

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 Steinhofer, 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 2026

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 34
 2.1.4 **EXKURS:** Messen mit einem Fotometer 3
 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 Kriminaistik 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
■	eA Alles im Blick	29
■	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	58
3.2	Autoprotolyse, pH-Wert und pOH-Wert	60
3.2.1	Versuche und Material	60
3.2.2	Autoprotolyse des Wassers, pH-Wert und pOH-Wert	62
3.3	Stärke von Säuren und Basen	64
3.3.1	Versuche und Material	6
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	6
	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



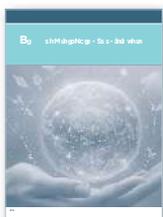
3.4 Säure- und Basenstärke organischer Verbindungen	72
3.4.1 Versuche und Material	72
3.4.2 Stärke von organischen Säuren und Basen	74
eA Arbeitsblatt: Phenol und Anilin – Benzolderivate mit besonderen Eigenschaften	31
3.5 Säure-Base-Titrationen	76
3.5.1 Versuche und Material	76
3.5.2 Prinzip der Säure-Base-Titration	7
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	84
3.6.2 Wirkungsweise eines Puffersystems	86
FACHMETHODE: pH-Wert einer Pufferlösung berechnen	87
3.6.3 KOMMUNIKATIONSKOMPETENZ: In Medien recherchieren und Quellen beurteilen	88
3.6.4 eA Pufferwirkung in biologischen und technischen Systemen	33
■ 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	10
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	35
4.1.6 ERKENNTNISGEWINNUNGSKOMPETENZ: Elektrophoresen auswerten	109
eA Arbeitsblatt: Auftrennung verschiedener Stoffe mittels Elektrophorese	37

4.2	Eigenschaften und Verwendung von Proteinen	11
4.2.1	Versuche und Material	110
4.2.2	Einfach bis komplex – die Proteinstrukturen	112
4.2.2.1	eA Strukturen und Eigenschaften von Proteinen	39
4.2.3	Denaturierung durch Umwelteinflüsse	114
4.2.4	Biologische Bedeutung von Proteinen	116
4.2.5	EXKURS: Modelle für Eiweißstrukturen	11
4.2.6	BEWERTUNGSKOMPETENZ: Die Verwendung von verschiedenen Proteinquellen bewerten	118
4.3	Enzyme	120
4.3.1	Versuche und Material	12
4.3.2	Eigenschaften und Wirkmechanismus von Enzymen	122
4.4	Molekularer Bau und Eigenschaften von Kunststoffen	124
4.4.1	Versuche und Material	124
4.4.2	Eigenschaften von Kunststoffen	126
4.4.3	Klassifizierung von Kunststoffen	128
	eA Arbeitsblatt: Einsatzgebiete von Thermoplasten, Duroplasten und Elastomeren	41
4.5	Synthese von Polymeren	130
4.5.1	Versuche und Material	130
4.5.2	Radikalische Polymerisation	132
4.5.3	Polykondensation	134
4.5.4	Multifunktionelle Monomere	136
4.5.5	eA Polyaddition	43
4.5.5.1	eA Versuche und Material	43
4.5.5.2	eA Die Polyaddition und ihre Produkte	45
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	14
4.6.3	Kunststoffe und Silikone in der Nanotechnologie	142
4.6.4	eA Nanostruktur und Oberflächeneigenschaft	47
4.6.5	eA Einsatzmöglichkeiten elektrisch leitfähiger Kunststoffe	48
	eA Arbeitsblatt: Funktionsweise einer Organischen Leuchtdiode (OLED)	49

4.7 Verwertung und Recycling von Kunststoffabfällen	144
4.7.1 Versuche und Material	14
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	15
■ Alles im Blick	154
■ eA Alles im Blick	51
■ 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	53
5.2.5 eA Flüssige organische Wasserstoffträger (LOHC)	55
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
■ eA Arbeitsblatt: Korrosionsschutz durch Anlegen einer Gleichspannung	57
5.3.4 eA Kathodischer Korrosionsschutz, GALVANISIEREN und Eloxieren	58

5.4	eA	Elektrolyse	59
5.4.1		Versuche und Material	59
5.4.2		Die Elektrolyse	61
5.4.3		Die FARADAY-Gesetze und ihre Bedeutung	63
5.4.4		Technische Anwendungen der Elektrolyse	65
5.5	eA	Moderne Technologien zur Energiebereitstellung	67
5.5.1		Versuche und Material	67
5.5.2		Aktuelle Technologien zur Energiebereitstellung und -speicherung	69
5.6	eA	Wertstoffkreisläufe von Kunststoffen und Metallen	71
■		Alles im Blick	182
■	eA	Alles im Blick	73
■		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

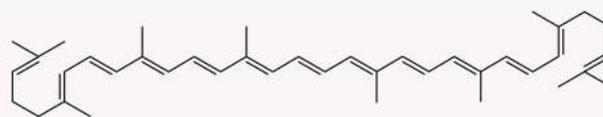


Warum zeigt Tomatensaft seine charakteristische rote Farbe? Und was passiert, wenn man das reaktive Bromwasser hinzufügt? Was kann über den Molekülbau von Farbstoff-Molekülen geschlussfolgert werden?

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.

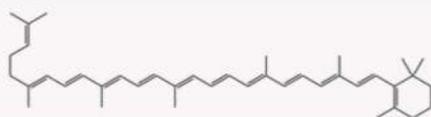
M Absorptionsspektren und Molekülstruktur

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

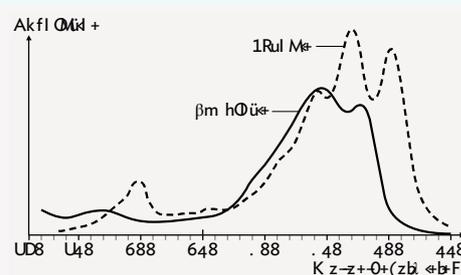
- Geben Sie die Absorptionsmaxima der beiden Stoffe im sichtbaren Bereich des



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**).



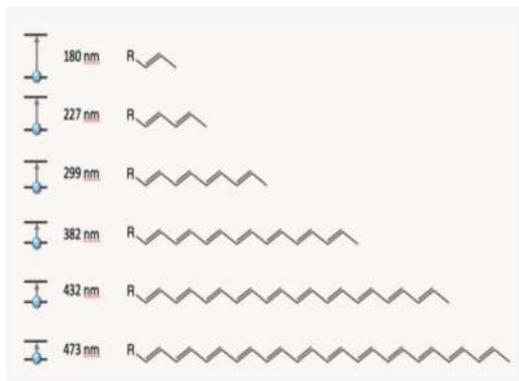
B4 Absorptionsspektren von Lycopin und β -Carotin

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).



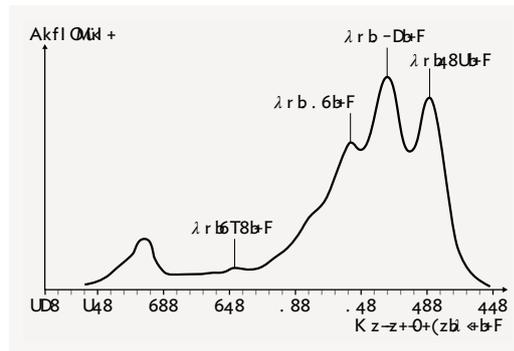
B1 Verschiedene Polyene, deren Abstand zwischen HOMO und LUMO und Wellenlänge des absorbierten Lichts

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).

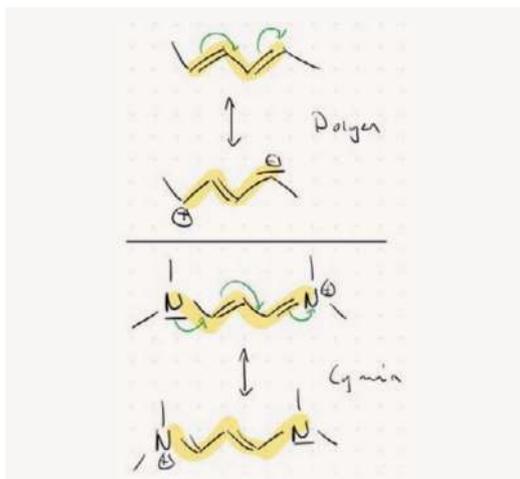


B2 Absorptionsspektrum von Lycopin

Einfluss des Donator-Akzeptor-Prinzips

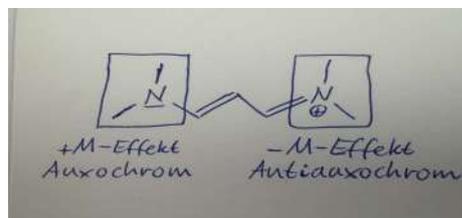
Ein Polyen mit zwei Doppelbindungen absorbiert Licht außerhalb des sichtbaren Bereichs und erscheint farblos (B1, M2). Ein Cyanin mit zwei Doppelbindungen absorbiert hingegen Licht mit der Wellenlänge 420 nm, also im sichtbaren Bereich des Lichts. Dieses Cyanin erscheint gelb (M2). Wie kann der Stoff 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.



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

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 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

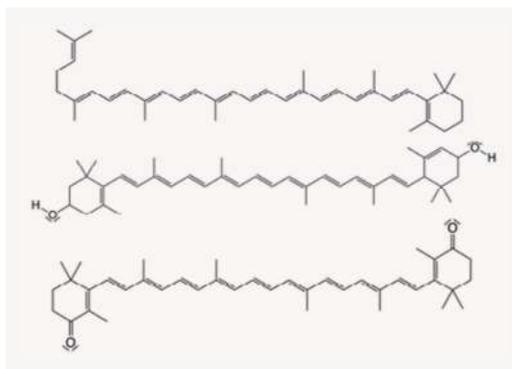
Durch die Erweiterung des Chromophors wird Licht aus dem langwelligeren Bereich absorbiert. Es ergibt sich eine farbvertiefende Wirkung, die auch **bathochromer Effekt** genannt wird. Durch die Kombination von auxochromen und antiauxochromen Gruppen ergibt sich ein besonders starker bathochromer Effekt.

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).



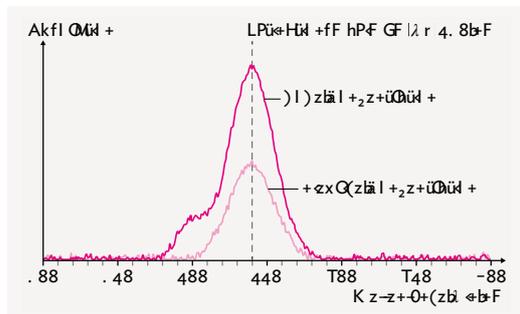
B5 β -Carotin-Molekül (oben), Lutein-Molekül (Mitte) und Canthaxanthin-Molekül (unten)

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

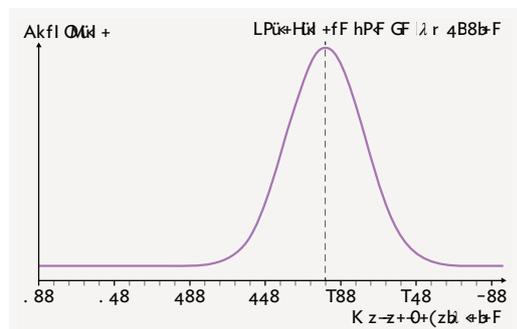
In einem Absorptionsspektrum wird die logarithmische Größe der Extinktion E gegen die Wellenlänge λ aufgetragen. Die Extinktion quantifiziert die Lichtabsorption einer Substanz. Sie gibt an, wie stark die Intensität des Lichts beim Durchgang durch eine Probe abnimmt. In den meisten analytischen Anwendungen, 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.



B1 Absorptionsspektrum von Fuchsin mit verschiedenen Konzentrationen

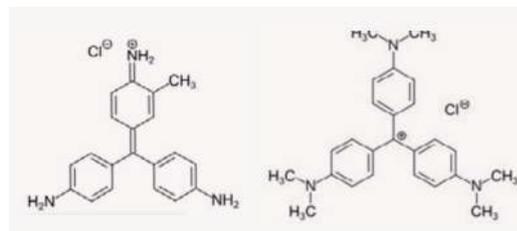
Triphenylmethanfarbstoffe

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.



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-

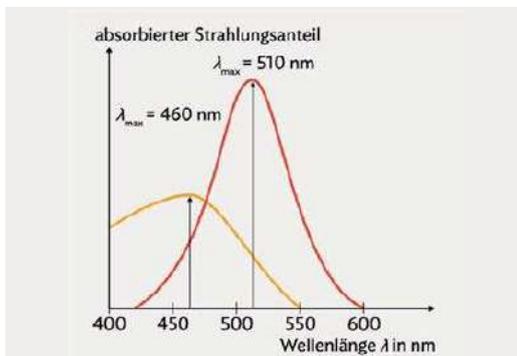


B3 Moleküle von Fuchsin (links) und Kristallviolett (rechts)

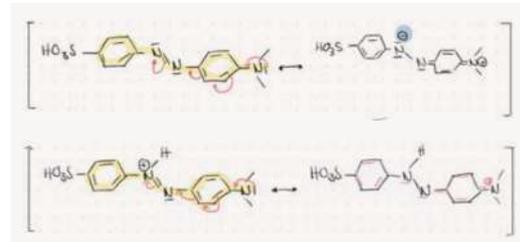
Gruppe im Vergleich zur Amino-Gruppe verstärkt, weshalb das Extinktionsmaximum noch weiter in den langwelligeren Bereich verschoben wird.

