4** Für die Aufklärung von Vergiftungen und Drogenkonsum in den vorangegangenen Monaten werden häufig Haaranalysen durchgeführt. Recherchieren Sie zu diesem Verfahren.



B2 Chemische Reaktionen beim Nachweis von Blutspuren mit Luminol. Der Stern deutet an, dass das Molekül in einem angeregten Zustand vorliegt.

2.4.4 Azofarbstoffe

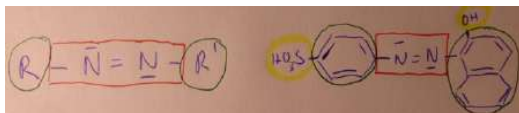
Die im Altertum verwendeten natürlichen Farbstoffe waren sehr kostbar und nur für wenige erschwinglich. Mitte des 19. Jahrhunderts setzte erstmals die industrielle Synthese von Farbstoffen ein. Die damals synthetisierten Farbstoffe wurden aus Steinkohlenteer hergestellt. Dabei handelt es sich um eine zähflüssige schwarze Masse, die als Nebenprodukt bei der Verkokung von Kohle anfällt. Es ist ein Gemisch aus tausenden verschiedenen organischen Verbindungen. Der Großteil davon gehört zu der Stoffklasse der Aromaten, darunter auch Anilin (B1). Anilin gehört zu den wichtigsten Ausgangsstoffen für Synthesen der verschiedensten Farbstoffe. Die historisch bedeutendste und auch heute noch zahlenmäßig größte Farbstoffklasse sind dabei die sogenannten **Azofarbstoffe** (franz. *azote*, Stickstoff).



B1 Anilin-Molekül: Valenzstrichformel und mesomere Grenzstrukturen

Das gemeinsame Strukturmerkmal

Alle Moleküle der Azofarbstoffe besitzen als gemeinsames Strukturmerkmal ein chromophores System (→ Kap. 2.3.2) aus mindestens einer **Azo-Gruppe** (B2), welche zwei **aromatische Reste** miteinander verknüpft. Die beiden **aromatischen Systeme** (R und R' in B2) können identisch oder verschieden sein. Wichtig ist jedoch, dass ein ausgedehntes System konjugierter Doppelbindungen entsteht, in dem delokalisierte Elektronen vorliegen. Die Vielfalt der Azofarbstoffe ergibt sich aus den verschiedenen **Substituenten** an den **aromatischen Systemen** und deren unterschiedlichen Einfluss auf die Farbigkeit (→ Kap. 2.3.2).



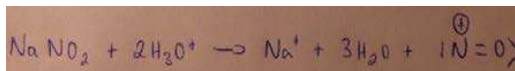
B2 Gemeinsames Strukturmerkmal der Moleküle der Azofarbstoffe: allgemein (links) und am Beispiel Orange II (rechts)

Synthese von Azofarbstoffen

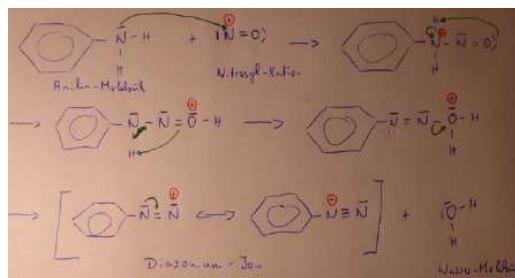
Trotz der Vielfalt der Azofarbstoffe erfolgt deren Herstellung immer nach dem gleichen Mechanismus. Edukte für die Synthese sind aromatische Amine R-NH₂, z. B.

Anilin. Der deutsche Chemiker PETER GRIES entdeckte 1857 mit der **Diazotierung** (B3) die Grundlage für die Synthese der Azofarbstoffe (V1):

Ein Natriumnitrit-Molekül setzt durch Zugabe der Oxonium-Ionen einer sauren Lösung unter Abspaltung von Wasser-Molekülen ein Nitrosyl-Kation NO⁺ frei:



Im ersten Syntheseschritt, der Diazotierung, reagieren die Moleküle eines aromatischenamins mit dem Nitrosyl-Kation. Dabei greift das nichtbindende Elektronen-paar der Amino-Gruppe am positiv geladenen Stickstoff-Atom des Nitrosyl-Kations an. Durch intramolekulare Protonenwanderungen und anschließender Abspaltung eines Moleküls Wasser entsteht als Zwischenprodukt das mesomeriestabilisierte Diazonium-Ion (B3).



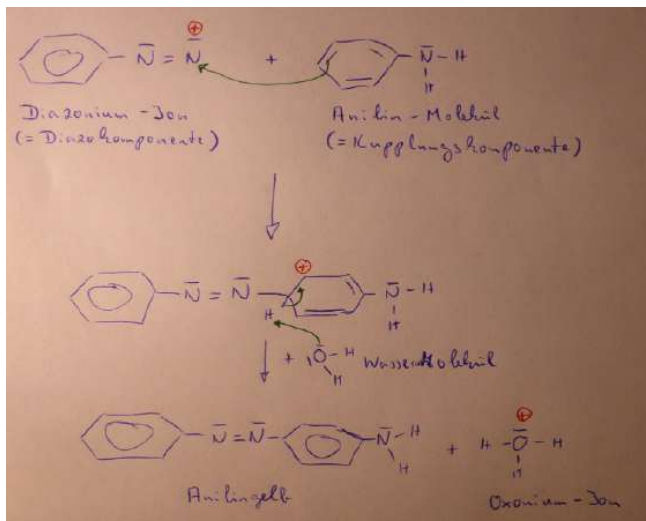
B3 1. Schritt der Synthese eines Azofarbstoffes: Mechanismus der Diazotierung

In einem zweiten Schritt erfolgt die sogenannte **Azokupplung** (B4). Dabei reagiert das Diazonium-Ion (**Diazokomponente**) nach dem Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution mit einer **Kupplungskomponente**, meist ein Derivat von Anilin oder Phenol. Bei der Synthese von z. B. Anilinelb lagert sich das Diazonium-Ion an den aromatischen Ring eines weiteren Anilin-Moleküls an. Als Zwischenprodukt entsteht ein mesomeriestabilisiertes Carbo-Kation, welches unter Abspaltung eines Protons zum Endprodukt, dem Azofarbstoff, reagiert (Video zum Mechanismus → QR 06043-085).

Das in diesem Beispiel dargestellte Produkt ist Anilinelb, einer der ersten synthetisierten Azofarbstoffe, der 1864 in den Handel gebracht wurde. Daneben sind auch Methylorange und Methylrot bekannte Azofarbstoffe. Diese werden z. B. häufig als Indikatorfarbstoffe eingesetzt (→ Kap. 2.5).



06043-085



B4 2. Schritt der Synthese eines Azofarbstoffes: Mechanismus der Azokupplung

Das Chromophor der Azofarbstoff-Moleküle ist gekennzeichnet durch zwei aromatische Systeme, die über eine Azo-Gruppe verknüpft sind. Aufgrund des ausgedehnten Systems delocalisierter Elektronen kann Licht aus dem sichtbaren Bereich des Spektrums absorbiert werden.

Azofarbstoffe werden in zwei Schritten hergestellt:

1. Schritt: Diazotierung eines aromatischen Amin-Moleküls mit einem Nitrosyl-Kation zu einem Diazonium-Ion.
2. Schritt: Azokupplung des Diazonium-Ions (Diazokomponente) mit einer Kupplungskomponente.

E Eigenschaften und Verwendung von Azofarbstoffen

Azofarbstoffe sind farbintensiv, lichtecht und farb-stabil. Sie werden zur Färbung von Textilien, Leder, Papier, Holz, Fetten, Ölen sowie in Stiften und anderen Malfarben verwendet. Manche Azofarbstoffe sind auch als Lebensmittelzusatzstoffe zugelassen: So wird das gelbe Tartrazin (E 102) in Pudding, Likören und Schmelzkäse verwendet. Azorubin (E 122), Cochenillerot A (E 124) und Allurarot AC (E 129) sind in Süßigkeiten, Götterspeise und Limonaden zu finden. Neben den Azofarbstoffen, die in Wasser oder organischen Lösemitteln löslich sind, existieren auch unlösliche **Azopigmente**. Diese werden beispielsweise in Druckfarben, Tonern und Lacken eingesetzt. Gelangen Azofarbstoffe durch Hautkontakt oder durch Lebensmittel in den menschlichen Körper, können sie in der Haut, im Darm oder in der Leber durch das Enzym **Azoreduktase** gespalten werden. Dabei werden die Edukte der ursprünglichen Synthese freigesetzt. Viele der aromatischen Amine, die bei der Spaltung im Körper freigesetzt werden, sind krebserregend und

teilweise auch akut toxisch. Anilin etwa wirkt als Blutgift: Es oxidiert den roten Blutfarbstoff Hämoglobin, wodurch der Sauerstofftransport im Körper verhindert wird. Eine solche Vergiftung wird sichtbar durch eine Blaufärbung der Haut und kann zum Tod führen. In der EU sind Azofarbstoffe, bei deren Spaltung krebserregende aromatische Amine entstehen, verboten. Auch allergische Hautreaktionen können durch Azofarbstoffe ausgelöst werden. Seit Juli 2010 müssen Lebensmittel mit Azofarbstoffen laut EU-Verordnung zudem mit dem Warnhinweis „Kann Aktivität und Aufmerksamkeit bei Kindern beeinträchtigen“ gekennzeichnet werden. Viel stärker als Konsumenten sind Beschäftigte in der Färberei- sowie in der Textilindustrie den Gesundheitsrisiken durch Azofarbstoffe ausgesetzt. Das Risiko hängt dabei stark von den jeweiligen Arbeitsbedingungen ab. Da ein Großteil der Kleidung in Niedriglohnländern hergestellt wird, sind Arbeits- und Umweltschutz dort oft kaum reglementiert und überwacht.