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

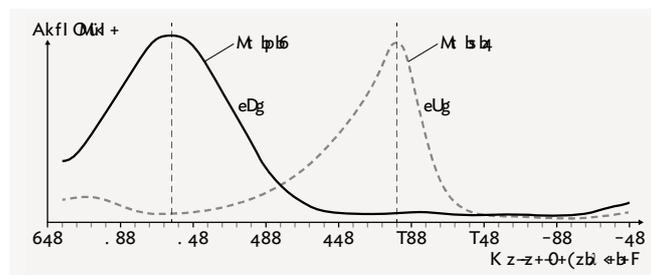


B5 Methylorange-Molekül – deprotonierte Form (oben) und protonierte Form (unten) mit mesomeren Grenzstrukturen

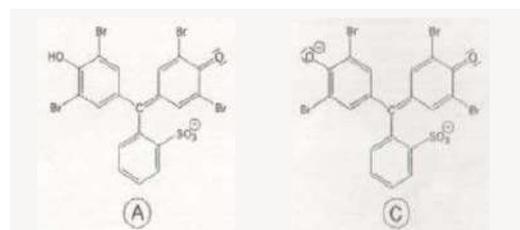
Vergleicht man die Moleküle der protonierten und deprotonierten Form von Methylorange (**B5**) stellt man fest, dass die Länge des Chromophors identisch ist. Dennoch unterscheiden sich die Extinktionsmaxima. Um das zu erklären, müssen die beiden mesomeren Grenzstrukturen betrachtet werden. In der deprotonierten 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

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.

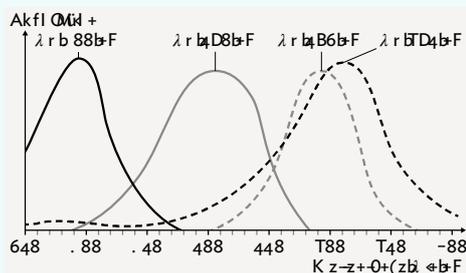


ENTSORGUNG: G3

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 Spektrofotometer 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).



B3 Absorptionskurven verschiedener Farbstoffe

Name	Valenzstrichformel
Methylenblau	
Methylorange	
4-Nitrophenolat	
Thymolblau	

B4 Valenzstrichformeln der Ionen verschiedener Farbstoffe

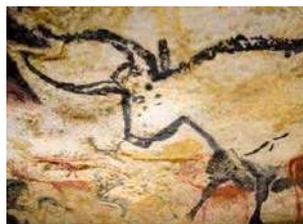
AUSWERTUNG

- 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, Braunstein 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

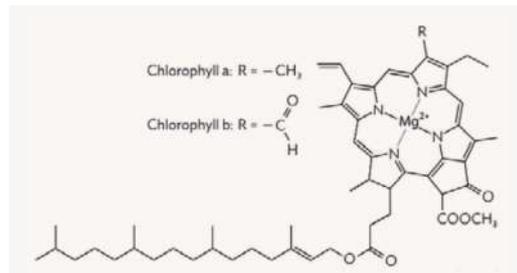
Pigmente sind farbgebende Substanzen, die im Anwendungsmedium praktisch unlöslich sind und dort als Feststoff-Teilchen vorliegen. Die zahlreichen Höhlenmalereien (**B1**) und Fresken (vgl. Bild auf S. 9) auf den unterschiedlichen Kontinenten zeigen, dass Menschen seit Jahrtausenden durch das Zerreiben 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

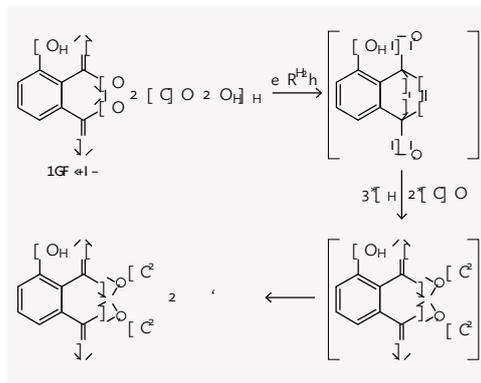


B1 Blutspuren am Tatort

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

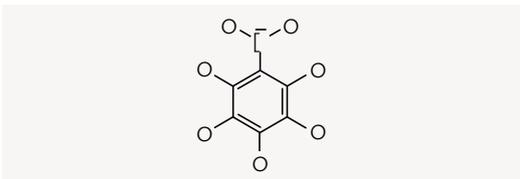
- A1 Erklären Sie, dass mit der Luminolreaktion auch minimale Blutreste nachgewiesen werden können, die sonst nicht sichtbar sind.
- A2 Sichtbare rote Farbspuren am Tatort können mit reinem Wasserstoffperoxid untersucht werden: Handelt es sich um Blut, lässt sich eine Schaumbildung beobachten. Ursächlich 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

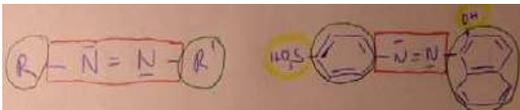
Die im Altertum verwendeten natürlichen Farbstoffe waren sehr kostbar und nur für wenige erschwinglich. Mitte des 19. Jahrhunderts setzte erstmals die industrielle Synthese von Farbstoffen ein. Die damals synthetisierten Farbstoffe wurden aus Steinkohlenteer hergestellt. Dabei handelt es sich um eine 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 Valenzstrichformel des Anilin-Moleküls

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).



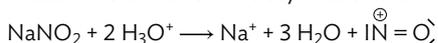
B2 Gemeinsames Strukturmerkmal der Moleküle der Azofarbstoffe: allgemein (links) und am Beispiel Orange II (rechts)

Synthese von Azofarbstoffen

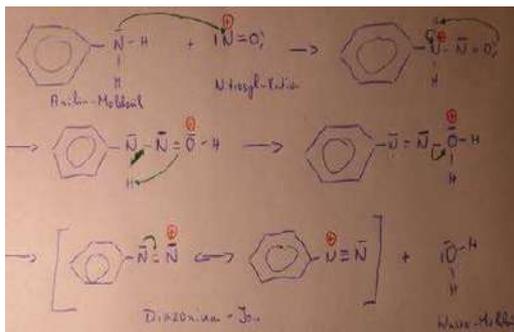
Trotz der Vielfalt der Azofarbstoffe erfolgt deren Herstellung immer nach dem gleichen Mechanismus. Edukte für die Synthese sind aromatische Amine R-NH₂, z. B.

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 aromatischen Amins mit dem Nitrosyl-Kation. Dabei greift das nichtbindende Elektronenpaar 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).



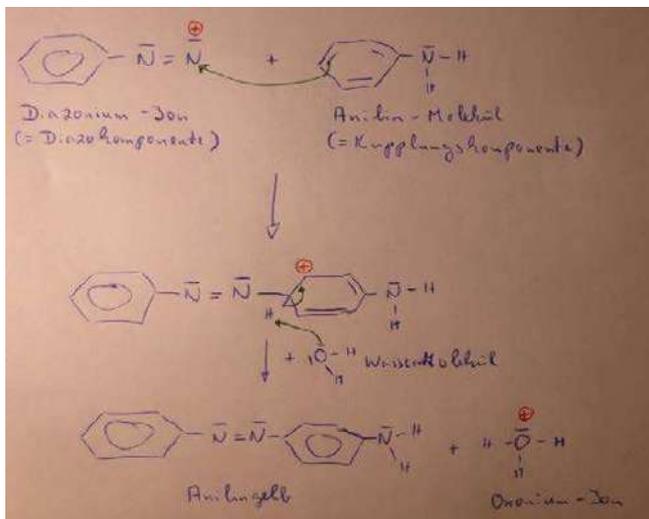
B3 1. Schritt der Synthese eines Azofarbstoffes: Mechanismus der Diazotierung

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. Anilingelb 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 Anilingelb, 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 Mal Farben 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.

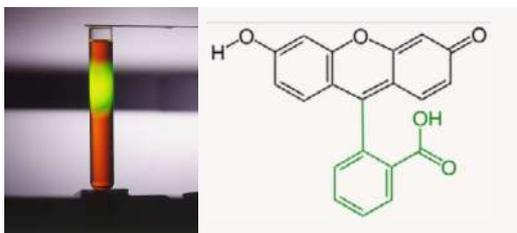


06043-086

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

2.4.5 Triphenylmethanfarbstoffe

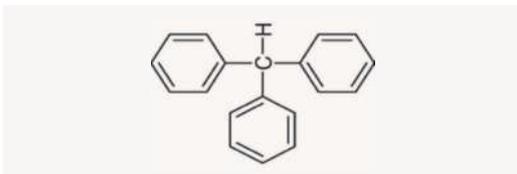
Eine weitere große Gruppe der synthetischen Farbstoffe sind die **Triphenylmethanfarbstoffe**. Nahezu alle dieser Farbstoffe werden als Indikatoren eingesetzt, darunter z. B. auch die bekannten und in der Schule häufig verwendeten Säure-Base-Indikatoren Phenolphthalein, Thymolphthalein, Thymolblau oder 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

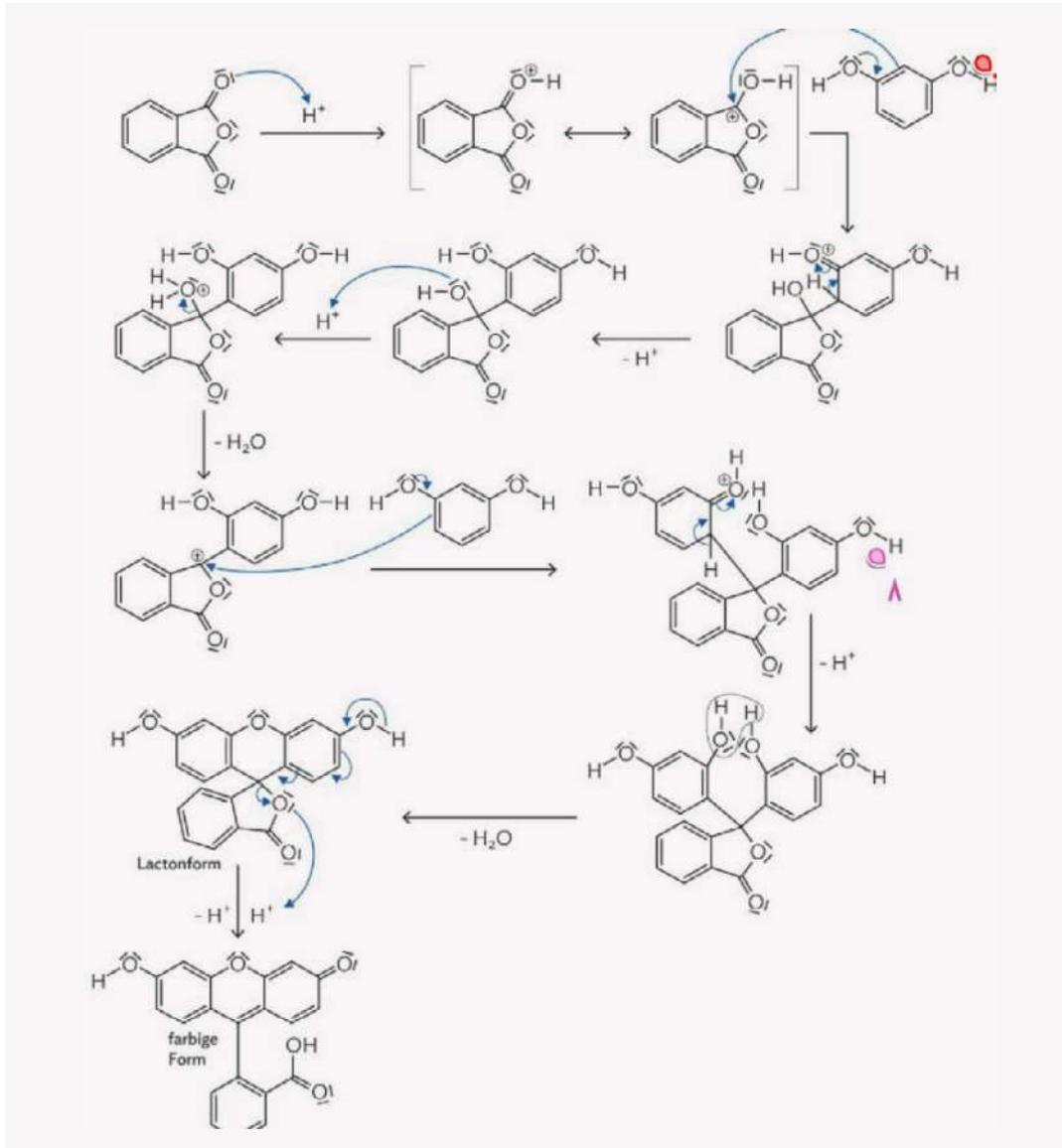
Viele Vertreter aus der Farbstoffklasse der Triphenylmethanfarbstoffe werden durch Kondensationsreaktionen (→ Kap. 4.1.3) hergestellt. Bei der Synthese von Fluorescein in **V3** werden bei der Reaktion von zwei Molekülen Resorcin und einem Molekül Phthalsäureanhydrid zwei Moleküle Wasser abgespalten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



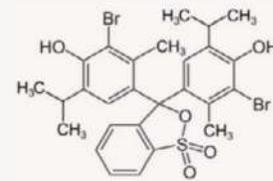
Sie verwenden Säure-Base-Indikatoren im Chemieunterricht seit einigen Jahren. Wie kommen diese Farbstoffe zu ihrer Farbe und wie funktioniert der Farbwechsel in Abhängigkeit vom sauren bzw. basischen Charakter der Lösung?

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).