AUFGABEN

- A1** Geben Sie für die Azofarbstoffe unter  QR 06043-086 jeweils die Diazokomponente und die Kupplungskomponente an und benennen Sie diese.

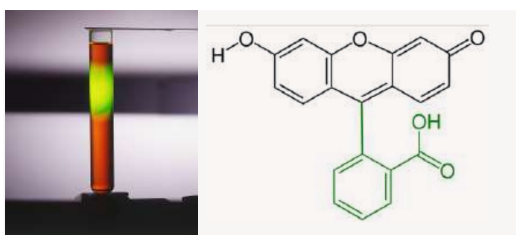


06043-086

- A2** Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus für die Herstellung von Orange II aus V1.

2.4.5 Triphenylmethanfarbstoffe

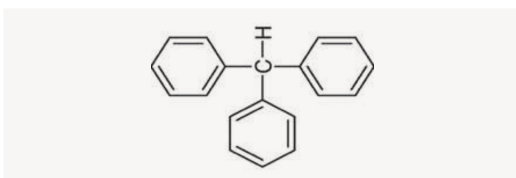
Eine weitere große Gruppe der synthetischen Farbstoffe sind die **Triphenylmethanfarbstoffe**. Nahezu alle dieser Farbstoffe werden als Indikatoren eingesetzt, darunter z. B. auch die bekannten und in der Schule häufig verwendeten Säure-Base-Indikatoren Phenolphthalein, Thymolphthalein, Thymolblau oder Bromkresolgrün (→ Kap. 2.5). Einige Vertreter wie z. B. das Fluorescein zeichnen sich durch ihr intensives Leuchten aus (**B6**).



B6 Fluorescein-Molekül: Valenzstrichformel der stabilen Carbonsäure-Form

Das gemeinsame Strukturmerkmal

Alle Vertreter der Triphenylmethanfarbstoffe leiten sich von Triphenylmethan ab (**B7**). Dieser Stoff ist jedoch farblos. Erst durch die Einführung von Auxochromen (→ Kap. 2.3.2), also elektronenliefernden Substituenten, an mindestens zwei der aromatischen Ringe bildet sich ein Chromophor aus, das Licht aus dem sichtbaren Bereich des Spektrums absorbiert.



B7 Valenzstrichformel des Triphenylmethan-Moleküls

Synthese durch eine Kondensationsreaktion

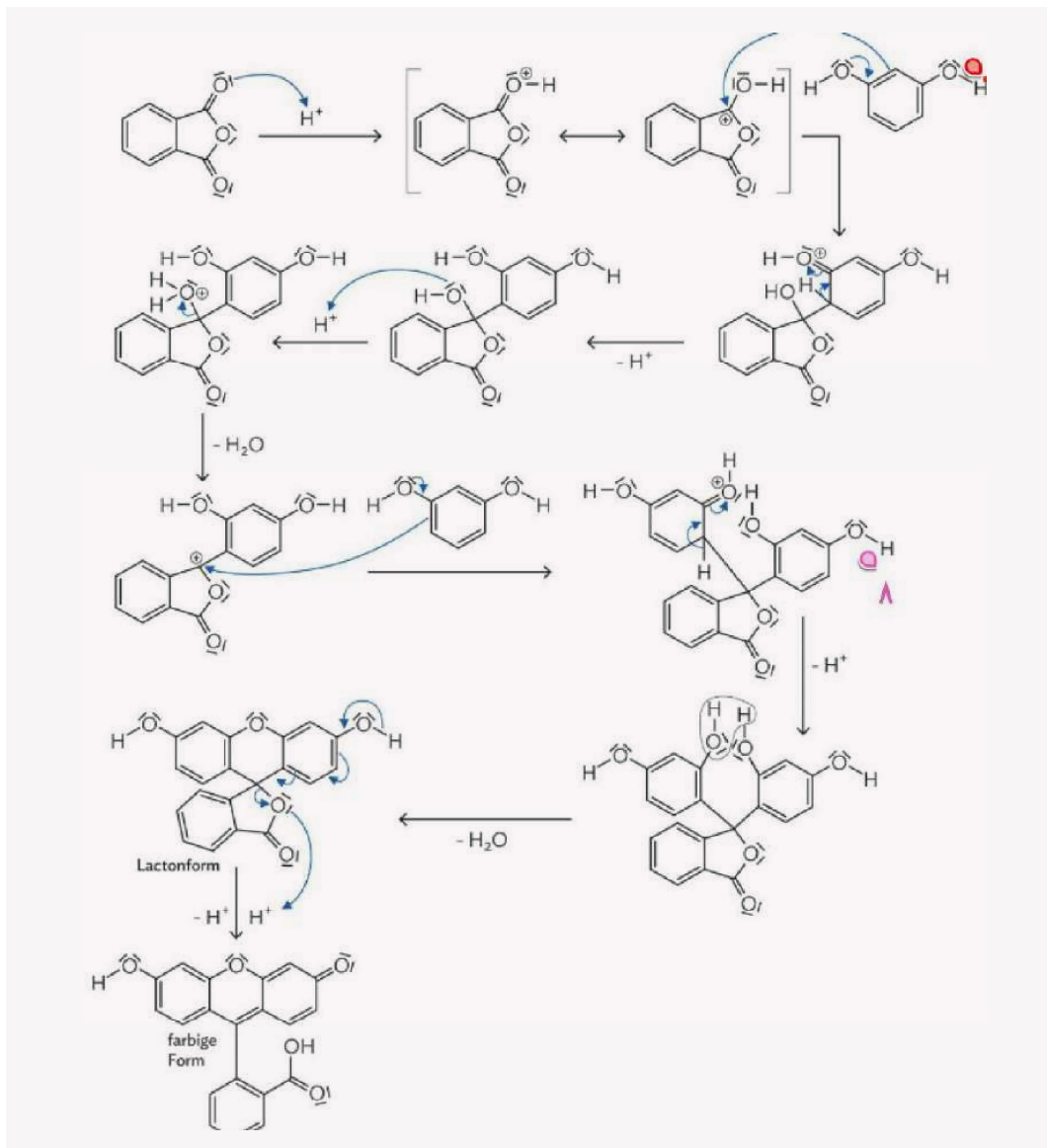
Viele Vertreter aus der Farbstoffklasse der Triphenylmethanfarbstoffe werden durch Kondensationsreaktionen (→ Kap. 4.1.3) hergestellt. Bei der Synthese von Fluorescein in **V3** werden bei der Reaktion von zwei Molekülen Resorcin und einem Molekül Phthalsäureanhydrid zwei Moleküle Wasser abgespalten (**B8**). Dabei wird das

Phthalsäureanhydrid-Molekül im ersten Schritt durch ein Schwefelsäure-Molekül protoniert. Für das protonierte Molekül können mehrere Grenzstrukturen formuliert werden, wobei auch ein Carbenium-Kation entsteht. Dieses setzt sich in einem elektrophilen Substitutionsschritt unter Abspaltung eines Protons an eines der beiden Resorcin-Moleküle. Durch anschließende erneute Protonierung einer Hydroxy-Gruppe, kann das so entstandene Wasser-Molekül nun abgespalten werden. Es bildet sich erneut ein Carbenium-Kation, das sich nun wiederum in einem weiteren elektrophilen Substitutionsschritt unter Abspaltung eines Protons an das zweite Resorcin-Molekül setzt. Abschließend kommt es zu einem „Ringschluss“ innerhalb des Moleküls durch Kondensation der beiden Resorcin-Ringe und zur Abspaltung eines weiteren Wasser-Moleküls. Es entsteht die instabilere, gelbe Lacton-Form, die sich in die stabilere, rötliche Carbonsäure-Form des Fluorescein-Moleküls umlagert.

Eigenschaften von Fluorescein

Fluorescein ist ein in Wasser nahezu unlöslicher Stoff, der bei Anregung mit UV-Licht intensiv grün leuchtet (**V3**). Durch Zugabe von Natriumhydroxidlösung kommt es zur zweifachen Deprotonierung des Fluorescein-Moleküls (siehe Markierung in **B8**) und es entsteht das wasserlösliche Natriumsalz des Fluoresceins. Dieser gelbe Feststoff wird auch als Uranin bezeichnet und ist ein bereits bei Tageslicht grün fluoreszierender Farbstoff. Das nach der Deprotonierung vorliegende Anion besitzt ein größeres delocalisiertes Elektronensystem und kann deshalb leichter angeregt werden. Somit reicht bereits die Energie von Lichtstrahlen aus dem langwelligeren, sichtbaren Bereich des Spektrums zur Anregung der Elektronen aus und kann absorbiert werden.