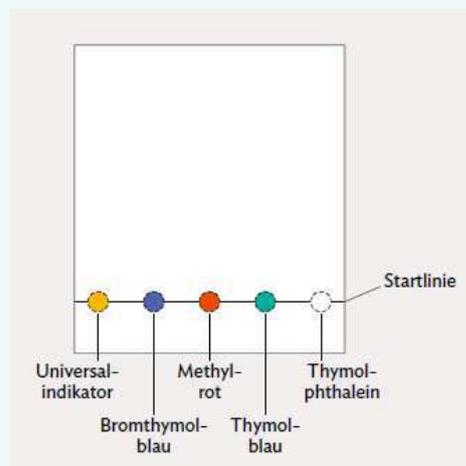
06043-087

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. $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Entnehmen Sie das Glas nach deutlicher farblicher Veränderung. Schütteln Sie das Glas kräftig und warten Sie ab. Wiederholen Sie diesen Vorgang mehrfach.

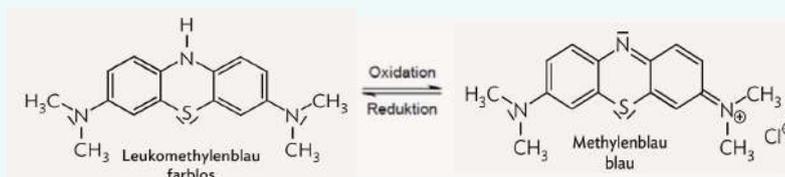
AUSWERTUNG

- 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.

- 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 ...

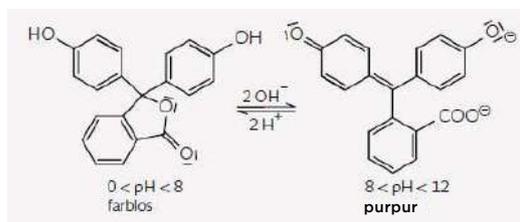
Phenolphthalein erscheint in sauren und neutralen Lösungen farblos, in basischen Lösungen purpurfarben. Neben diesen oft bekannten Abstufungen ist jedoch zu beachten, dass eine farblose, mit Phenolphthalein versetzte Lösung, nicht immer sauer sein muss – sie kann auch, ab einem pH-Wert von über 12, sehr 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 Lacton-Form 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**).

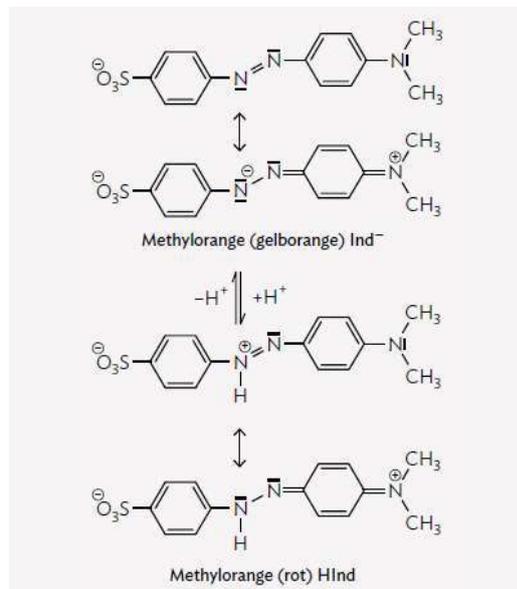
Phenolphthalein-Moleküle als Säure

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?

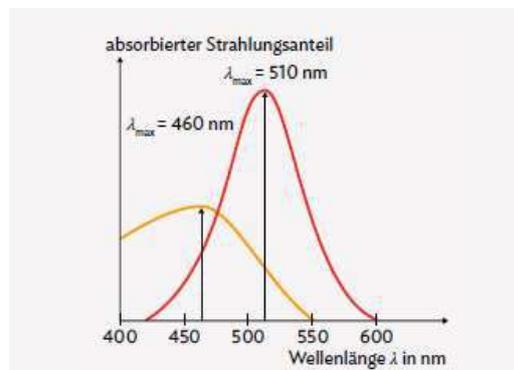
Abschätzung des Energiegehalts einer mesomeren Grenzstruktur

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 \rightarrow 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 \rightarrow QR 06043-089 der Indikator-Säure bzw. Indikator-Base zu. 

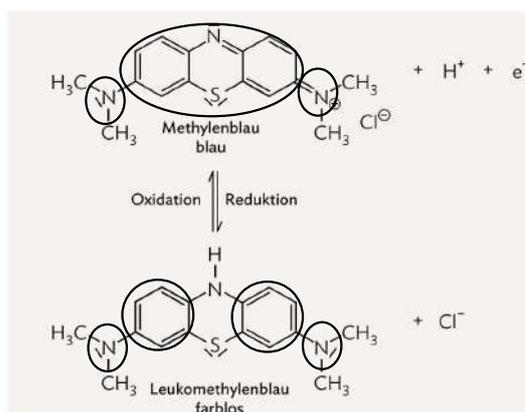
b) Erklären Sie die durch Säurezugabe auftretende Farbveränderung unter Verwendung von mesomeren Grenzstrukturen.

2.5.3 Redox-Indikatoren

Der Blue-Bottle-Versuch

Die oxidierte Form des Methyleneblau-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 λ_{\max} liegt bei 660 nm. Die Absorption sorgt für einen blauen Farbeindruck einer entsprechenden Lösung – als Feststoff liegt Methyleneblau in Form von dunkelgrünen Kristallen als Salz vor.

Die reduzierte Form des Methyleneblau-Moleküls wird als Leukomethyleneblau (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 Methyleneblau-Kations (ein Chlorid-Anion) und das Wasserstoff-Atom mit den beiden Valenzelektronen an das Stickstoff-Atom in der Mitte des Methyleneblau-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. Methyleneblau kann also als **Redox-Indikator** verwendet werden, da dieser Farbstoff in seiner oxidierten Form eine andere Farbe aufweist als in seiner reduzierten.

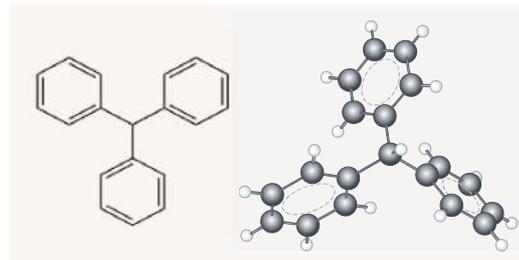


B4 Oxidierte (oben) und reduzierte Form (unten) des Methyleneblau-Moleküls mit Hervorhebung der Größe des gesamten delocalisierten Elektronensystems und der getrennten

Die Lösung entfärbt sich allmählich durch die Reaktion von Methyleneblau mit Glucose zu Leukomethyleneblau und Gluconat (V4). Durch das Schütteln werden Sauerstoff-Moleküle aus der Luft über der Lösung eingebracht, die das Leukomethyleneblau-Molekül wieder oxidieren. Der Übergang von blauer und farbloser Lösung ist so oft wiederholbar, bis entweder der gesamte Sauerstoff abgereagert 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).

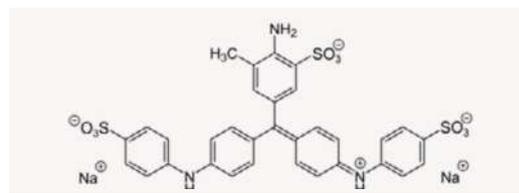
Wasserblau und der Tintenlöscher

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 delocalisierte 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 Manganionen 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](#)).



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.

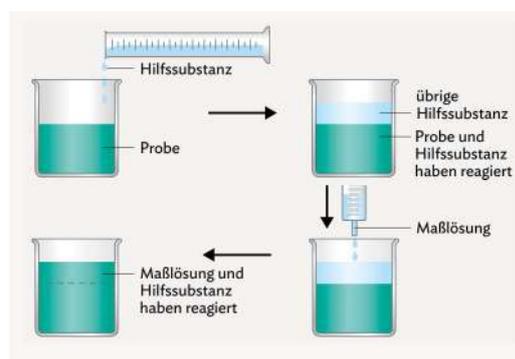
Redox-Indikatoren bei Titrationen

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.



B7 Schematische Darstellung einer Rücktitration

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 Beizensalze (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 Küpelfärbung 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 °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 Färbegrad 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.

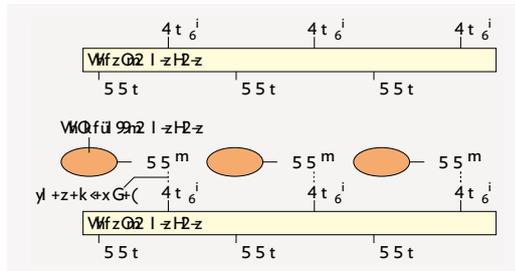
Eosin Y (B1 links) z. B. ist ein saurer Farbstoff, der in der Medizin zum Färben von Zellen genutzt wird oder in der Chemie als pH-Indikator eingesetzt werden kann. Wird Eosin Y als saurer Farbstoff in Wasser gelöst, geben die Eosin-Moleküle Protonen ab (B1 rechts). Dadurch entsteht im Farbstoff-Molekül 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 Amino-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 klar wieder auf. Durch die Ionenbindung sind die Farbstoff-Moleküle fest an die Faser gebunden.



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 farbintensiv. 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 Küpenfärbung 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.

Küpenfärbung mit Indigo

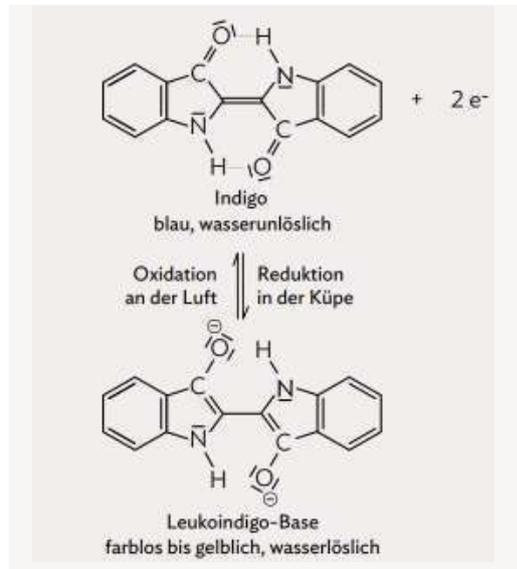
Indigo gehört seit dem Altertum zu den gebräuchlichsten Färbemitteln für blaue Textilien. Bis Mitte des 19. Jahrhunderts wurde das tiefblaue Pigment aus dem Färberwaid oder der Indigopflanze gewonnen, bevor 1878 die erste Indigosynthese im Labor gelang. Die Entwicklung eines kostengünstigen technischen Herstellungsverfahrens führte schließlich dazu, dass blau gefärbte Jeans erschwinglich und zum Massenprodukt wurden. Bis heute findet Indigo als Farbstoff der „Blue Jeans“ Einsatz.



B4 Indigo als Naturfarbstoff

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 **Küpenfärbung** bezeichnet.

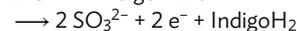
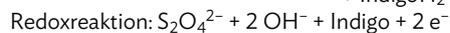
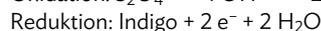
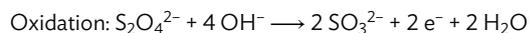
Bei Indigo-Molekülen ist über das gesamte planare Molekül eine Delokalisation des Elektronensystems gegeben. Der blaue Naturfarbstoff Indigo ist jedoch ein tiefblaues Pigment (B4) und weist eine sehr schlechte Wasserlöslichkeit auf. Dort liegen die Indigo-Moleküle in der nachfolgenden Molekülstruktur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



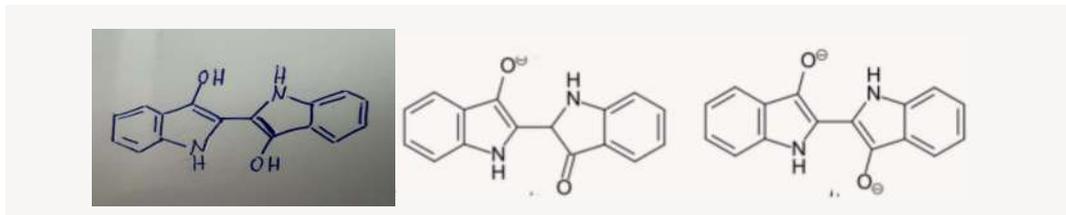
B5 Valenzstrichformeln des Indigo-Moleküls (oben) und des Leukoindigo-Moleküls (unten)

Sechsering 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-

sehen 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

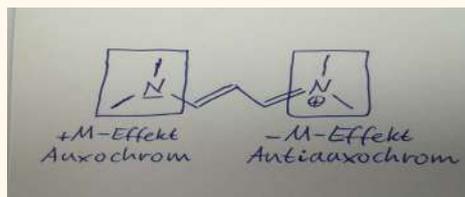
Natriumdithionit und etwas Natriumhydroxidlösung versetzt. Anschließend werden die Textilien in der Küpenlösung erhitzt und an der Luft getrocknet. Erklären Sie die beim Färben mit Purpur ablaufenden Prozesse anhand geeigneter Reaktionsgleichungen.

- 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.

Alles im Blick eA

1 Molekülbau und Farbigkeit

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. Das Chromophor kann durch Elektronendonatoren und Elektronenakzeptoren erweitert werden. Diese nehmen auch an der Mesomerie teil und erweitern das delokalisierte Elektronensystem. Eine Donator-Gruppe mit einem freien Elektronenpaar hat einen **+M-Effekt** und wird **Auxochrom** genannt. Eine Akzeptor-Gruppe hat aufgrund eines Elektronenmangels einen **-M-Effekt**, man nennt sie **Antiauxochrom**.



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.