Triphenylmethanfarbstoffe leiten sich von Triphenylmethan ab. Durch auxochrome Gruppen entsteht ein ausgedehntes System delocalisierter Elektronen, wodurch Licht aus dem sichtbaren Bereich des Spektrums absorbiert werden kann. Triphenylmethanfarbstoffe werden durch Kondensationsreaktionen hergestellt.



B8 Synthese von Fluorescein und Umlagerung der Lacton- in die Carbonsäure-Form (Markierung: Abgabe als Proton)

AUFGABEN

- A1** Triphenylmethan ist farblos. Erklären Sie diesen Sachverhalt anhand von mesomeren Grenzstrukturen.
- A2** Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Protolysereaktion des Fluorescein-Moleküls zu Uranin. Begründen Sie anhand geeigneter meso-

merer Grenzstrukturen die Erweiterung des delokalisierten Elektronensystems.

- A3** Prüfen Sie die in **B4** auf S. 10 (**M4**) angegebenen Farbstoffe hinsichtlich ihrer Zugehörigkeit zur Farbstoffklasse der Triphenylmethanfarbstoffe.



2.5 Indikatorfarbstoffe eA

Schon in den einfachsten chemischen Experimenten kommen Indikatoren zur Unterscheidung von sauren und basischen Lösungen zum Einsatz. Ein Beispiel ist der Rotkohlsaft aus dem Blaukraut mit dem Farbstoff Cyanidin. Je nach pH-Wert der Lösung erscheint dieser Farbstoff in einer anderen Farbe. Wie kommt es dazu?

2.5.1 Versuche und Material

V Absorptionsspektrum von Bromthymolblau



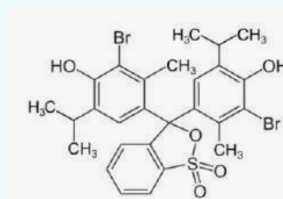
Sie verwenden Säure-Base-Indikatoren im Chemieunterricht seit einigen Jahren. Wie kommen diese Farbstoffe zu ihrer Farbe und wie funktioniert der Farbwechsel in Abhängigkeit vom sauren bzw. basischen Charakter der Lösung?

V1 Füllen Sie eine Küvette für das UV-VIS-Spektrometer mit salzsaurer Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) und eine weitere mit Natriumhydroxidlösung ($c = 0,1 \text{ mol/L}$). Geben Sie jeweils einen Tropfen Bromthymolblaulösung hinzu und vermessen Sie die Absorption im für Menschen sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Nutzen Sie als Nullprobe die reine salzsaurer Lösung bzw. die reine Natriumhydroxidlösung.

V2 Füllen Sie eine weitere Küvette mit exakt gleichen Mengen salzsaurer Lösung und Natriumhydroxidlösung. Geben Sie einen Tropfen Bromthymolblaulösung hinzu und nehmen Sie ein Absorptionsspektrum auf. Nutzen Sie als Nullprobe das Stoffgemisch aus salzsaurer Lösung und Natriumhydroxidlösung.

AUSWERTUNG

- Bestimmen Sie sowohl für **V1** als auch für **V2** die Wellenlängen der Absorptionsmaxima und erläutern Sie den daraus resultierenden Farbeindruck der Lösung.
- Ermitteln Sie ausgehend von der in **B1** gezeigten Valenzstrichformel des Bromthymolblau-Moleküls und Ihrem Wissen über basische Esterhydrolyse Vermutungen über den Farbwechsel in basischer Lösung.



B1 Valenzstrichformel des Bromthymolblau-Moleküls in saurer Lösung

ENTSORGUNG: R, G3

V Dünnschichtchromatografie eines Universalindikators



Universalindikatoren sind Gemische aus mehreren Indikatoren. Welche Indikatoren sind dies?

V3 Führen Sie eine Dünnschichtchromatografie (DC) eines Universalindikators mit den Lösungen der Vergleichssubstanzen Bromthymolblau, Methylrot, Thymolblau und Thymolphthalein jeweils mit einem sauren und einem basischen Laufmittel durch (**FM** → QR 06043-087). Stellen Sie als saures Laufmittel eine Lösung aus 10 mL salzsaurer Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) und 1 mL Ethanol her. Verwenden Sie für das basische Laufmittel Natriumhydroxidlösung ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) statt salzsaurer Lösung. Als stationäre Phase dient jeweils eine mit Cellulose beschichtete DC-Platte (**B2**).

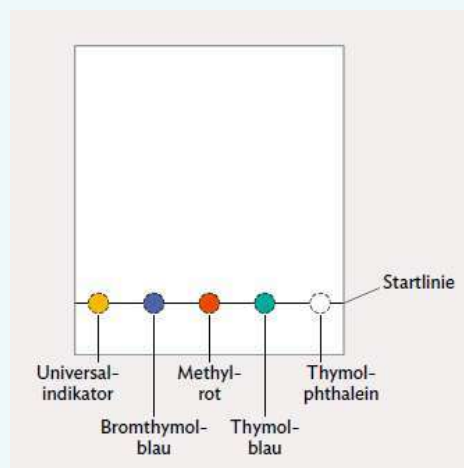


AUSWERTUNG

- Fotografieren oder zeichnen Sie die DC-Platte ab, nachdem Sie sie aus der DC-Kammer entnommen haben.
- Notieren Sie die Laufstrecken, d. h. die Entfernungen der Vergleichssubstanzen und die Entfernungen der Bestandteile des Indikatorgemischs von der Startlinie.

- Ermitteln Sie durch Vergleich der Laufstrecken die Bestandteile des Universalindikators.

ENTSORGUNG: R, G3



B2 Vorbereitung der DC-Platte

V Blue-Bottle-Versuch



Sind Indikatoren für Showversuche geeignet? Na klar! Sie machen bunt – oder nicht?

V4 Geben Sie 5 Tropfen einer einprozentigen Methylenblaulösung, 1 mL Natriumhydroxidlösung ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) und einen Spatel Glucose in ein Schraubdeckelglas. Stellen Sie dieses Glas verschlossen in ein Heizbad bei ca. 80°C . Entnehmen Sie das Glas nach deutlicher farblicher Veränderung. Schütteln Sie das Glas kräftig und warten Sie ab. Wiederholen Sie diesen Vorgang mehrfach.

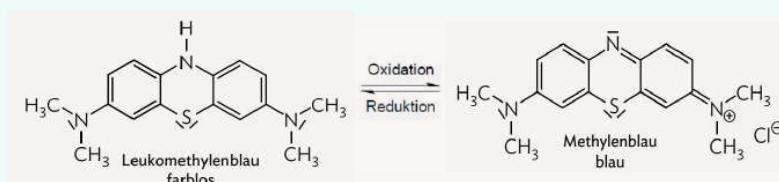
AUSWERTUNG

- Stellen Sie mithilfe der Valenzstrichformeln in **B3** die vollständig ausgeglichene Redoxreaktionsgleichung inklusive Teilgleichungen für die im heißen Wasserbad ablaufende Reaktion auf. *Hinweis:* Glucose reagiert zu Gluconat.

fende Reaktion auf. *Hinweis:* Glucose reagiert zu Gluconat.

- Untersuchen Sie die beiden Formen des Methylenblau-Moleküls auf die Größe des delokalisierten Elektronensystems.
- Schätzen Sie anhand Ihrer Beobachtungen bei der Versuchsdurchführung ab, in welchem Wellenlängenbereich die oxidierte und in welchem die reduzierte Form des Methylenblau-Moleküls Licht absorbieren.
- Vergleichen Sie Ihre Ergebnisse mit Literaturwerten.

ENTSORGUNG: R, G3



B3 Valenzstrichformeln der Moleküle von Leukomethylenblau (links) und Methylenblau (rechts)

2.5.2 Struktur-Eigenschafts-Konzept bei Säure-Base-Indikatoren

Die Farbigkeit von Phenolphthalein ...

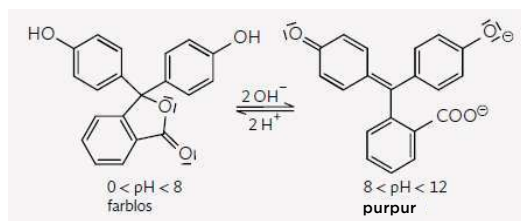
Phenolphthalein erscheint in sauren und neutralen Lösungen farblos, in basischen Lösungen purpurfarben. Neben diesen oft bekannten Abstufungen ist jedoch zu beachten, dass eine farblose, mit Phenolphthalein versetzte Lösung, nicht immer sauer sein muss – sie kann auch, ab einem pH-Wert von über 12, sehr stark basisch sein. Als Vertreter der Farbstoffklasse der **Triphenylmethanfarbstoffe** baut das Molekül auf einem Kohlenstoff-Atom auf, das von drei Kohlenwasserstoff-Sechsringen mit jeweils drei konjugierten Doppelbindungen umgeben ist (**B1**). Die Vielfalt dieser Farbstoffklasse ergibt sich durch unterschiedliche Substituenten an verschiedenen Positionen der Kohlenwasserstoff-Sechsringe (→ Kap. 2.4.5).