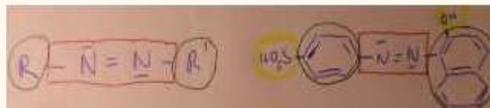
2 Ausgewählte Farbstoffklassen

Farbgebende Stoffe werden zusammenfassend als **Farbmittel** bezeichnet. Man unterscheidet dabei zwischen den in einem Lösemittel unlöslichen **Pigmenten** und den löslichen **Farbstoffen**. Es gibt eine ganze Reihe an verschiedenen Farbstoffen. Die gängigste Einteilung für Farbstoffe erfolgt anhand ihrer chemischen Struktur. Zu den beiden wichtigsten Farbstoffklassen zählen die **Azofarbstoffe** und die **Triphenylmethanfarbstoffe**.

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.

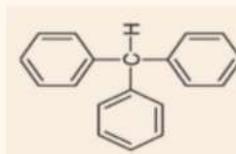
Azofarbstoffe werden in zwei Schritten hergestellt. Im ersten Syntheseschritt, der **Diazotierung**, reagieren die Moleküle eines aromatischenamins mit einem Nitrosyl-Kation. Dabei greift das nichtbindende Elektronenpaar der Amino-Gruppe am positiv geladenen Stickstoff-Atom des Nitrosyl-Kations an. Durch intramolekulare Protonenwanderungen und anschließender Abspaltung eines Moleküls Wasser entsteht als Zwischenprodukt das mesomeriestabilisierte Diazonium-Ion. In einem zweiten Schritt erfolgt die sogenannte **Azokuppung**. Dabei reagiert das Diazonium-Ion (**Diazokomponente**) nach dem Mechanismus der

elektrophilen aromatischen Substitution mit einer **Kupplungskomponente**, meist ein Derivat von Anilin oder Phenol. Als Zwischenprodukt entsteht ein mesomeriestabilisiertes Carbo-Kation, welches unter Abspaltung eines Protons zum Endprodukt, dem Azofarbstoff, reagiert.



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.

Nahezu alle Vertreter dieser Farbstoffklasse werden als Indikatoren eingesetzt, darunter z. B. auch die bekannten und in der Schule häufig verwendeten Säure-Base-Indikatoren Phenolphthalein, Thymolphthalein, Thymolblau oder Bromkresolgrün. Einige Vertreter wie z. B. das Fluorescein zeichnen sich durch ihr intensives Leuchten aus.



3 Indikatorfarbstoffe

Phenolphthalein erscheint in sauren und neutralen Lösungen farblos, in basischen Lösungen purpurfarben. 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. Die Vielfalt dieser Farbstoffklasse ergibt sich durch unterschiedliche Substituenten an verschiedenen Positionen der Kohlenwasserstoff-Sechsringe. Die Möglichkeit des Einsatzes dieser Farbstoffe als **Säure-Base-Indikatoren** ergibt sich durch die Struktur der Farbstoff-Moleküle. 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 Erweite-

rung bzw. Einschränkung des Systems delokalisierter Elektronen.

Ein weiteres Beispiel für einen Säure-Base-Indikator ist **Methylorange**, das zur Farbstoffklasse der Azofarbstoffe gehört. Die Änderung des pH-Wertes kann dazu führen, dass die Indikator-Moleküle protoniert (HInd) oder deprotoniert (Ind⁻) werden. Dadurch ändert sich die Molekülstruktur und somit das Absorptionsverhalten. Liegt das Methylorange-Molekül deprotoniert vor, erscheint die Lösung gelborange, in der protonierten Form rot. Neben Indikatoren für Säure-Base-Reaktionen gibt es auch **Redox-Indikatoren**. Farbstoffe, die als Redox-Indikatoren verwendet werden, weisen in der jeweils oxidierten Form eine andere Farbe auf als in der entsprechenden reduzierten. Meist werden sie direkt als Edukt eingesetzt und nicht nur in geringer Menge zugetropft.

4 Wechselwirkungen zwischen Farbstoff- und Faser-Molekülen

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.

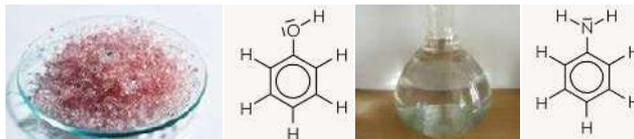
Die Moleküle **ionischer Farbstoffe** tragen in wässriger Lösung positive oder negative Ladungen, die mit entgegengesetzt geladenen funktionellen Gruppen der Faser-Moleküle **Ionenbindungen** eingehen. Je nach Art der Ladungsträger wird zwischen **kationischen** und **anionischen Farbstoffen** unterschieden. Anionische Farbstoffe werden üblicherweise als saure Farbstoffe geführt; kationische Farbstoffe als basische Farbstoffe. Ionische Farbstoffe sind wasserlöslich und meist farbintensiv. Ein Problem vieler ionischer Farbstoffe ist die geringe Wasserbeständigkeit, da die Molekül-Ionen der Farbstoff-Moleküle wieder in Lösung gehen können. Die Moleküle von **Reaktivfarbstoffen** enthalten verschiedene Bausteine: Sulfonsäure-Gruppen machen den Farbstoff in Wasser löslich. Für die Farbgebung sorgt ein Chromophor-Gerüst. Dieses ist über ein Brückenglied mit einem reaktiven Anker 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. Reaktivfarbstoffe sind waschecht und haben eine hohe Farbbrillanz. **Direktfarbstoffe** stammen überwiegend aus der Farbstoffklasse der Azofarbstoffe. Die Moleküle von Direktfarbstoffen enthalten häufig lange Ketten an konjugierten Doppelbindungen. 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 haften dabei durch **zwischenmolekulare Wechselwirkungen** an den Faser-Molekülen. Daraus ergibt sich auch die deutlich schlechtere Nassechtheit von Textilien, die mit Direktfarbstoffen gefärbt wurden.

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. Das bekannteste Beispiel ist die **Küpenfärbung mit Indigo**.

Phenol und Anilin – Benzolderivate mit besonderen Eigenschaften

Phenol und Anilin (**B1**) sind Beispiele dafür, wie kleine Veränderungen an einem Molekül große Auswirkungen auf seine Eigenschaften und Anwendungen haben können. Während beide Stoffe Moleküle mit einem Phenyl-Ring besitzen, führen die unterschiedlichen funktionellen Gruppen gemäß des Struktur-Eigenschafts-Konzepts zu völlig verschiedenen chemischen Verhaltensweisen, die aber in entscheidender Weise vom Phenyl-Ring mitgeprägt werden.



B1 Phenol als kristalliner Feststoff und zugehörige Valenzstrichformel (links), Anilin als farblose Flüssigkeit und zugehörige Valenzstrichformel (rechts)

Die Acidität von Phenol

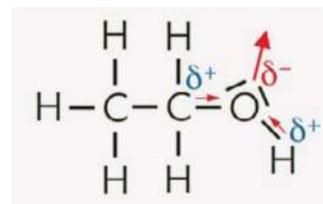
Als wässrige Lösung zeigt Phenol überraschenderweise und im Gegensatz zu aliphatischen Alkoholen saure Eigenschaften. Im Vergleich zu Ethansäure ist Phenol aber nur eine schwache Säure (**B2**). Auf der Stoffebene lassen sich die Aciditäten dieser Verbindungen quantitativ mithilfe der pK_S -Werte vergleichen. Die Acidität eines Teilchens, also die Fähigkeit ein Proton abzugeben, wird von zwei Aspekten beeinflusst: der Bindungspolarität und der Mesomeriestabilisierung.



B2 Universalindikator mit gleich konzentrierten wässrigen Lösungen von Ethansäure (links, $pK_S = 4,75$), Phenol (Mitte, $pK_S = 9,99$) und Ethanol (rechts, $pK_S = 16$)

Polarität der Bindung

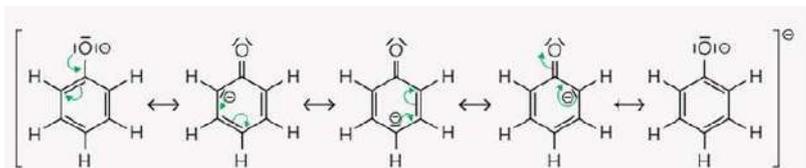
Betrachtet wird die Bindung zum Wasserstoff-Atom, das abgespalten wird. Ist dieses an elektronegative Atome, z. B. wie hier an ein Sauerstoff-Atom, gebunden, so ist die Elektronendichte am Wasserstoff-Atom niedriger ($-I$ -Effekt) und dieses kann somit leichter abgespalten werden. Dies ist aber auch bei aliphatischen Alkohol-Molekülen, z. B. Ethanol, der Fall (**B3**). Beim Phenol-Molekül können mesomere Grenzstrukturen formuliert werden, in denen ein nichtbindendes Elektronenpaar des Sauerstoff-Atoms der Hydroxy-Gruppe an der Mesomerie des Phenyl-Rings beteiligt ist. Es wird somit Elektronendichte vom Sauerstoff-Atom in den Phenyl-Ring geschoben ($+M$ -Effekt). Die Bindung in der Hydroxy-Gruppe zum Wasserstoff-Atom wird daher stärker polarisiert und das Proton kann somit leichter als in einem aliphatischen Alkohol-Molekül abgespalten werden.



B3 Intramolekulare Elektronenverschiebungen (→) im Ethanol-Molekül

Mesomeriestabilisierung

Ein weiterer wichtiger Aspekt, der für die Acidität des Phenol-Moleküls und damit den relativ niedrigen pK_S -Wert, verantwortlich ist, ist die Stabilität des gebildeten Produkt-Teilchens. Die negative Ladung des gebildeten Phenolat-Ions kann über den gesamten Phenyl-Ring delocalisiert werden (**B4**). Das Phenolat-Ion ist somit mesomeriestabilisiert und damit besonders stabil. Es wird also leicht gebildet. Die Abspaltung des Protons ist begünstigt.



B4 Mesomere Grenzstrukturen des Phenolat-Ions

Die Basizität von Anilin

Anilin zeigt in wässriger Lösung eine basische Reaktion. Vergleicht man jedoch die pK_B -Werte wässriger Lösungen von Anilin und Ethylamin, so stellt man fest, dass Anilin einen deutlich höheren pK_B -Wert hat und demnach eine nicht so starke Base wie Ethylamin ist (B5). Wie lässt sich diese Beobachtung erklären?

Anilin ist eine Base, da sich an das nichtbindende Elektronenpaar am Stickstoff-Atom ein Proton anlagern kann. Es entsteht ein Anilinium-Ion. Auch hier müssen das Edukt-Teilchen und das entstehende Produkt-Teilchen sowie die jeweiligen mesomere Grenzstrukturen betrachtet werden, um die schwächere Basizität im Vergleich zu Ethylamin und Ammoniak erklären zu können. Im Anilin-Molekül erweitert das nichtbindende Elektronenpaar das delokalisierte Elektronensystem des Phenyl-Rings und ist an der Mesomerie beteiligt (+M-Effekt). Es steht somit nicht mehr so gut für die Anlagerung eines Protons zur Verfügung.

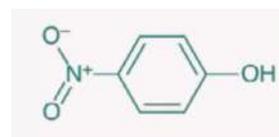
Für das gebildete Anilinium-Ion lassen sich nur zwei mesomere Grenzstrukturen formulieren, da das nichtbindende Elektronenpaar am Stickstoff-Atom nicht mehr existiert. Zudem ist die positive Ladung nicht delocalisiert, sondern befindet sich ausschließlich am Stickstoff-Atom. Das gebildete Ion ist somit nicht so stabil wie das Edukt-Molekül Anilin. Die Anlagerung eines Protons an das Stickstoff-Atom ist also erschwert.

Stoff	pK_B -Wert
Ethylamin	3,3
Ammoniak	4,75
Anilin	9,4

B5 pK_B -Werte einiger Moleküle

AUFGABEN

- Erläutern Sie den niedrigen pK_S -Wert eines Ethansäure-Moleküls im Vergleich zu einem Ethanol-Molekül. Zeichnen Sie dazu ebenfalls die notwendigen mesomeren Grenzstrukturen.
- Erklären Sie, dass für ein aliphatisches Alkohol-Molekül keine mesomeren Grenzstrukturen formuliert werden können.
- Zeigen Sie die Delokalisierung der Elektronen des Phenol-Moleküls, indem Sie alle möglichen mesomeren Grenzstrukturen formulieren.
- Berechnen Sie den pK_B -Wert eines Phenolat-Ions und deuten Sie diesen Wert im Vergleich zu Ammoniak ($pK_B = 4,75$).
- Formulieren Sie eine Reaktionsgleichung, die die basische Reaktion einer wässrigen Anilinlösung veranschaulicht und kennzeichnen Sie die korrespondierenden Säure-Base-Paare.
- Recherchieren Sie den Grund für den höheren pK_B -Wert eines Ammoniak-Moleküls im Vergleich zu einem Ethylamin-Molekül.
- Weitere Substituenten am Phenyl-Ring sind in der Lage die Acidität von Phenol zu beeinflussen. Bei 4-Nitrophenol befindet sich neben der Hydroxy-Gruppe auch eine Nitro-Gruppe am aromatischen Ring (B6). Erarbeiten Sie eine begründete Hypothese über die Acidität von 4-Nitrophenol im Vergleich zu Phenol. Formulieren Sie zudem mesomere Grenzstrukturen eines 4-Nitrophenol-Moleküls.
- Von den Stoffen 2-Nitroanilin, 2-Nitrophenol, Phenol und Anilin werden gleich konzentrierte wässrige Lösungen hergestellt. Ordnen Sie die Lösungen nach steigendem pH-Wert und begründen Sie Ihre Entscheidung mithilfe mesomere Grenzstrukturen der Edukt-Teilchen.



B6 Valenzstrichformel eines 4-Nitrophenol-Moleküls

3.6.4 Pufferwirkung in biologischen und technischen Systemen

Sowohl bei bestimmten biologischen Vorgängen als auch in technischen Anwendungen ist es oft relevant, dass der pH-Wert konstant bleibt. Nur dann können Prozesse optimal ablaufen.

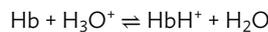
Puffersysteme im Blut

Der pH-Wert des menschlichen Blutes muss in einem engen Bereich zwischen 7,35 und 7,45 annähernd konstant gehalten werden. Bereits geringe pH-Wert-Schwankungen können lebensbedrohlich werden, da die Aktivität wichtiger Enzyme durch Veränderungen in ihrer Molekülstruktur verringert wird (→ Kap. 4.3.2). Fällt der pH-Wert unter den Wert von 7,35, kann eine **Acidose** zu irreparablen Zellschäden führen. Steigt der pH-Wert über 7,45, tritt eine **Alkalose** ein. Im Blut (**B1**) sorgen verschiedene Puffersysteme dafür, dass der pH-Wert annähernd konstant bleibt. Das Kohlensäure-Hydrogencarbonat-Puffersystem (→ Kap. 3.6.2) spielt dabei die wichtigste Rolle. Kommt es durch saure Stoffwechselprodukte zu einer Erniedrigung des pH-Wertes im Blut, fangen Hydrogencarbonat-Ionen die Oxonium-Ionen ab, wobei Kohlensäure-Moleküle entstehen, die wiederum in Kohlenstoffdioxid- und Wasser-Moleküle zerfallen. Das entstandene Kohlenstoffdioxid kann dann über die Lunge abgeatmet werden (**B1**). Umgekehrt können bei einer Erhöhung des pH-Wertes Kohlensäure-Moleküle als Protonendonatoren reagieren und so den pH-Wert annähernd konstant halten (**B1**). Allerdings hat das Blut auch die Aufgabe, das Kohlenstoffdioxid, welches in den Zellen des Gewebes produziert wird, aufzunehmen und zur Lunge zu transportieren, wo es letztlich wieder ausgeschieden wird. Die ins Blut aufgenommenen Kohlenstoffdioxid-Moleküle re-

agieren enzymkatalysiert zu Oxonium-Ionen und Hydrogencarbonat-Ionen.

Die so erzeugten Oxonium-Ionen werden hauptsächlich durch das **Hämoglobin-Puffersystem (Hb/HbH⁺-Puffer)** abgefangen. Nach dem Prinzip von LE CHATELIER (→ 23, Kap. 1) führt diese Beeinflussung der Gleichgewichtsreaktion zu einer erhöhten Aufnahme von Kohlenstoffdioxid aus den Körperzellen ins Blut.

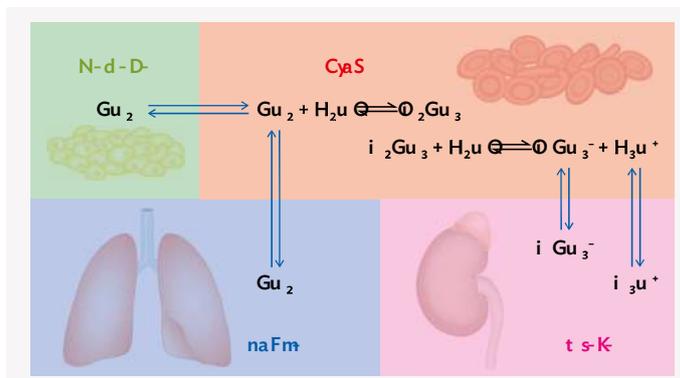
Die Wirkungsweise des Hämoglobin-Puffersystems kann vereinfacht mit folgender Gleichung beschrieben werden:



Neben dem Hämoglobin-Puffersystem und dem Kohlensäure-Hydrogencarbonat-Puffer sorgen weitere Puffersysteme wie z. B. der **Hydrogenphosphat-Puffer** für einen konstanten pH-Wert des Blutes.

PCR: Puffer bei Polymerase-Kettenreaktionen

Spätestens seit der Covid-19-Pandemie und der Allgegenwärtigkeit von sogenannten PCR-Tests kennt wahrscheinlich jeder diese Abkürzung. Sie steht für „*polymerase chain reaction*“ oder „**Polymerase-Kettenreaktion**“. Bei der Technologie geht es darum, kleine Mengen kurzer DNA-Stränge zu vervielfältigen und so beispielsweise Covid-19-Krankheitserreger sicher nachzuweisen. Eine PCR-Untersuchung wird in mehreren Zyklen durchgeführt. Die Produkte eines Zyklus dienen als Edukte des nächsten – deswegen spricht man auch von einer Kettenreaktion. Hierbei werden im ersten Schritt die DNA-Stränge durch Erhitzen voneinander getrennt. Auf jedem Strang wird dann ein spezielles Molekül, ein sogenannter Primer, positioniert, der den Startpunkt für die Vervielfältigung bildet. Dort dockt dann das Enzym DNA-Polymerase an und kopiert den Strang. Danach wird dieser Vorgang mehrere Dutzend Male wiederholt. Damit alle Zyklen unter denselben Bedingungen ablaufen, werden u. a. Pufferlösungen verwendet. Diese sorgen dafür, dass der pH-Wert während des Prozesses konstant gehalten wird und „Kopierfehler“ vermieden werden. Während bei den PCR-Tests geprüft wird, ob und wie viel Virus-DNA vorhanden ist, weist ein Corona-Schnelltest nach, ob Virusproteine vorhanden



B1 Das Kohlensäure-Hydrogencarbonat-Puffersystem im Blut



B2 Antigen-Schnelltest mit beigelegter Pufferlösung

sind. Auch bei diesen „Antigen-Schnelltests“ für den Hausgebrauch ist es wichtig, dass keine pH-Wertschwankungen erfolgen. Die dafür eingesetzten Pufferlösungen kennt man als kleine Fläschchen, die den Tests beiliegen (**B2**).

Puffer in der Galvanotechnik

Bei der Galvanotechnik (→ Kap. 5.4.4) handelt es sich um Verfahren zur Abscheidung von Metallen in einem elektrolytischen Bad, beispielsweise zur Beschichtung von Werkstücken. Da bei großtechnischen Anlagen viele Werkstücke gleichzeitig beschichtet werden (**B3**), ist eine gleichbleibende Qualität besonders wichtig. Hierbei werden oft saure oder basische Elektrolytlösungen verwendet. Der Einsatz von Puffern verhindert pH-Wertschwankungen und somit auch unerwünschte Nebenreaktionen. Im sauren Milieu möchte man dadurch zum Beispiel die Entwicklung von Wasserstoffgas verhindern. Weiterhin kann die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten dazu führen, dass sich die Eigenschaften der Elektroden verändern, weil sich diese Produkte darauf ablagern. Zudem können sich Nebenprodukte auch in



B3 Tauchbad in einer Verzinkerei

den Schichten der abzuscheidenden Metalle sammeln und so für eine verminderte Qualität der Beschichtung (durch verminderten Glanz oder Sprödigkeit) sorgen. Die Bildung solcher Nebenprodukte kann durch den Einsatz von Puffern vermieden werden.

Weitere Anwendung und Vorkommen von Puffersystemen

Säure-Base-Puffer kommen in noch vielen anderen natürlichen und technischen Systemen vor, in denen die zulässigen pH-Wertschwankungen begrenzt sind.

Der Kohlensäure-Hydrogencarbonat-Puffer (**Carbonat-Puffer**) spielt z. B. auch in den Ozeanen eine entscheidende Rolle bei der Regulierung des pH-Wertes des Meerwassers (Informationen → QR 06043-093). Seine Verbindungen helfen, den pH-Wert stabil zu halten und die Auswirkungen von Säureeinträgen wie z. B. durch Kohlenstoffdioxidemissionen abzumildern. In Aquarien und Teichen ist dieser Puffer ebenfalls wichtig für die Aufrechterhaltung eines stabilen pH-Wertes im Wasser, was für das Wohlbefinden von Fischen und anderen Wasserlebewesen von Bedeutung ist.

Der Hydrogenphosphat-Puffer (**Phosphat-Puffer**) ist ein weiteres wichtiges chemisches Puffersystem und findet breite Anwendung in natürlichen und biologischen Prozessen. In der medizinischen Diagnostik und der Molekularbiologie wird dieser Puffer häufig in Pufferlösungen verwendet, um stabile Bedingungen für Experimente und Analysen zu schaffen. Für die Landwirtschaft ist dieser Puffer ebenfalls von Bedeutung, da Phosphate auch im Boden vorhanden sind. Dort spielen sie eine wichtige Rolle für das Pflanzenwachstum. Der Phosphat-Puffer im Boden beeinflusst die Verfügbarkeit von Nährstoffen für Pflanzen und hat so eine Auswirkung auf die Bodenchemie.

Bei biologischen und technischen Prozessen (z. B. im Blut, bei PCR- und Antigentests, in der Galvanotechnik, im Meerwasser und in der Landwirtschaft) verhindern Puffer durch das Abfangen von pH-Wertschwankungen unerwünschte Nebenreaktionen.

AUFGABEN

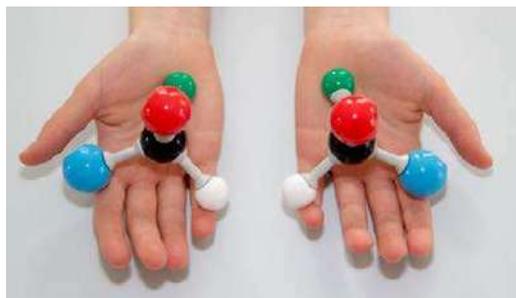
- A1** Erläutern Sie anhand des Kohlensäure-Hydrogencarbonat-Gleichgewichts, was bei einer Acidose bzw. einer Alkalose passiert.
- A2** In Reformhäusern oder auch online wird häufig „Basenpulver“ angeboten, welches den Körper „entsäuern“ soll. Beurteilen Sie auf Grundlage Ihres Wissens über Puffersysteme im Blut die Sinnhaftigkeit dieses Produkts.
- A3** Recherchieren Sie weitere Einsatzmöglichkeiten von Puffersystemen zur Einstellung von pH-Werten wässriger Lösungen in Medizin, Umwelt und Technik und bewerten Sie für deren dortigen Einsatz die Vor- und Nachteile anhand selbstgewählter Bewertungskriterien.

Enantiomere und die FISCHER-Projektion

Chirale Kohlenstoff-Atome erkennen

Voraussetzung für die Existenz von Stereoisomeren ist das Vorhandensein von mindestens einem chiralen Kohlenstoff-Atom. So werden Atome genannt, die mindestens vier verschiedene Substituenten (Bindungspartner) haben.

Meist handelt es sich dabei um Kohlenstoff-Atome und die Bindungspartner können Atome oder ganze Molekül-Teile sein. Im gezeigten Beispiel in **B1** hat das zentrale Kohlenstoff-Atom vier verschiedene Substituenten (als verschiedenfarbige Kugeln gekennzeichnet). Diese lassen sich auf genau zwei verschiedene Arten anordnen, sodass Isomere entstehen, die sich genau wie Bild und Spiegelbild (oder wie die linke zur rechten Hand) verhalten. Diese besonderen Stereoisomere nennt man Enantiomere.

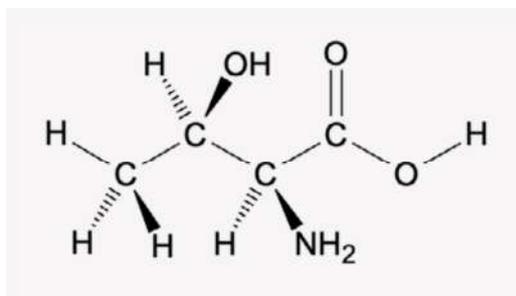


B1 Bei Enantiomeren verhalten sich die Verbindungen wie Bild und Spiegelbild zueinander bzw. wie die linke zur rechten Hand.

Enantiomere identifizieren

Die Aminosäure Threonin (2-Amino-3-hydroxybutansäure) besitzt zwei chirale Kohlenstoff-Atome, wodurch sich rechnerisch vier verschiedene Stereoisomere ergeben, da die Substituenten an jedem chiralen Kohlenstoff-Atom auf genau zwei Arten angeordnet werden können. **B2** zeigt eines dieser Stereoisomere.

Weinsäure (2,3-Dihydroxybutandisäure) ist ein weit verbreiteter Lebensmittelzusatzstoff. Das Weinsäure-Molekül enthält zwei chirale Kohlenstoff-Atome. Daher müssten theoretisch vier Stereoisomere der Weinsäure bzw. zwei Enantiomerenpaare existieren, da an jedem chiralen Kohlenstoff-Atom die verschiedenen Substituenten auf genau zwei unterschiedliche Arten angeordnet werden können.



B2 Ein Stereoisomer von Threonin

Die FISCHER-Projektion

Eine ausführliche Anleitung zur Erstellung von FISCHER-Projektionsformeln finden Sie unter [QR 06043-094](#).

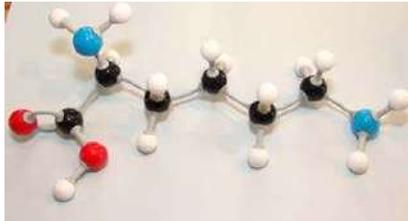
Alternativ kann man FISCHER-Projektionsformeln auch mithilfe von Molekülmodellen erstellen. Wie man dabei vorgeht, ist nachfolgend beispielhaft für die Aminosäure Lysin (2,6-Diaminohexansäure) beschrieben:

- Erstellen Sie das Kugelstabmodell des Moleküls (**B3**).
- Ordnen Sie alle Kohlenstoff-Atome in einer Reihe an und drehen Sie die Einfachbindungen so, dass die senkrecht zur Kohlenstoff-Kette angeordneten Bindungen nach vorne (zum Betrachter hin) zeigen. Die C–C-Bindungen müssen dabei im Modell gebogen werden können (**B4**).