... als Auswirkung einer Säure-Base-Reaktion

Die Möglichkeit des Einsatzes dieses Stoffes als **Säure-Base-Indikator** ergibt sich durch die Struktur der Farbstoff-Moleküle. Liegt das Molekül in saurer Lösung vor, so hat das zentrale Kohlenstoff-Atom vier Bindungspartner: Neben den drei Kohlenwasserstoff-Sechsringen bindet ein Sauerstoff-Atom einer Carboxy-Gruppe an das Kohlenstoff-Atom – das Phenolphthalein liegt als Lactonform vor (**B1 links**). Dabei ist die Delokalisation der Elektronen jeweils auf die einzelnen Kohlenwasserstoff-Sechsringe beschränkt. Das zentrale Kohlenstoff-Atom kann durch eine sp^3 -Hybridisierung beschrieben werden. Die Indikatorlösung ist farblos.

Durch Zugabe von Hydroxid-Ionen spalten sich Protonen der beiden Hydroxy-Gruppen ab. Dadurch öffnet sich der Lacton-Ring. In dieser Dianion-Form ist die Delokalisation nun über das zentrale Kohlenstoff-Atom möglich und erstreckt sich über das gesamte Molekül (**B1 rechts**). Das zentrale Kohlenstoff-Atom kann als sp^2 -hybridisiert beschrieben werden. Die Indikatorlösung färbt sich purpur.

Die Änderung des pH-Wertes führt also dazu, dass die



B1 Phenolphthalein-Moleküle in der Lacton-Form (links) und als Dianion (rechts)

Indikator-Moleküle protoniert oder deprotoniert werden. Dadurch ändert sich die Molekülstruktur und somit das Absorptionsverhalten (→ Kap. 2.3.3).

Auch die Struktur des Bromthymolblau-Moleküls ändert sich in Abhängigkeit vom pH-Wert und liefert anschließend unterschiedliche Absorptionsspektren und dadurch verschiedene Farbeindrücke (**V1, V2**).

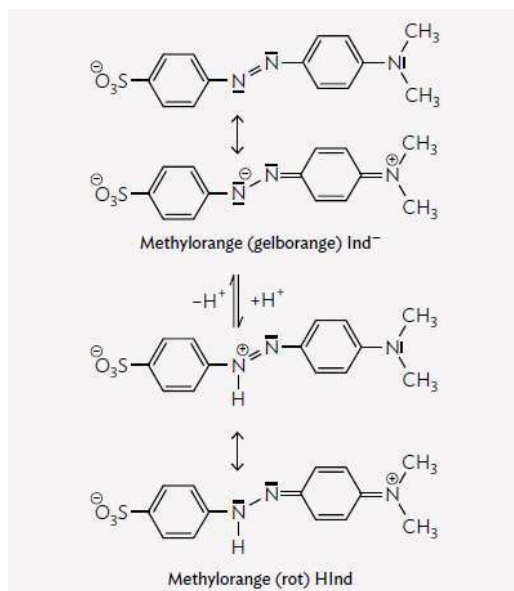
Phenolphthalein-Moleküle als Säure

Phenolphthalein-Moleküle reagieren schwach sauer mit einem pK_S -Wert von 9,7. Der Umschlagbereich der Indikatorlösung liegt bei 8,2 bis 10,0. Phenolphthalein ist damit ein geeigneter Indikator für die Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base, da dabei der Äquivalenzpunkt ins basische verschoben ist.

Weitere Farbstoffklassen als Indikator

Ein weiteres Beispiel für einen Säure-Base-Indikator ist Methylorange, das zur Farbstoffklasse der **Azofarbstoffe** gehört (→ Kap. 2.4.4). Lösungen von Methylorange sind bei pH-Werten größer als 4,4 gelborange, bei pH-Werten kleiner als 3,0 rot.

Die Änderung des pH-Wertes kann dazu führen, dass die Indikator-Moleküle protoniert (HInd) oder depro-



B2 Valenzstrichformel der Indikator-Säure (unten) und der Indikator-Base (oben) des Methylorange-Moleküls

toniert (Ind^-) werden (**B2**). Dadurch ändert sich die Molekülstruktur und somit das Absorptionsverhalten. Liegt das Methylorange-Molekül deprotoniert vor, erscheint die Lösung gelborange. Das heißt, dass für das Methylorange-Molekül in der deprotonierten Form das Absorptionsmaximum im Bereich kürzerer Wellenlängen liegt als in der protonierten Form (**B3**). Die zur Anregung der Elektronen benötigte Energie ist demzufolge höher. Vergleicht man aber die deprotonierte mit der protonierten Form des Methylorange-Moleküls, so stellt man fest, dass die Größe des delokalisierten Elektronensystems unverändert ist. Die Ursache des Farbunterschieds liegt also in den unterschiedlichen Energiegehalten der mesomeren Grenzstrukturen (**B2**).

Mit dem geringen energetischen Unterschied des delokalisierten Elektronensystems lässt sich die geringfügige Farbverschiebung des Farbeindrucks in saurer bzw. basischer Lösung erklären – aber wie?

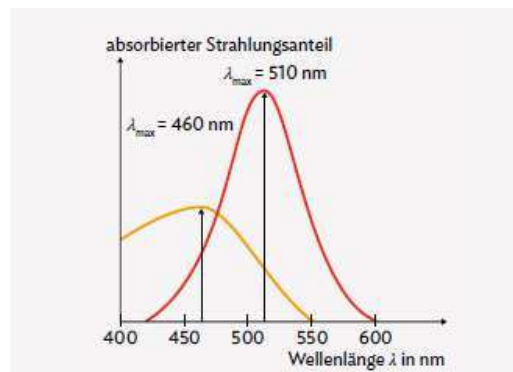
Abschätzung des Energiegehalts einer mesomeren Grenzstruktur

Der Energiegehalt einer durch eine Grenzstruktur beschriebenen Elektronenverteilung einer Verbindung ist umso kleiner,

- je mehr Elektronenpaarbindungen vorhanden sind,
- je weniger formale Ladungen auftreten,
- je näher entgegengesetzte formale Ladungen beieinander sind,
- je mehr die Ladungsverteilung der Elektronegativität der beteiligten Atome entspricht.

Bei mesomeren Grenzstrukturen von Molekülen einer Verbindung unterschiedlichen Energiegehalts entsprechen die energieärmeren mehr der realen Elektronenverteilung dieser Verbindung.

Am Beispiel des Methylorange-Moleküls zeigt sich, dass beide mesomeren Grenzstrukturen der protonierten



B3 Absorptionsspektren von Methylorange bei verschiedenen pH-Werten (rote Kurve: $\text{pH} < 3,0$, gelborange Kurve: $4,4 < \text{pH}$)

Form formal ungeladen sind (**B2** unten). Sie sind sich energetisch ähnlich. Daher muss keine hohe Energie aufgebracht werden, um eine Elektronenbewegung anzuregen. Im Gegensatz dazu weisen die mesomeren Grenzstrukturen der deprotonierten Form je eine Formalladung von -1 auf (**B2** oben). Die deprotonierte Form ist dementsprechend energiereicher. Damit ist zur Anregung energiereicheres Licht notwendig. Deshalb absorbiert diese Form im kurzwelligeren elektromagnetischen Spektrum und erscheint gelborange.

Durch starke Veränderung des Verhältnisses von protonierter (HInd) und deprotonierter (Ind^-) Form eines Farbstoff-Moleküls kommt es zum Farbumschlag in einem charakteristischen pH-Bereich. Verantwortlich dafür ist eine Erweiterung bzw. Einschränkung des Systems delocalisierter Elektronen.

AUFGABEN

- A1** Cyanidin ist der Farbstoff, der für die Farbstoffwirkung von Blaukraut verantwortlich ist. Recherchieren Sie die Valenzstrichformel des Cyanidin-Moleküls und erläutern Sie anhand dieser, dass dieser pH-Indikator ohne Mischung als Universalindikator (**V3**) geeignet ist.
- A2** Thymolphthalein-Moleküle tragen im Vergleich zu Phenolphthalein-Molekülen an ihren Kohlenwasserstoff-Ringen zusätzlich jeweils einen Isopropyl-Rest und eine Methyl-Gruppe (Valenzstrichformel ➔ QR 06043-088). Zeichnen Sie eine Valenzstrichformel für das Thymolphthalein-Molekül im basischen Milieu. 

- A3** Methylrot ist ein Farbstoff, der bei verschiedenen pH-Werten unterschiedliche Farben zeigt. Das Natriumsalz von Methylrot ist in Wasser gut löslich und schlägt bei Zugabe einer Säure von Gelb nach Rot um.

a) Ordnen Sie die Valenzstrichformel unter ➔ QR 06043-089 der Indikator-Säure bzw. Indikator-Base zu. 

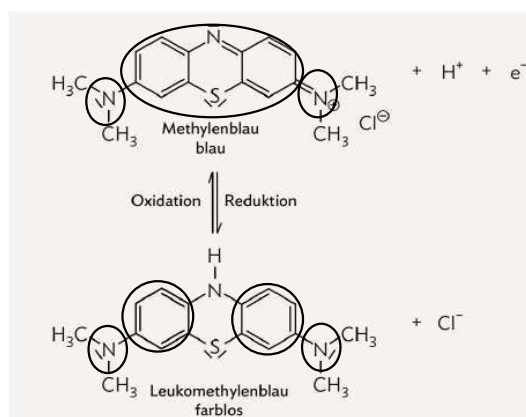
b) Erklären Sie die durch Säurezugabe auftretende Farbveränderung unter Verwendung von mesomeren Grenzstrukturen.