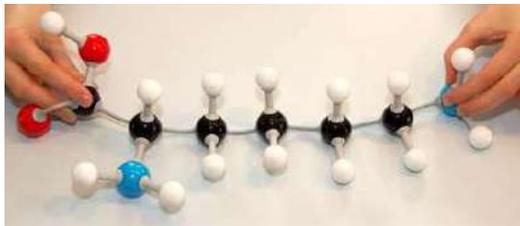


06043-094

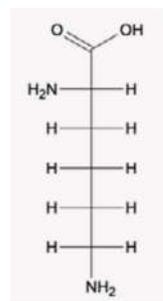
- Drehen Sie die Kohlenstoff-Kette so, dass die Carboxy-Gruppe oben liegt (hier um 90 Grad nach rechts) und übernehmen Sie dann die FISCHER-Projektionsformel direkt vom Modell, wobei Kohlenstoff-Atome nicht gezeichnet werden (**B5**).



B3 Kugelstabmodell von Lysin



B4 Gestrecktes Modell von Lysin



B5 FISCHER-Projektionsformel von Lysin

AUFGABEN

1. Erstellen Sie mit dem Molekülbaukasten ein Modell der Aminocarbonsäure Leucin (2-Amino-4-methylpentansäure) und vergleichen Sie Ihr Modell mit den Modellen Ihrer Mitschülerinnen und Mitschüler. Versuchen Sie durch Verdrehen der Einzelbindungen die jeweiligen Modelle zur Deckung zu bringen. Nicht immer gelingt dies. Beschreiben Sie möglichst genau die Ursache dieses Phänomens.
2. Identifizieren Sie (falls vorhanden) alle chiralen Kohlenstoff-Atome in den aufgeführten Verbindungen. Formulieren Sie dafür ggf. zuerst die Valenzstrichformel des jeweiligen Moleküls.
 - a) Glycin (Aminoethansäure)
 - b) Alanin (2-Aminopropansäure)
 - c) 3-Methylhexan
 - d) Glucose
3. Erstellen Sie am Computer 3-D-Modelle von Kugelstabdarstellungen aller vier Stereoisomere von Threonin (**B2**).
4. Identifizieren Sie in Ihren in 3. erstellten Modellen die chiralen Kohlenstoff-Atome von Threonin.
5. Vergleichen Sie Ihre vier Threonin-Modelle und ordnen Sie diese jeweils zu Enantiomerenpaaren („Spiegelbildpaaren“). *Hinweis:* Dafür müssen die Modelle evtl. gedreht werden.
6. Zeigen Sie mithilfe von Kugelstabmodellen oder FISCHER-Projektionsformeln der Weinsäure, dass es in einem Weinsäure-Molekül tatsächlich weniger als vier Stereoisomere gibt.
7. Erstellen Sie nach der obigen Anleitung die FISCHER-Projektionsformel von Glutaminsäure (2-Aminopentansäure). Dokumentieren Sie alle Arbeitsschritte mit Fotos (**B3, B4**).
8. Geben Sie von Lysin (**B5**) und Glutaminsäure (vgl. 7.) jeweils die FISCHER-Projektionsformeln der beiden Enantiomere an und benennen Sie diese korrekt.

Auftrennung verschiedener Stoffe mittels Elektrophorese

Die **Elektrophorese** (→ Kap. 4.1.6) ist eine analytische Methode, mit deren Hilfe sich geladene Teilchen in Lösung innerhalb eines elektrischen Feldes auftrennen lassen. Die Teilchen, die in Lösung bei dem herrschenden pH-Wert als Anionen vorliegen, bewegen sich zum Pluspol, die Kationen zum Minuspol. Liegen Teilchen als Zwitterionen vor, bewegen sie sich nicht. Neben der Ladung hängt die Bewegungsgeschwindigkeit der Teilchen auch von ihrer Größe ab. Je kleiner die Teilchen sind, desto schneller lassen sie sich im elektrischen Feld bewegen. Das bedeutet, kleinere Teilchen legen eine weitere Strecke zurück als große. Aufgrund dieser Eigenschaften lassen sich über Elektrophorese untersuchte Teilchen charakterisieren.

V1 Elektrophorese von Farbstofflösungen



Alle Moleküle, die mindestens je eine positiv und negativ geladene funktionelle Gruppe besitzen, haben einen isoelektrischen Punkt (→ Kap. 4.1.2), an dem sie in ihrer zwitterionischen Form vorliegen. So haben auch Farbstoff-Moleküle, die oft auxochrome und anti-auxochrome funktionelle Gruppen besitzen (→ Kap. 2.3.2), eine zwitterionische Form. Da diese Moleküle aber oft sehr komplex sind, ist ihr isoelektrischer Punkt nicht immer genau bestimmbar, es kann nur ein Bereich angegeben werden. In **B1** finden Sie eine Übersicht über gängige Lebensmittelfarbstoffe und ihre isoelektrischen Bereiche (IEB).

Farbstoff	Farbe	IEB
Tartrazin (E102)	Gelb	3,0 – 4,0
Allura Red AC (E129)	Rot	4,0 – 5,0
Brilliantblau FCF (E133)	Blau	4,5 – 5,0
Chlorophyllin (E140)	Grün	8,0 – 9,0
Anthocyane (E163)	Violett	9,0 – 10,0

B1 Gängige Lebensmittelfarbstoffe und ihre IEB

Planen Sie ein Experiment zur Auftrennung der Farbstoffe in wässriger Lösung und stellen Sie eine Hypothese im Hinblick auf die Qualität der Auftrennung auf. Es stehen Ihnen folgende Materialien und Chemikalien zur Verfügung:

- Pufferlösung (Phosphat-Citrat-Puffer mit pH-Wert 6,0)
- verschiedene Farbstoffe
- destilliertes Wasser
- Pipetten
- Lineal
- Filterpapier
- Elektrophoresegerät oder einfache Apparatur zur Spannungsversorgung
- Petrischalen
- Erlenmeyerkolben

ENTSORGUNG: G2

V2 Elektrophorese von Aminocarbonsäuregemischen



Die isoelektrischen Punkte (IEP) der proteinogenen Aminocarbonsäuren sind gut bekannt. **B2** zeigt eine Auflistung ausgewählter Aminocarbonsäuren und ihrer isoelektrischen Punkte.

Mithilfe der Elektrophorese lassen sich die Aminocarbonsäuren voneinander trennen. Dies kann in der praktischen Anwendung genutzt werden, um die Bestandteile von hydrolysierten Proteinen zu charakterisieren.

Planen Sie Experimente zur Charakterisierung der Aminocarbonsäure-Bausteine von Glutathion. Führen Sie die Experimente nach Rücksprache mit Ihrer Lehrkraft durch. Es stehen Ihnen hierfür folgende Materialien und Chemikalien zur Verfügung:

Aminocarbonsäure	IEP
Alanin	6,0
Arginin	10,8
Asparaginsäure	3,0
Cystein	5,1
Glutaminsäure	3,2
Glycin	6,0
Lysin	9,7
Methionin	5,7

B2 Verschiedene Aminocarbonsäuren und ihre IEP

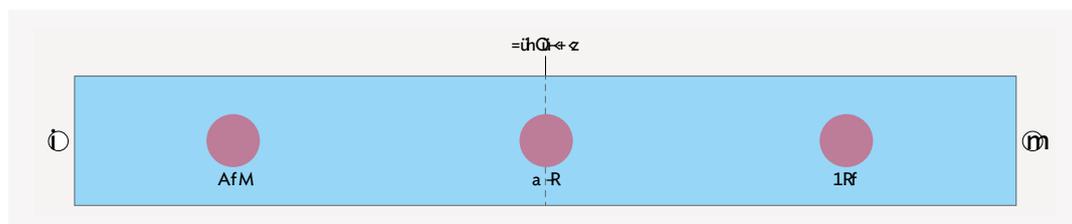
- Pufferlösung (Phosphat-Citrat-Puffer mit pH-Wert 6,0)
- verschiedene Aminocarbonsäuren
- Glutathion
- konzentrierte salzsaure Lösung
- destilliertes Wasser
- Ninhydrin-Regenz
- Pipetten
- Lineal
- Filterpapier
- Elektrophoresegerät oder einfache Apparatur zur Spannungsversorgung
- Petrischalen
- Erlenmeyerkolben
- Wärmequelle (z. B. Föhn)

ENTSORGUNG: G2

Hinweis: Achten Sie bei beiden Versuchen darauf, dass die Filterpapiere während der Elektrophoresevorgänge auf einer angefeuchteten, ebenen Fläche liegen. Beachten Sie außerdem die notwendigen Sicherheitsvorkehrungen bei der Arbeit mit elektrischem Strom.

AUFGABEN

1. Beschreiben Sie den Prozess der Elektrophorese und erklären Sie den Einfluss von Teilchenladung und Teilchengröße im Hinblick auf die Auftrennung eines Stoffgemisches.
2. Erklären Sie den Einfluss des pH-Wertes auf die Auftrennung der Moleküle in **V1** und **V2**.
3. Vergleichen Sie die Ergebnisse der Farbstoff- (**V1**) und Aminocarbonsäuretrennung (**V2**), indem Sie auf die Unterschiede der Beweglichkeit der Moleküle eingehen.
4. Skizzieren Sie den Aufbau eines Elektrophoresegeräts. Beschriften Sie die wichtigsten Komponenten des Aufbaus und erklären Sie deren Funktion im Kontext der beiden Versuche **V1** und **V2**.
5. Beurteilen Sie, inwiefern die Ergebnisse der Elektrophorese der Aminocarbonsäuren aus **V2** Rückschlüsse auf die Struktur des Peptid-Moleküls zulassen. Zeigen Sie ebenfalls Grenzen der Analyse mittels Elektrophorese auf.
6. Diskutieren Sie die Vor- und Nachteile der Elektrophorese im Vergleich zu anderen Trennmethoden wie der Chromatografie oder Zentrifugation. Berücksichtigen Sie dabei Aspekte wie Auflösung, Geschwindigkeit und Einsatzmöglichkeit bezogen auf unterschiedliche Molekültypen.
7. In **B3** ist das Elektropherogramm der drei Aminocarbonsäuren Asparaginsäure (Asp), Glycin (Gly) und Lysin (Lys) dargestellt. Leiten Sie aus **B2** und **B3** den pH-Wert der bei der Elektrophorese verwendeten Pufferlösung ab und begründen Sie anhand geeigneter Valenzstrichformeln die Position bzw. die Wanderungsrichtung der drei Aminocarbonsäuren.

**B3** Elektropherogramm

4.2.2.1 Strukturen und Eigenschaften von Proteinen

Globuläre Proteine

Myoglobin und Hämoglobin (→ Kap. 4.2.5) gehören zu den **globulären Proteinen**. D.h. sie sind kompakt und annähernd kugelförmig aufgebaut. Diese Raumstruktur wird erreicht, indem sich die Aminocarbonsäurekette so faltet, dass die Seitenketten unpolare Aminosäuren im Inneren des Proteins und die Seitenketten von polaren Aminosäuren auf der Oberfläche des Proteins liegen. Diese Anordnung erleichtert die Löslichkeit in Wasser und begünstigt die Bindung von hydrophoben Stoffen im Inneren. Im Fall von Myoglobin bzw. Hämoglobin befindet sich die unpolare **Häm-Gruppe** im Inneren des Proteins (B1). Dabei handelt es sich um einen sogenannten **Porphyrin-Ring**, ein scheibenartig aufgebautes Molekül, in dessen Zentrum sich ein Fe^{2+} -Ion befindet (→ Kap. 4.2.5).

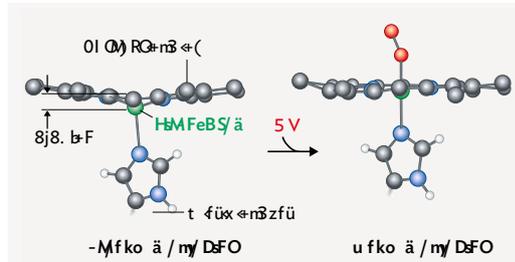


B1 Modell von Myoglobin mit Häm-Gruppe (grün)

Die Häm-Gruppe dient als Andockstelle für Sauerstoff-Moleküle, welche über eine Komplexbindung an das zentrale Fe^{2+} -Ion binden. Die restlichen Bindestellen des Eisen(II)-Ions werden von den Stickstoff-Atomen des Porphyrin-Rings bzw. der Seitenkette des Aminosäure-Moleküls von Histidin des Protein-Moleküls besetzt.

Hämoglobin, im Unterschied zu Myoglobin, besitzt eine Quartärstruktur. Diese entsteht durch die Aggregation von vier Untereinheiten zu einem ebenfalls globulären **Tetramer**. Die Untereinheiten ähneln in ihrer räumlichen Struktur stark Myoglobin und enthalten ebenfalls jeweils eine Häm-Gruppe. Dabei besitzen immer zwei Untereinheiten (Hb α bzw. Hb β) eine identische Primärstruktur (→ Kap. 4.2.5).

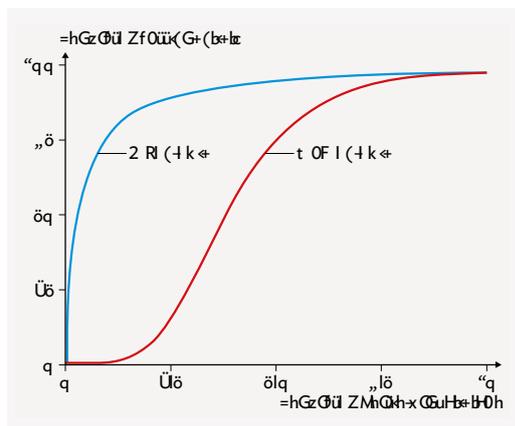
Sobald das erste Sauerstoff-Molekül an das noch unbesetzte Hämoglobin-Molekül (Desoxyhämoglobin) bindet, verschieben sich dessen Untereinheiten leicht gegeneinander. Man spricht von einer **Konformationsänderung**. Dabei ändern sich außerdem die Tertiärstrukturen der Hämoglobin-Untereinheiten, was zu einer Verschiebung der Position des Histidin-Restes am Porphyrin-Ring auch in den unbesetzten Häm-Gruppen führt. Dies wiederum erhöht die Sauerstoffaffinität der unbesetzten Häm-Gruppen (B2). Durch diesen Mechanismus wird die Sauerstofftransportfähigkeit von Hämoglobin massiv verbessert.



Hier folgt eine Abbildung zur Konformationsänderung

B2 Bindet ein Sauerstoff-Molekül an eine Häm-Gruppe verschiebt sich ein Histidin-Rest (oben). Dies bewirkt eine Konformationsänderung (unten), die die Sauerstoffaffinität der unbesetzten Häm-Gruppen erhöht.

Bei einem hohen Sauerstoffpartialdruck (im Lungengewebe) wird Sauerstoff sehr leicht von Hämoglobin aufgenommen und bei geringem Sauerstoffpartialdruck (im Muskelgewebe) der Sauerstoff leichter wieder an Myoglobin abgegeben. Betrachtet man die Sauerstoffsättigung in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck, so erkennt man bei Hämoglobin aufgrund der Wechselwirkung der Untereinheiten – im Gegensatz zu Myoglobin – einen S-förmigen Kurvenverlauf (B3).



B3 Sauerstoffsättigung von Myoglobin und Hämoglobin in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks

Weitere Klassen der Proteine

Neben den globulären Proteinen gibt es noch viele weitere Klassen von Proteinen:

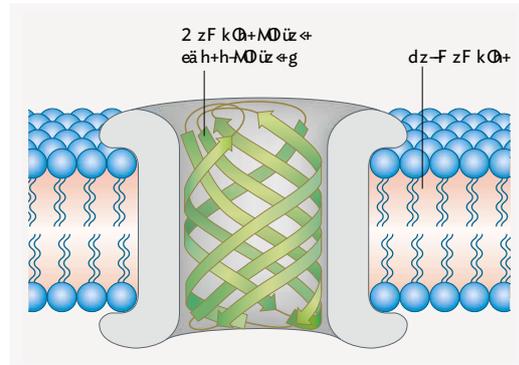
Keratin gehört z. B. zu den sogenannten **Faserproteinen** und verleiht Haaren und Nägeln ihre hohe Festigkeit. Grundbaustein des **α -Keratins** sind Proteine die v. a. aus α -Helices bestehen. Diese Monomere verdrillen sich und lagern sich längs zu dickeren **Filamenten** und **Fibrillen** zusammen, sodass eine Faser entsteht (B4).

Hier folgt eine Abbildung zum Aufbau von α -Keratin

B4 α -Keratin besteht aus aneinandergelagerten Monomerbausteinen, die hauptsächlich α -Helices enthalten (blaue Bereiche) und eine Faser bilden.

Dabei werden die Monomer-Moleküle nur von relativ schwachen zwischenmolekularen Wechselwirkungen zusammengehalten, die unter Zugbelastung gelöst und neu geknüpft werden können. Durch die Verdrillung der Filamente ist die Faser elastisch und gleichzeitig sehr zugstabil. Nach außen hin sind die Fasern unipolar und schlecht wasserlöslich, da Wasser, das zwischen die Monomere eindringt, die Elastizität der Faser zerstören würde.

Membranproteine sind ganz oder teilweise in Zellmembranen eingebettet. Oft handelt es sich hierbei um **Kanalproteine**, durch die kleine Moleküle kontrolliert



B5 Teil eines Kanalproteins in einer Zellmembran: β -Faltblätter bilden einen geschlossenen Zylinder, durch den kleine Teilchen die Membran kontrolliert passieren.

durch die Membran hindurchtreten können. Der Kanal wird dabei häufig von β -Faltblättern gebildet, die zusammen einen geschlossenen Zylinder bilden, den entsprechende Moleküle und Ionen passieren können (B5). Ein weiteres Beispiel für Membranproteine sind **Rezeptoren**, an die Hormone nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip andocken können, und dadurch in der Zelle eine spezifische Reaktion auslösen.

Globuläre Proteine sind kugelförmig aufgebaut, wobei hydrophobe Seitenketten nach innen und hydrophile Seitenketten nach außen gerichtet sind.

Faserproteine bestehen meist aus miteinander verdrillten Monomeren, welche durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Diese Proteine sind oft elastisch und gleichzeitig sehr zugstabil. Kanalproteine ermöglichen kleinen Molekülen den kontrollierten Durchtritt durch Zellmembranen. Diese Proteine enthalten oft einen geschlossenen Zylinder aus β -Faltblättern.

AUFGABEN

- A1** Recherchieren Sie die Wirkung von Kohlenstoffmonooxid auf Hämoglobin und begründen Sie die hohe Giftigkeit dieses Stoffes.
- A2** Bei einem pH-Wert < 7 sinkt die Sauerstoffaffinität von Hämoglobin. Dieses Phänomen nennt man Bor-Effekt. Recherchieren Sie die biochemischen Ursachen für den erniedrigten pH-Wert im Muskelgewebe und erläutern Sie, wie dieser Effekt den Sauerstofftransport durch Hämoglobin vom Lungen- ins Muskelgewebe unterstützt.

- A3** Betrachten Sie die 3-D-Struktur eines Kanalproteins (\Rightarrow QR 06043-095). Stellen Sie die Sekundärstrukturelemente dar und beschreiben Sie, wie diese durch Wasserstoffbrücken entstehen. Beachten Sie hierzu die Hilfestellung unter \Rightarrow QR 06043-096.



Einsatzgebiete von Thermoplasten, Duroplasten und Elastomeren

Aufgrund des unterschiedlichen Verhaltens beim Erhitzen, der Elastizität und der Härte lassen sich Kunststoffe nach dem Struktur-Eigenschafts-Prinzip in drei Klassen einteilen: Thermoplaste, Duroplaste und Elastomere. Die Einteilung beruht auf den Zusammenhängen zwischen der molekularen Struktur, insbesondere des Vernetzungsgrades der Makromoleküle, und den Eigenschaften der Kunststoffe (→ Kap. 4.4.3). Welche Zusammenhänge bestehen zwischen der Struktur und den Eigenschaften der Kunststoffe und ihren bevorzugten Einsatzgebieten?

Kunststoffe beim Wintersport

Um den extremen Bedingungen beim Wintersport standzuhalten, muss die Sportausrüstung vielfältige Anforderungen erfüllen. Der Snowboardhelm ist im Falle eines Sturzes enormer Krafteinwirkung ausgesetzt, die durch die harte und spröde Helmschale abgefangen werden soll. Die Thermounterwäsche muss besonders belastbar sein, um einerseits einen ausreichenden Bewegungsspielraum zu gewährleisten, aber gleichzeitig auch, um gegen die kalten Temperaturen zu schützen.

Beim Snowboardhelm und der Thermounterwäsche kommen folgende Valenzstrichformelausschnitte der Kunststoffe zum Einsatz (B1).



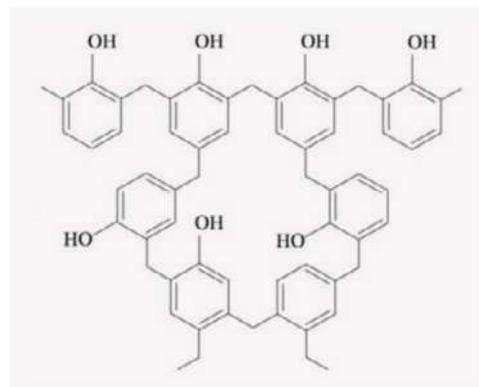
B1 Valenzstrichformelausschnitte der Kunststoffe für Wintersportausrüstung

Bakelit – der erste vollsynthetische Kunststoff

Für den ersten vollsynthetischen Kunststoff wurde 1907 ein Patent beantragt. LEO HENDRIK BAEKELAND gelang die Herstellung des sogenannten Bakelits. Bei dessen Synthese reagieren Phenol und Formaldehyd zu einem Phenolharz. Dieses härtet im Anschluss zu einem dreidimensional vernetzten Polymer, einem sogenannten Phenoplast, aus (B2). Durch seine duroplastischen Eigenschaften (→ Kap. 4.4.3) eignet sich der Kunststoff Bakelit speziell in



B3 Ein Telefon aus Bakelit



B2 Valenzstrichformelausschnitt aus der Struktur von Bakelit

Bereichen, die hohe mechanische und thermische Belastbarkeit, chemische Beständigkeit oder geringe Entflammbarkeit verlangen. Aus diesen Gründen wurde es früher z. B. für Ummantelungen, Schalter, Telefone oder Radiogeräte verwendet (B3).

Kunststoffe im Fußballstadion

Das wabenartige Dach und die Fassade des Fußballstadions in München besteht aus einer 0,2 mm dicken Folie eines Copolymers (→ Kap. 4.4.2) aus Ethen und Tetrafluorethen (ETFE) (B4). Folien aus ETFE sind wetterbeständig, schmutzabweisend und lichtdurchlässig, was sich in diesem Beispiel unter anderem positiv auf den Fußballrasen auswirkt.



B4 Fußballstadion in München (links) und Valenzstrichformelausschnitt des Copolymers ETFE (rechts)

Kunststoffe im 3-D-Druck

Mit einem 3-D-Drucker lassen sich computergestützt reale oder digital designte Objekte als Kunststoffmodelle herstellen (B5). Dabei wird das Material, ähnlich wie Tinte in einem Tintenstrahldrucker, gezielt auf einer Unterlage aufgetragen und schichtweise aufgebaut. Während des Druckvorgangs wird der Kunststoff durch beheizte Düsen geleitet, geschmolzen und härtet nach dem Auftragen aus. Dieser Prozess kann je nach Größe und Komplexität des Objekts mehrere Stunden dauern.



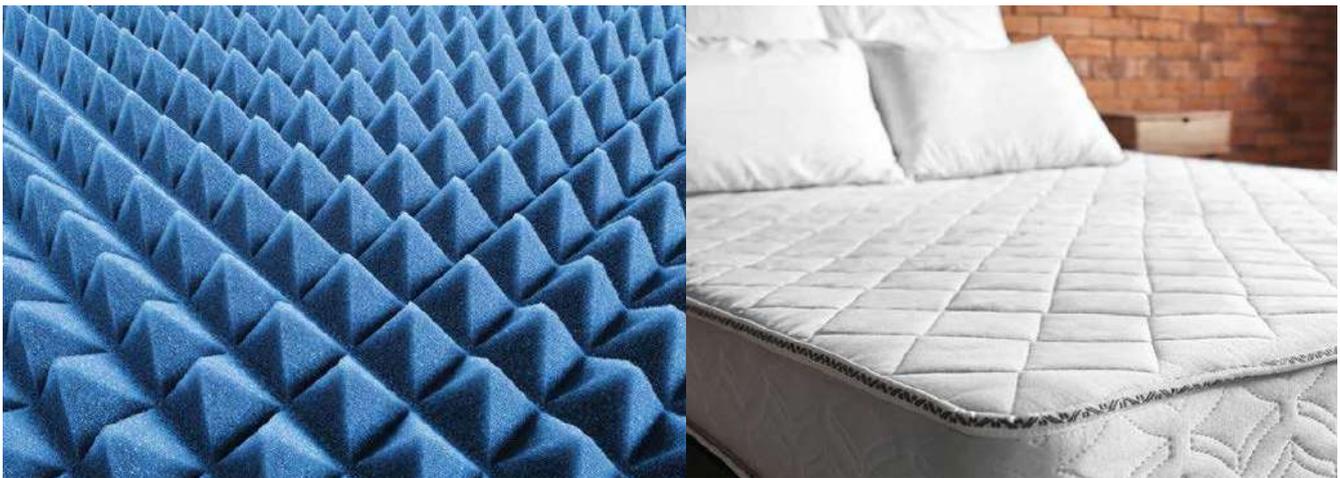
B5 Objekt aus einem 3-D-Drucker

Kunststoffe in der Medizin

Nach einer Operation müssen Patienten oft Kompressionsstrümpfe tragen, um die Bildung von Blutgerinnseln (Thrombosen) zu verhindern. Diese Strümpfe bestehen aus einem elastischen Gewebe. Ein wichtiger Bestandteil dieses Materials ist Elastan, ein Block-Copolymerisat (→ Kap. 4.4.2), das aus den Polyaddukten (→ Kap. 4.5.5) Polyurethan und Polyethylenglykol aufgebaut ist. Für einen besseren Tragekomfort wird Elastan häufig mit anderen Fasern wie Polyamiden kombiniert.