2.5.3 Redox-Indikatoren

Der Blue-Bottle-Versuch

Die oxidierte Form des Methylenblau-Moleküls enthält ein großes System delocalisierter Elektronen. Dieses erstreckt sich von einem methylierten Stickstoff-Atom über ein Drei-Ring-System mit konjugierten Doppelbindungen bis zu dem anderen methylierten Stickstoff-Atom (**B4** oben). Es absorbiert Strahlung des elektromagnetischen Spektrums im Bereich von ca. 550 bis 700 nm zur Anregung der Elektronen, das Absorptionsmaximum $\lambda_{\max}$ liegt bei 660 nm. Die Absorption sorgt für einen blauen Farbeindruck einer entsprechenden Lösung – als Feststoff liegt Methylenblau in Form von dunkelgrünen Kristallen als Salz vor.

Die reduzierte Form des Methylenblau-Moleküls wird als Leukomethylenblau (griech. *leukós*, weiß, klar, rein) bezeichnet. Bei der Reduktion von der blauen in die farblose Form wird formal ein Wasserstoff-Molekül addiert: Ein Wasserstoff-Kation wird als Proton an das Gegenion des Methylenblau-Kations (ein Chlorid-Anion) und das Wasserstoff-Atom mit den beiden Valenzelektronen an das Stickstoff-Atom in der Mitte des Methylenblau-Moleküls gebunden. Damit wird das System delocalisierter Elektronen in der Mitte des Moleküls unterbrochen und in zwei kleinere Teile getrennt (**B4** unten). Jeder dieser Teilbereiche enthält einen Sechsring mit konjugierten Doppelbindungen und ist somit für sich in der Lage Photonen aus dem UV-Bereich des elektromagnetischen Spektrums zu absorbieren. Die Lösung erscheint daher für das menschliche Auge farblos. Methylenblau kann also als **Redox-Indikator** verwendet werden, da dieser Farbstoff in seiner oxidierten Form eine andere Farbe aufweist als in seiner reduzierten.

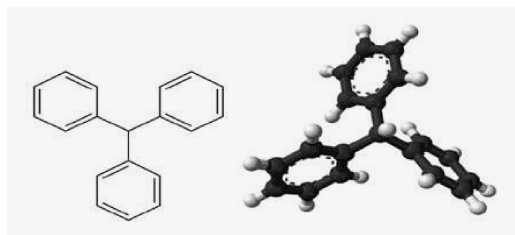


B4 Oxidierte (oben) und reduzierte Form (unten) des Methylenblau-Moleküls mit Hervorhebung der Größe des gesamten delokalisierten Elektronensystems und der getrennten

Die Lösung entfärbt sich allmählich durch die Reaktion von Methylenblau mit Glucose zu Leukomethylenblau und Gluconat (**V4**). Durch das Schütteln werden Sauerstoff-Moleküle aus der Luft über der Lösung eingebracht, der das Leukomethylenblau-Molekül wieder oxidiert. Der Übergang von blauer und farbloser Lösung ist so oft wiederholbar, bis entweder der gesamte Sauerstoff aus der Luft abreagiert ist oder keine weitere Glucose in der Lösung enthalten ist. Fügt man beide Stoffe wieder hinzu, so lässt sich der Farbwechsel noch häufiger beobachten (**V4**).

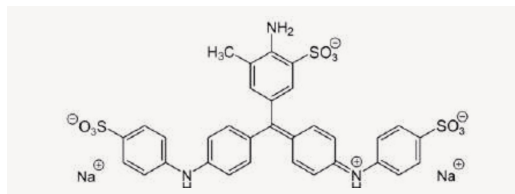
Wasserblau und der Tintenlöscher

Die Farbstoff-Moleküle in blauer Tinte basieren oft auf dem Triphenylmethan-Molekül (**B5**). Triphenylmethan selbst ist aufgrund seiner unpolaren Molekül-Gruppen nicht wasserlöslich. Die Wasserlöslichkeit wird durch das Einbringen von stark polaren funktionellen Gruppen an den äußeren Kohlenwasserstoff-Sechsringen erzeugt.



B5 Skelettformel und Kugelstabmodell des Triphenylmethan-Moleküls

Wasserblau ist ein Triphenylmethanfarbstoff (→ Kap. 2.4.5), an dessen drei Kohlenwasserstoff-Sechsringen je ein Sulfanilsäure-Molekül gebunden ist (**B6**). Durch diese Substituenten erstreckt sich das delokalisierte Elektronensystem über das gesamte, planar aufgebaute Molekül. Durch die polaren Molekül-Gruppen lässt sich der Farbstoff Wasserblau in Wasser lösen. Blaue Fülltinte besteht z. B. häufig aus in Wasser gelöstem Wasserblau. Auch zum Färben von Baumwolle, Seide oder Papier wird dieser Farbstoff verwendet.



B6 Valenzstrichformel des Wasserblau-Moleküls

In Tintenlöschern ist der hauptsächliche Wirkstoff das gelöste Salz Natriumsulfit. Dessen Anionen binden an das zentrale Kohlenstoff-Atom des Wasserblau-Moleküls. Dieses hat dann vier Bindungspartner und kann als sp^3 -hybridisiert beschrieben werden. Damit ist die Delokalisation der Elektronen unterbrochen, das Molekül ist nicht mehr planar. Die getrennten Systeme absorbieren nicht mehr im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums, die Tinte erscheint fortan farblos. Somit kann blaue Tinte die Anwesenheit von Reduktionsmitteln wie Natriumsulfit anzeigen, da sich die Tinte dabei entfärbt.

Eigenindikation bei Redoxreaktionen

Bei der **Manganometrie**, also der Titration mit Kaliumpermanganat, ist die Zugabe eines Redox-Indikators unnötig, da permanganathaltige Lösungen bereits eine intensive violette Eigenfärbung aufweisen, während die Produkte der Redoxreaktion eine andere Farbe aufweisen. Je nach pH-Wert der bei der Durchführung der Titration vorliegt, wird das Permanganat-Ion MnO_4^- im sauren Milieu zu zweifach positiv geladenen Mangan-Ionen Mn^{2+} (im Ergebnis eine farblose Lösung) und im basischen Milieu zu Braunstein MnO_2 (Mangan(IV)-oxid als brauner, schwer löslicher Niederschlag) reduziert. Das Phänomen dieser inherenten Farbänderung bei Reduktion oder Oxidation lässt sich zur **Eigenindikation** nutzen.

Neben der direkten Eigenindikation kann bei der **Iodometrie** das entstehende elementare Iod durch Zugabe von Stärke und der charakteristischen Färbung des Iod-Stärke-Komplexes nachgewiesen werden (Video ➡ QR 06043-090).



06043-090

Die Farbigkeit in diesen Fällen lässt sich nicht mit einem delokalisierten Elektronensystem erklären, hier spielen andere Aspekte eine Rolle. Es gibt jedoch wie bei Säure-Base-Indikatoren Edukte, deren veränderte Farbigkeit von der Oxidations- bzw. Reduktionsstufe oder eines sich verändernden delokalisierten Elektronensystems abhängt.

Redox-Indikatoren bei Titrationen

Üblicherweise werden Indikatorfarbstoffe direkt als stöchiometrische Edukte eingesetzt. Soll ein Redox-Indika-

tor – analog zum Säure-Base-Indikator – nur in geringer Dosis zugesetzt werden, um den Fortschritt der ablaufenden Reaktion anzuzeigen, so ist zwingend auf das korrekte Potenzial zu achten, das sich aus dem Standardpotenzial und der Konzentration ableiten lässt. Andernfalls wird ggf. zunächst der Indikatorfarbstoff oxidiert bzw. reduziert und ändert seine Farbe, obwohl die Probesubstanz noch nicht reagiert hat.

Das Prinzip der Rücktitration

Redoxreaktionen laufen mitunter so langsam ab, dass eine Titration unnötig lange dauern würde. Statt der direkten Titration wird eine bekannte große Stoffmenge eines weiteren Edukts zugesetzt und der Überschuss rücktitriert (**B7**). Um möglichst zügig arbeiten zu können, läuft diese Reaktion schneller ab als die Reaktion mit der Probe. Die bei der eigentlichen Titration ablaufende Reaktion findet also nicht zwischen der Probe und der Titrierlösung statt, sondern zwischen der Hilfssubstanz und der Titrierlösung.

Hier folgt eine Abbildung zur schematischen Darstellung einer Rücktitration

B7 Schematische Darstellung einer Rücktitration: 1. Zugabe einer definierten Menge einer Hilfssubstanz (z. B. Methylenblau), die langsam – aber nicht vollständig – mit der Probe reagiert. 2. Titration des Überschusses der Hilfssubstanz (z. B. Natriumthiosulfatlösung)

Redox-Indikatoren ändern die Farbigkeit der Lösung nur in wenigen Fällen wegen einer direkten Veränderung des delokalisierten Elektronensystems. Meist werden sie direkt als Edukt eingesetzt und nicht nur in geringer Menge zugetropft.

AUFGABEN

- A1** Begründen Sie, dass von einem Tintenlöcher gelöschte Texte wieder sichtbar gemacht werden können. Recherchieren Sie Möglichkeiten zur Umkehrung des Löschvorgangs.
- A2** Erläutern Sie die Aussage „Die Tinte ist nicht dokumentenecht.“, die als Warnhinweis auf der Verpackung einiger Tintenpatronen zu finden ist. Leiten Sie aus Ihren Erkenntnissen ab, welche Eigenschaften eine dokumentenechte Tinte erfüllen muss.



2.6 Wechselwirkungen zwischen Farbstoff- und Faser-Molekülen eA

Kleidung gibt es in allen Farben und Formen und sie ermöglicht es, im Alltag Individualität und Stimmung zu zeigen oder mit Regenbogenfarben ein Statement zu setzen. Die Möglichkeiten der bunten Kleidungsvielfalt sind unbegrenzt. Die Rohstoffe der Textilien, Baumwolle, Wolle, Leinen, Seide, Polyamid oder Polyester sind jedoch farblos. Sie werden vor der Verarbeitung gefärbt. Welche Färbetechniken sind für die verschiedenen Textilien geeignet?

2.6.1 Versuche und Material

V Färben mit verschiedenen Arten von Farbstoffen



Es gibt verschiedene Färbarten von Textilien. Das macht Sinn, denn Stoffe und Garne sind unterschiedlich. Entsprechend müssen es auch die einzelnen Verfahren sein. Welche verschiedene Färbetechniken für Textilien gibt es und welche Farbstoffe werden dafür genutzt?

V1 Weichen Sie verschiedene Textilien (Wolle, Leinen, Baumwolle, Polyamid, Polyester) zum Färben mit „sauren Farbstoffen“ über Nacht in Wasser mit einem Schuss Essigessenz ein. Bereiten Sie die Farbstofflösung nach der Anleitung zu (2 % des Farbstoffpulvers bezogen auf die Masse der Textilien) und geben Sie sie zu den eingeweichten Textilien, sodass diese knapp bedeckt sind. Rühren Sie bei Bedarf um, sodass alle Stellen der Textilien mit der Farbstofflösung in Kontakt

kommen. Nehmen Sie die Textilien aus der Farbstofflösung, wenn sich diese entfärbt. Wringen Sie die Textilien aus und spülen Sie sie mit Wasser und ggf. etwas Spülmittel gut aus.

V2 Wiederholen Sie **V1** mit Reaktivfarbstoffen. Weichen Sie die Textilien im Unterschied zu **V1** in Sodawasser ein und lassen Sie sie zur Färbung 2 h in der Sonne stehen. Spülen Sie die Textilien anschließend gut aus.

V3 Zur Färbung mit einer Beizlösung lösen Sie je eine Spatelspitze der Beizsalze (Aluminiumtriformalat, Aluminiumalaun, Eisen(III)-chlorid) in 50 mL destilliertem Wasser. Anschließend stellen Sie die Färbeflotte her, indem Sie zwei Spatelspitzen des Farbstoffs Alizarin aus der Krapppflanze in 150 mL destilliertes Wasser geben. Geben Sie einige

Tropfen verdünnte Natriumhydroxidlösung hinzu und rühren Sie die Lösung so lange, bis sich alles gelöst hat. Verteilen Sie die Färbeflotte auf drei Bechergläser.

Kochen Sie in jeder Beizlösung je ein Stück Baumwolle ca. 3 Minuten. Spülen Sie die Textilien kurz mit Wasser aus und drücken Sie das restliche Wasser aus. Legen Sie die gebeizten Stoffproben zusammen in die Färbeflotte und kochen Sie die Textilien für ca. 5 Minuten.

LV4 Es wird eine 1%-ige Kongorotlösung hergestellt und ein Stück Leinentuch für ca. 1 Minute darin gekocht. Anschließend wird die Stoffprobe unter fließendem Wasser abgespült.

V5 Wiederholen Sie **LV4** mit Kristallviolett anstelle von Kongorot.

AUSWERTUNG

- Vergleichen Sie die Veränderung der verschiedenen Materialien aus **V1–V5** vor und nach dem Ausspülen.
- Wolle enthält Proteinfasern mit Ammonium- und Carboxylat-Gruppen. Erklären Sie, wie sich die Struktur einer Wollfaser beim Einlegen in

einer sauren (**V1**) und einer basischen Lösung (**V2**) verändert.

- Begründen Sie das Einweichen der Textilien in Sodawasser vor der Behandlung mit der Farbstofflösung in **V2**.
- Eosin ist ein weiterer „saurer Farbstoff“, der sich zum Färben von Wolle eignet. Recherchieren Sie die Valenzstrichformel von Eosin und erklären Sie dessen Farbänderung beim Lösen auf Teilchenebene.
- Vergleichen Sie den Einfluss der verschiedenen Beizlösungen in **V3**.
- Baumwollfasern enthalten verknüpfte Cellulose-Moleküle. Die Aluminium-Ionen der Beizlösung koordinieren oktaedrisch an polare Gruppen der Cellulose-Moleküle und zusätzlich an polare Gruppen des Farbstoff-Moleküls. Die genaue Struktur dieser Aluminium-Komplexe ist nicht eindeutig geklärt. Recherchieren Sie die Struktur eines Alizarin-Moleküls und eines Cellulose-Moleküls. Geben Sie anschließend eine mögliche Struktur der Koordinationsverbindung des Färbeprozesses aus **V3** an.

ENTSORGUNG: R, G1, G2, G3, G4

V Küpfenfärbung mit Indigo



Indigo ist ein tiefblauer Farbstoff, der aufgrund seiner hohen Farbstärke, Lichtstabilität und Waschechtheit große Verwendung bei der Herstellung blauer Baumwollstoffe wie z. B. Denim („Blue Jeans“) findet. Wie lassen sich Baumwollstoffe mit Indigo färben?

V6 Stellen Sie in einem Becherglas eine Suspension aus 0,5 g fein gepulvertem Indigo in 5 mL Ethanol her. Geben Sie anschließend 25 mL Natriumhydroxidlösung ($w = 10\%$) sowie 250 mL Wasser hinzu und erwärmen Sie die Suspension auf ca. $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Fügen Sie dann unter vorsichtigem Rühren portionsweise Natriumdithionit hinzu, bis sich die Lösung aufhellt (ca. 3 g). Legen Sie eine Stoffprobe aus Baumwolle in die Lösung und erhitzen Sie unter vorsichtigem Rühren kurz bis zum Sieden. Nehmen Sie den Stoff nach 10 Minuten aus der Lösung heraus und spülen Sie ihn unter fließendem Wasser ab. Lassen Sie den Stoff anschließend an der Luft trocknen.

AUSWERTUNG

- Beschreiben Sie die Veränderungen der Farbigkeit in **V6**.
- In der Versuchsbeschreibung ist zunächst von einer Suspension, später von einer Lösung die Rede. Erklären Sie darauf basierend, wieso das blaue Indigo zum Färben in farbloses Leuko-Indigo (vgl. **B5** auf S. 27) überführt wird.
- Bei diesem Experiment finden zwei Redoxreaktionen statt. Geben Sie zu diesen jeweils Reduktions- und Oxidationsmittel an.
- Man sagte früher, dass die Färber „blaumachten“, wenn sie nach der Stoffentnahme aus dem Färbebad und Aufhängen an der Luft Pause machten. Erklären Sie dieses „blaumachen“.

ENTSORGUNG: G3

2.6.2 Farbstoffe als Textilfarbstoffe

Ionische Farbstoffe

Um Fasern wie Wolle, Seide, Polyamid oder Polyester zu färben eignen sich **ionische Farbstoffe**. Die Moleküle ionischer Farbstoffe tragen in wässriger Lösung positive oder negative Ladungen, die mit entgegengesetzt geladenen funktionellen Gruppen der Faser-Moleküle Ionenbindungen eingehen. Je nach Art der Ladungsträger wird zwischen **kationischen** und **anionischen Farbstoffen** unterschieden. Anionische Farbstoffe werden üblicherweise als saure Farbstoffe geführt; kationische Farbstoffe als basische Farbstoffe. Ionische Farbstoffe sind wasserlöslich.

Eosin Y (**B1 links**) z. B. ist ein saurer Farbstoff, der in der Medizin zum Färben von Zellen genutzt wird oder in der Chemie als pH-Indikator eingesetzt werden kann. Wird Eosin Y als saurer Farbstoff in Wasser gelöst, geben die Eosin-Moleküle Protonen ab (**B1 rechts**). Dadurch entsteht im Farbstoff-Molekül eine negative Ladung, die mit positiv geladenen funktionellen Gruppen der Faser-Moleküle eine **Ionenbindung** eingeht.



B1 Eosin Y als Pigment (**links**) und eine mesomere Grenzstruktur der Molekülstruktur mit deprotonierter Carboxy-Gruppe (**rechts**)

Fuchsin z. B. ist ein basischer Farbstoff mit grüner Farbe. Wird Fuchsin in Wasser gelöst, nehmen die Fuchsin-Moleküle als Basen zwei Protonen auf. Im gelösten Zustand liegen sie als Kationen vor (➡ QR 06043-091). Als Bindungspartner für die ionische Bindung kommen nur anionische funktionelle Gruppen der Faser-Moleküle in Frage.



Um Wolle mit anionischen Farbstoffen zu färben wird die Wolle zunächst in eine Mischung aus Wasser und wenig Essigessenz eingeweicht (**V1**). Dadurch werden die Carboxylat-Gruppen der Peptidfaser-Moleküle protoniert und die effektive Anzahl der positiven Ladungsträger in den Faser-Molekülen erhöht (**B2**). Anschließend wird die Wolle ausgewrungen und zusammen mit der Farbstofflösung in warmem Wasser mit Essigessenz eingelegt. Die Farbstoff-Moleküle werden von den Faser-Molekülen der Wolle adsorbiert und das Wasser klart wieder auf. Durch die Ionenbindung sind die Farbstoff-Moleküle fest an die Faser gebunden.

Hier folgt eine Abbildung zur schematischen Darstellung des Färbens von Wolle

B2 Schematische Darstellung des Färbens von Wolle mit anionischen Farbstoffen: Beim Einlegen in die Essigessenz wird die Struktur der Faser-Moleküle protoniert (**oben**). Zwischen dem negativ geladenen Farbstoff-Molekül und den positiv geladenen Ammonium-Gruppen der Faser-Moleküle bildet sich eine Ionenbindung aus (**unten**).

Ionische Farbstoffe sind meist farbtintensiv. Ein Problem vieler ionischer Farbstoffe ist die geringe Wasserbeständigkeit, da die Molekül-Ionen der Farbstoff-Moleküle wieder in Lösung gehen können. Anionische Farbstoffe sind gegenüber basischen Lösungen empfindlich, da die Ammonium-Gruppen bei zu hohen pH-Werten deprotoniert werden.

Reaktivfarbstoffe

Baumwolle, Wolle und Polyamide können außerdem mit **Reaktivfarbstoffen** wie C.I. Reactive Red 1 gefärbt werden. Die Moleküle von Reaktivfarbstoffen enthalten verschiedene Bausteine (**B3 oben**): Sulfonsäure-Gruppen machen den Farbstoff in Wasser löslich. Für die Farbigkeit sorgt ein Chromophor-Gerüst. Dieses ist über ein Brückenglied mit einem reaktiven Anker, oft halogensubstituierte aromatische Heterozyklen, verbunden. Am reaktiven Anker läuft während des Färbeprozesses eine Substitutions- oder Additionsreaktion ab, bei der eine **kovalente Bindung** zwischen dem Farbstoff-Molekül und dem Faser-Molekül geknüpft wird. Dabei bestimmt der reaktive Anker den Reaktionstyp der Reaktion zwischen Farbstoff- und Faser-Molekül. Fungiert eine Vinylsulfon-Gruppe als reaktiver Anker wird eine stabile Etherbindung zwischen Farbstoff- und Faser-Molekül geknüpft. Die Reaktion läuft nach dem Mechanismus einer Additionsreaktion ab. Dabei werden Schwefelsäure-Moleküle gebildet.

Reaktivfarbstoffe sind waschecht und haben eine hohe Farbbrillanz, da pro Cellulose-Molekül in der Faserstruktur ein Farbstoff-Molekül kovalent gebunden ist. Allerdings kann diese Bindung im basischen Milieu hydrolysiert werden. Außerdem ist der Färbeprozess ineffizient, da Nebenreaktionen auftreten können.

Hier folgt eine Abbildung zum schematischen Aufbau eines Reaktivfarbstoffes

B3 Schematischer Aufbau eines Reaktivfarbstoffs mit einer funktionellen Gruppe, die die Löslichkeit bedingt (1), dem Farbstoff-Grundgerüst (2), einem Brückenglied (3) und dem reaktiven Anker (4) (oben) sowie Valenzstrichformel des C.I. Reactive Red 1-Moleküls mit farbiger Markierung der einzelnen Bausteine (unten)

Beim Färben von Baumwolle oder Leinen mit Reaktivfarbstoffen wird das Textil zunächst in Wasser und Soda eingelegt (V2). Dadurch werden die Hydroxy-Gruppen der Cellulose-Moleküle deprotoniert. Der Reaktivfarbstoff wird entweder als Farblösung oder als Pulver auf das Textil aufgetragen. Der reaktive Anker des Farbstoff-Moleküls bildet jeweils eine Etherbindung zu einer deprotonierten Hydroxy-Gruppe des Faser-Moleküls aus. Beim Ausspülen werden alle ungebundenen Farbstoff-Moleküle aus den Faser-Molekülen gewaschen.

Direktfarbstoffe

Für die Färbung von Baumwolle, Jute oder Papier werden häufig auch **Direktfarbstoffe** eingesetzt. Direktfarbstoffe stammen überwiegend aus der Farbstoffklasse der Azofarbstoffe (→ Kap. 2.4.4). Für die Textilfärbung müssen diese Farbstoffe vor allem ein hohes Aufziehvermögen und eine gute Fixierung aus einem flüssigen Medium auf die Faser aufweisen. Die Moleküle von Direktfarbstoffen enthalten daher häufig lange Ketten an konjugierten Doppelbindungen. Ein Direktfarbstoff, der ein besonders gutes Aufziehvermögen auf die Faser aufweist, ist z. B. der Azofarbstoff Kongorot (LV4). Trotz der

guten Eigenschaften als Färbemittel wird dieser Farbstoff aufgrund der karzinogenen Eigenschaften seiner möglichen Abbauprodukte nicht mehr verwendet. Gut gelingt eine Direktfärbung auch mit Kristallviolett (V5).

Bei der Direktfärbung wird das zu färbende Textilstück oder Papier in eine wässrige Lösung des Farbstoffs eingebracht. Durch eine hohe Affinität des Farbstoffs zur Faser zieht der Direktfarbstoff direkt auf die Faser auf. Die Farbstoff-Moleküle sind dabei im Gegensatz zu Reaktivfarbstoffen nicht an die Faser-Moleküle gebunden, sondern haften lediglich durch **zwischenmolekulare Wechselwirkungen** wie LONDON-Dispersionswechselwirkungen. Daraus ergibt sich auch die deutlich schlechtere Nassechtheit von Textilien, die mit Direktfarbstoffen gefärbt wurden, im Vergleich zu Textilien, die mit Reaktivfarbstoffen gefärbt wurden: Erstgenannte können auch nach mehrmaligem Waschen immer noch auf andere Textilien abfärben. Ein Vorteil der Direktfarbstoffe hingegen ist deren einfaches Färbeverfahren.

Küpenfarbstoffe und Beizfarbstoffe

Küpenfarbstoffe sind Farbstoffe mit hoher Farbstärke, Lichtstabilität und Waschechtheit. Eine Besonderheit hierbei ist, dass diese Farbstoff-Moleküle nur in reduziertem Zustand wasserlöslich sind und auf die Faser-Moleküle aufziehen. Im oxidierten Zustand handelt es sich in der Regel um wasserunlösliche Pigmente. Daher erfordern Küpenfarbstoffe eine besondere Färbeweise (→ Kap. 2.6.3).

Daneben gibt es auch noch die sogenannten **Beizfarbstoffe** (V3). Informationen zu diesen Farbstoffen unter → QR 06043-092.



06043-092

Zur Färbung von Fasern können verschiedene Farbstoffe verwendet werden. Die bekanntesten sind ionische Farbstoffe, Reaktivfarbstoffe, Direktfarbstoffe und Küpenfarbstoffe. Sie weisen jeweils unterschiedliche Bindungs- und Wechselwirkungstypen zwischen den Farbstoff- und Faser-Molekülen auf.

AUFGABEN

- A1** Vergleichen Sie die Bindungs- und Wechselwirkungstypen, die während der verschiedenen Färbeverfahren zwischen Farbstoff- und Faser-Molekülen ausgebildet werden. Erklären Sie anhand der Bindungs- und Wechselwirkungstypen die Eigenschaften des Farbstoffes auf Stoffebene.
- A2** Zur Färbung eines Textils stehen zwei Farbstoffe zur Auswahl. Farbstoff Ⓐ: ein synthetischer

Farbstoff, der lebendige Farben erzeugt, mit hoher Licht- und Waschbeständigkeit, jedoch umweltschädlich und Auslöser von Allergien. Farbstoff Ⓑ: ein natürlicher Farbstoff, umweltfreundlich und hautverträglich, jedoch geringere Farbtintensität und Waschbeständigkeit. Beurteilen Sie die Eignung der Farbstoffe als Textilfarbstoff für verschiedene Anwendungen.

2.6.3 Küpfenfärbung mit Indigo

Wenn die Lerneinheit am Abend außerplanmäßig lange gedauert hat, ist es am nächsten Morgen womöglich sehr verlockend, die erste Stunde blau zu machen. Auch wenn dies natürlich nicht zu empfehlen ist, ist die Wortherkunft dieser Redewendung dennoch interessant: Die Redewendung „blaumachen“ stammt ursprünglich vom „Blauen Montag“ in der Zeit des Färberhandwerks, in der Textilien noch per Hand mit Naturstoffen wie Waid oder Indigo gefärbt wurden, d. h. „blau gemacht“ wurden. Um blaue Baumwolle herzustellen, wurde diese meist sonntags in einem speziellen Färbebad eingeweicht. Am nächsten Tag wurden die Textilien zum Trocknen in der Sonne aufgehängt. Dabei verfärbte sich das Material in den gewünschten Blautönen. Während die Textilien trockneten, konnten diese nicht weiterverarbeitet werden. Die Färber mussten ohne Arbeit ausharren und waren gezwungen am Montag „blau zu machen“ und sich auszuruhen.

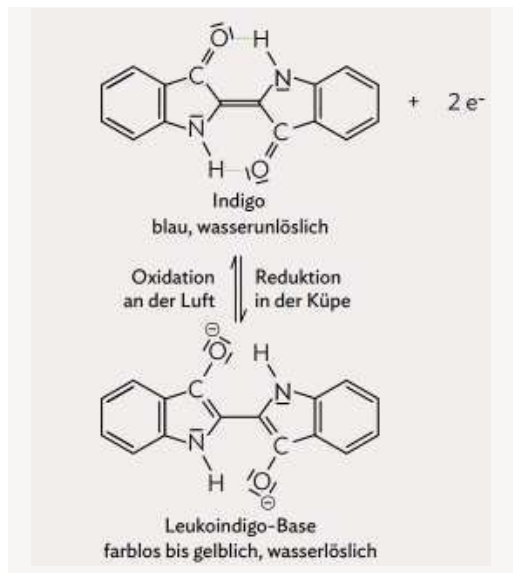
Küpfenfärbung mit Indigo

Indigo gehört seit dem Altertum zu den gebräuchlichsten Färbemitteln für blaue Textilien. Bis Mitte des 19. Jahrhunderts wurde das tiefblaue Pigment aus dem Färberwaid oder der Indigopflanze gewonnen, bevor 1878 die erste Indigosynthese im Labor gelang. Die Entwicklung eines kostengünstigen technischen Herstellungsverfahrens führte schließlich dazu, dass blau gefärbte Jeans erschwinglich und zum Massenprodukt wurden. Bis heute findet Indigo als Farbstoff der „Blue Jeans“ Einsatz. Der Indigo-Farbstoff überzeugt durch seine intensive, tiefblaue Farbe. Allerdings werden einige chemische Tricks benötigt, um Textilien mit Indigo einzufärben (**V6**). Der Färbeprozess wird als **Küpfenfärbung** bezeichnet.



B4 Indigo als Naturfarbstoff

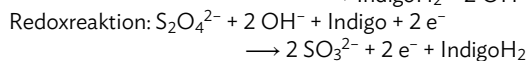
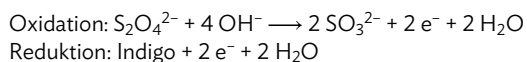
Bei Indigo-Molekülen ist über das gesamte planare Molekül eine Delokalisation des Elektronensystems gegeben. Der blaue Naturfarbstoff Indigo ist jedoch ein tiefblaues Pigment (**B4**) und weist eine sehr schlechte Wasserlöslichkeit auf. Dort liegen die Indigo-Moleküle in der nachfolgenden Molekülstruktur vor (**B5** oben). Zwischen dem Sauerstoff-Atom der Carbonyl-Gruppe und dem Wasserstoff-Atom der Amino-Gruppe können sich Wasserstoffbrücken ausbilden. Der daraus resultierende



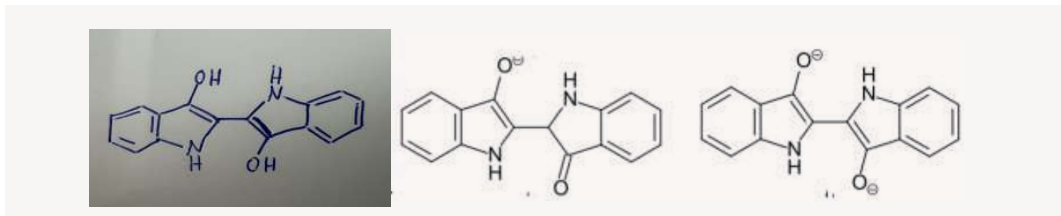
B5 Valenzstrichformeln des Indigo-Moleküls (oben) und des Leukoindigo-Moleküls (unten)

Sechsring ist ein energetisch günstiges Strukturelement. Da das Pigment wasserunlöslich ist, ist eine Färbung mit dieser Form des Indigofarbstoffes in einer Suspension nicht möglich (**V6**).

Für ein positives Ergebnis des Färbeprozesses muss der Farbstoff zunächst wasserlöslich gemacht werden. Durch Zugabe von Natriumdithionit-Molekülen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ als Reduktionsmittel werden die Indigo-Moleküle reduziert. Dabei verliert der Indigo-Farbstoff seine charakteristische blaue Farbe (**V6**), deshalb wird die neue Molekülstruktur als Leuko-Indigo oder Leuko-Form (griech. *leukos*, weiß) bezeichnet (**B5** unten):



Bei den Leuko-Indigo-Molekülen erstreckt sich die Delokalisation jeweils nur über eine Molekülhälfte und ist damit so klein, dass keine Photonen des sichtbaren Spektrums absorbiert werden können. In einer basischen Lösung liegen die Leuko-Indigo-Moleküle zusätzlich in der deprotonierten Form als Monoenolat oder Dienolat vor (**B6**). Durch die negativen Ladungen wird die Polarität des Moleküls und damit die Wasserlöslichkeit des Indigofarbstoffes noch weiter verbessert.



B6 Leuko-Indigo-Moleküle bei $\text{pH} < 5,5$ (links), $5,5 < \text{pH} < 11$ (mittig) und $\text{pH} > 11$ (rechts)

Die Lösung mit dem Farbstoff in seiner reduzierten, farblosen Form wird als **Küpe** bezeichnet. Die Baumwollfasern werden in der Küpe eingelegt und eingeweicht. Die Leuko-Indigo-Moleküle lagern sich in den Hohlräumen zwischen den Baumwollfasern ein. Dort treten LONDON-Dispersionswechselwirkungen zwischen den Leuko-Indigo-Molekülen und den Cellulose-Molekülen der Baumwolle auf.

Wird die Baumwollfaser anschließend zum Trocknen aufgehängt, werden die Leuko-Indigo-Moleküle, die an den Faser-Molekülen haften, durch Sauerstoff-Moleküle aus der Luft oxidiert. Dabei bildet sich die Molekülstruktur zurück, die dem blauen Indigopigment zugrunde liegt (**V6**). Auf Grundlage dieser Küpenfärbung ist Indigo heute weit verbreitet als Textilfarbstoff.

Die Indigo-Moleküle sind zwar nicht wasserlöslich, dennoch ist der Farbstoff nicht abriebfest. Die schwachen zwischenmolekularen Wechselwirkungen zwischen den Farbstoff- und den Faser-Molekülen können durch mechanische Belastung leicht überwunden werden. Sobald die Fasern aufgeraut werden, geht die Haftung der Farbstoff-Moleküle verloren. Dieser Effekt wird aus modi-

schon Gründen auch für den „Used-Look“ oder den „Stonewashed-Look“ ausgenutzt. Um letzteren zu erzielen, werden Jeans zusammen mit Steinen gewaschen. Nach dem Waschgang erscheint die Jeans entsprechend abgetragen.

Indigo ist ein traditioneller blauer Farbstoff, der bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts aus Pflanzen gewonnen wurde, bevor er synthetisch hergestellt wurde. Aufgrund seiner schlechten Wasserlöslichkeit kann er nicht direkt zum Färben verwendet werden. Bei der Küpenfärbung werden Indigo-Moleküle mit Natriumdithionit-Molekülen reduziert, wodurch farblose Leuko-Indigo-Moleküle entstehen. Das Leuko-Indigo ist wasserlöslich. Diese Moleküle lagern sich in Faser-Moleküle ein und oxidieren beim Trocknen wieder zu blauen Indigo-Molekülen. Auf Grundlage dieser Küpenfärbung ist Indigo heute weit verbreitet als Textilfarbstoff.

AUFGABEN

- A1** Zeichnen Sie die Molekülstruktur der Indigo-Moleküle in Ihre Unterlagen und markieren Sie das Chromophor.
- A2** Erklären Sie das Prinzip der Küpenfärbung mit Indigo in eigenen Worten.
- A3** Vergleichen Sie die Küpenfärbung mit Indigo und die Färbemethode mit Reaktivfarbstoffen (→ Kap. 2.6.2) hinsichtlich selbstgewählter Kriterien.
- A4** Purpur galt als die Farbe der Könige. Der Purpurfarbstoff wird aus der seltenen Purpurschnecke gewonnen, ein aufwändiger Prozess mit seltenen Ressourcen. Deshalb waren purpurne Stoffe so teuer, dass sie nur von enorm wohlhabenden Personen erworben werden konnten. Beim Färben mit Purpur wird 6,6-Dibromindigo zunächst mit

Natriumdithionit und etwas Natriumhydroxidlösung versetzt. Anschließend werden die Textilien in der Küpenlösung erhitzt und an der Luft getrocknet. Erklären Sie die beim Färben mit Purpur ablaufenden Prozesse anhand geeigneter Reaktionsgleichungen.

- A5** Blogs, die sich mit dem Thema Nachhaltigkeit auseinandersetzen, beschäftigen sich zunehmend mit Naturfarbstoffen. Sie argumentieren, dass das Färben mit Naturfarbstoffen umweltfreundlich ist, da während des Färbeprozesses kein Müll entsteht („zero waste“) und die bunten Textilien schadstofffrei erzeugt werden. Beurteilen Sie diese Aussage z. B. hinsichtlich des industriellen Färbeprozesses mit Indigo kritisch.