AUFGABEN

- Geben Sie die Kunststoffklassen an, die in der Wintersportausrüstung verarbeitet sind (B1). Leiten Sie die entsprechenden Monomer-Moleküle ab und formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die jeweilige Synthese. Erklären Sie anhand der Valenzstrichformelausschnitte aus B1 den funktionellen Einsatz der Materialien in der Wintersportausrüstung.
- Erklären Sie anhand des Valenzstrichformelausschnitts aus B2, dass sich Bakelit beispielsweise nicht zum Einsatz für Steckdosen eignet.
- Recherchieren Sie die für ein Stadium relevanten Materialeigenschaften und erklären Sie, dass ein Thermoplast wie ETFE (B4 rechts) besser geeignet ist als ein Duroplast oder ein Elastomer. Bewerten Sie, ob die Materialwahl auch in Bezug auf Nachhaltigkeit und Langlebigkeit (z. B. Energieeffizienz, Recycling, Ressourcenschonung) sinnvoll ist.
- Beurteilen Sie, welche Kunststoffklasse sich für das beschriebene 3-D-Druckverfahren eignet (B5). Geben Sie zwei Beispiele für passende Kunststoffe an und nennen Sie deren Monomere. Erklären Sie die relevanten Materialeigenschaften anhand von Valenzstrichformelausschnitten.
- Beurteilen Sie, dass die spezifische Block-Struktur des Elastans für den Einsatz in Kompressionsstrümpfen nach einer Operation besonders gut geeignet ist. Berücksichtigen Sie dabei die molekularen Eigenschaften und den medizinischen Nutzen.
- Recherchieren Sie nach weiteren Einsatzgebieten von Thermoplasten, Duroplasten und Elastomeren im sportlichen Bereich. Stellen Sie einen Bezug zu den Eigenschaften der Kunststoffe und deren Struktur her und erklären Sie, wie diese Eigenschaften den sportlichen Einsatz begünstigen.



4.5.5 Polyaddition eA

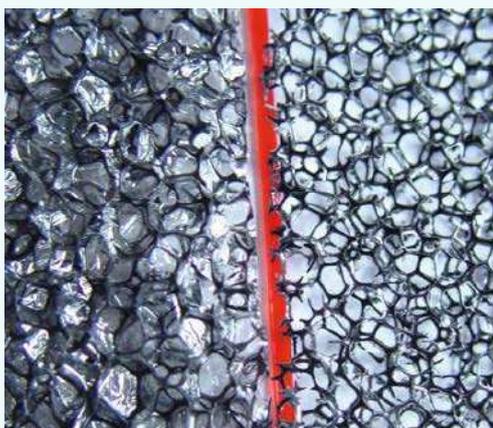
Materialien zur Schalldämmung, für Matratzen, zur Bodenversiegelung, für Klebstoffe, Zahnbürsten, Strümpfe, Zahnräder, Sportkleidung, latexfreie Kondome und vieles mehr – trotz vielfältiger Anwendungsgebiete lassen sich all diese Kunststoffe auf den gleichen Reaktionstyp zurückführen: die Polyaddition. Was verbirgt sich dahinter und wie läuft diese Reaktion ab?

4.5.5.1 Versuche und Material

V Herstellung eines Polyurethanschaums



Eine bequeme Matratze für das Bett sollte reversibel nachgeben, Wärme und Feuchtigkeit nicht stauen und keine Allergien auslösen. Für den



B1 Geschlossene (links) und offene Zellen (rechts) in einem PUR-Schaum

Einsatz in der Bauindustrie werden dagegen harte Schäume verwendet, die stabil, nicht verformbar und nicht luftdurchlässig sind. Diese Materialeigenschaften besitzen Polyurethan (PUR)-Schäume (B1). Wie kann man so einen PUR-Schaumstoff im Labormaßstab herstellen?

LV1 Ein großer Einwegbecher wird auf eine Papierunterlage gestellt, ca. 1 cm hoch mit dem Alkohol Butan-1,4-diol gefüllt und mit einigen Tropfen Wasser vermischt. Zu dieser Mischung wird die doppelte Menge an 1,6-Diisocyanatohexan gegeben und die Masse der Mischung bestimmt. Mit einem Holz- oder Glasstab wird die Masse solange gut durchgerührt, bis die Reaktion einsetzt (Versuchsvideo [QR 06043-097](#)).

Anschließend wird die Festigkeit des Produktes mit einem Holzstäbchen getestet und die Masse erneut bestimmt.



06043-097

AUSWERTUNG

- a) Beurteilen Sie anhand der Eigenschaften die Eignung des entstandenen Polyurethanschaums aus LV1 für die Betten- oder Bauindustrie.
- b) Begründen Sie, dass beide Edukte aus LV1 je zwei funktionelle Gruppen haben müssen, um ein lineares Makromolekül zu bilden.
- c) Stellen Sie eine Vermutung darüber auf, dass für die Schäumung in LV1 Spuren von Wasser notwendig sind (gestufte Hilfen → QR 06043-098).
- d) Erklären Sie die Volumenzunahme während der Reaktion in LV1. Berücksichtigen Sie dabei die Messwerte der Massen der Edukte und Produkte vor und nach der Reaktion.
- e) PUR-Schaumstoffe können offen- und geschlossenzellig sein (B1). Beschreiben Sie die Unterschiede beider Schaumstoffarten und erklären Sie damit die unterschiedlichen Eigenschaften von Weich- und Hart-PUR.
- f) Recherchieren Sie Herstellung, Eigenschaften und Verwendung von Polyurethanfasern.



ENTSORGUNG: R

V Aushärtungszeit eines Epoxidklebstoffes



Epoxidklebstoffe härten durch eine Polyaddition zwischen zwei Stoffen aus. Als Komponenten des Klebstoffes dienen ein Harz (ein Diepoxid) und ein Härter (meist ein Amin mit mehreren Amino-Gruppen in den Molekülen). Beide Stoffe müssen im korrekten Verhältnis gut miteinander vermischt werden. Warum ist dies so?

LV2 Ein Zweikomponenten-Epoxidharzklebstoff (B2) wird nach Gebrauchsanweisung angemischt. Um die Verarbeitungszeit zu bestimmen, wird in kurzen Abständen ein Zahnstocher in das Gemisch getaucht und wieder herausgezogen. Hinweis: Während der Verarbeitungszeit ist das Gemisch noch viskos.

LV3 Das Zweikomponenten-Epoxidharzklebstoffgemisch wird in von der Gebrauchsanweisung abweichenden Mengenverhältnissen vermengt.

AUSWERTUNG

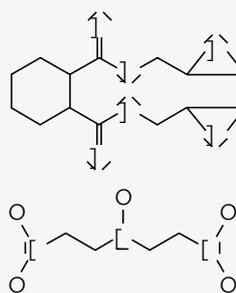
- a) Vergleichen Sie Ihre Beobachtungen aus LV2 und LV3.
- b) Recherchieren Sie mithilfe des Sicherheitsdatenblatts des Klebstoffes aus LV2 und LV3 die Gefahren beim Umgang mit Epoxidklebstoffen und formulieren Sie Regeln für den sicheren Umgang mit dieser Art von Klebstoffen.
- c) B3 zeigt Valenzstrichformelausschnitte eines Harz- und eines Härter-Moleküls. Erläutern Sie, mit Bezug auf die Monomer-Moleküle aus B3, die entstehende Struktur des Polymer-Moleküls.

- d) Die Härtung des Klebstoffes erfolgt aufgrund der Vernetzung durch das Amin. Skizzieren Sie modellhaft einen Valenzstrichformelausschnitt eines Klebers mit einem bifunktionellen Harz- und einem trifunktionellen Härter-Molekül.

ENTSORGUNG: Das Produkt kann nach Aushärtung zusammen mit dem Hausmüll entsorgt werden.



B2 Zweikomponenten-Epoxidharzklebstoff



B3 Valenzstrichformeln eines bifunktionellen Harz-Moleküls (oben) und eines trifunktionellen Härter-Moleküls (unten)

4.5.5.2 Die Polyaddition und ihre Produkte

Die Polyaddition

Auch bei der **Polyaddition** besitzen die Monomer-Moleküle zwei oder mehr reaktive funktionelle Gruppen. Diese reagieren stufenweise zunächst zu unterschiedlich kurzen Ketten. Durch Reaktion der restlichen funktionellen Gruppen bilden sich die **Polyaddukte** – langkettige Makromoleküle. Im Gegensatz zur Polykondensation (→ Kap. 4.5.3) werden aber keine Moleküle abgespalten, sondern Atome und Elektronenpaare umgruppiert. Beispiele für Polyaddukte sind Polyurethane, Polyharnstoffe und Epoxidharze.

Polyurethane

Die ersten **Polyurethane (PUR)** wurden bereits im Jahr 1937 hergestellt. Die Einsatzgebiete von PUR sind heute vielfältig: Elastische PUR-Fasern finden sich in der Bekleidungsindustrie in Stretchtexilien, harte PUR-Schäume nutzt man im Baugewerbe und weiche PUR-Schäume dienen als bequeme Matratzen. Aufgrund ihrer Elastizität und ihrer großen Beständigkeit gegenüber Lösemitteln und Umwelteinflüssen werden Polyurethanlacke als Beschichtungen für Fußböden sowie Textilien und Polyurethangleber zur dauerhaften Verbindung flexibler Werkstoffe verwendet.

Chemie der Polyaddition

Als Edukte zur Herstellung von Polyurethanen dienen Isocyanate und Alkanole mit mehreren funktionellen Gruppen. Im Beispiel in **B1** addiert sich jeweils eine Hydroxy-Gruppe $-OH$ aus dem Alkandiol-Molekül an eine der Isocyanat-Gruppen $-N=C=O$ des Diisocyanat-Moleküls.

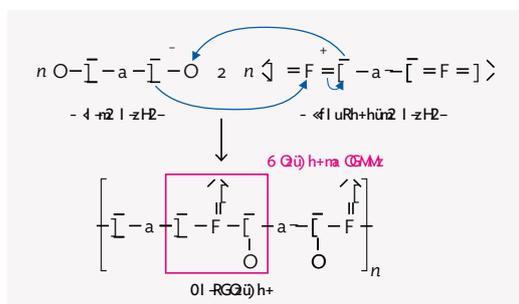
Das Kohlenstoff-Atom der Isocyanat-Gruppe hat eine positive Partialladung, da es an zwei Atome mit größerer Elektronegativität gebunden ist. Deshalb kann es von

nucleophilen Teilchen leicht angegriffen werden. Das negativ polarisierte Sauerstoff-Atom der Hydroxy-Gruppe kann mit seinem freien Elektronenpaar das Kohlenstoff-Atom der Isocyanat-Gruppe nucleophil angreifen. Dabei bildet sich eine neue Elektronenpaarbindung zwischen dem Sauerstoff- und dem Kohlenstoff-Atom aus. Die Doppelbindung zwischen diesem Kohlenstoff- und dem Stickstoff-Atom der Isocyanat-Gruppe bricht auf. Das Proton der Hydroxy-Gruppe „wandert“ zum Stickstoff-Atom. Es bildet sich eine **Urethan-Gruppe $-O-CO-NH-$** (**B1**).

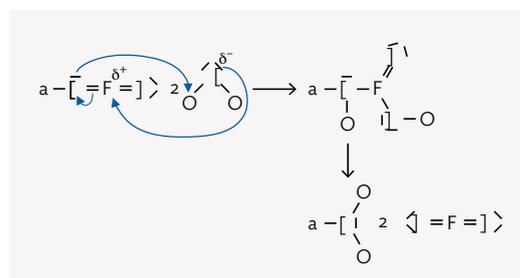
Polyurethanschäume

Sind im Reaktionsgemisch auch Wasser-Moleküle vorhanden, können diese ebenfalls nucleophil an die Isocyanat-Gruppe addiert werden. Dabei entstehen organische Amine und Kohlenstoffdioxid (**B2**). Das gebildete Kohlenstoffdioxid treibt das Polyaddukt zu einem Schaum auf. Da das Gas im Schaum eingeschlossen ist, kommt es zu keiner Massenveränderung (**LV1**).

Hartschäume werden in der Bauindustrie entweder als Platten verwendet oder an Ort und Stelle hergestellt, um so direkt als Dämmung in Baulücken eingespritzt zu werden. Die Hartschäume besitzen geschlossene Schaumzellen. Dadurch bleibt das Gas in den Zellen gefangen – die Zellen lassen sich nicht komprimieren und sind undurchlässig für Luft und Feuchtigkeit. Hartschäume entstehen, wenn der Vernetzungsgrad sehr hoch ist. Dies lässt sich durch einen Überschuss an Isocyanaten und den Einsatz trifunktioneller Alkanole sowie deren Anteil steuern. Elastische, offenzellige Schaumstoffe erhält man durch Kombination langkettiger Polyol-Moleküle, die mit trifunktionellen Isocyanat-Molekülen vernetzt werden. Sie lassen sich komprimieren und sind luft- und feuchtigkeitsdurchlässig.



B1 Bildung der Urethan-Gruppe durch Addition



B2 Bildung von Kohlenstoffdioxid bei der Herstellung eines Polyurethanschaums

Polyurethanfasern

Aus Polyurethanen können auch elastische Fasern hergestellt werden. Man findet sie z. B. unter der Bezeichnung Elastan in Stretchtextilien (**B3**), in denen sie oft mit anderen Fasern aus Polyester (→ Kap. 4.5.3) und Baumwolle kombiniert sind.



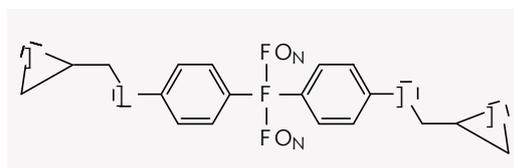
B3 Stretchtextilien mit Elastan

Polyharnstoffe

Polyharnstoffe oder Aminoplaste sind sowohl in ihrem Herstellungsprozess, als auch in ihren Eigenschaften den Polyurethanen sehr ähnlich. Sie entstehen durch die Polyaddition von Isocyanaten mit Aminen. Dabei können die Amine den Isocyanaten zugefügt werden oder durch Reaktion mit Wasser aus den Isocyanaten entstehen.

Epoxidharze

Epoxidharze werden als Gießharze und Zweikomponentenklebstoffe, aber auch als Lacke verwendet. Durch ihre gute Haftung auf nahezu allen Materialien, eine gute Chemikalienbeständigkeit und die geringe Schrumpfung während des Aushärtens sind sie für diese Anwendungsgebiete hervorragend geeignet. Die Harze bestehen aus Ketten mit mindestens zwei Epoxy-Gruppen pro Molekül (**B4**). Sie werden durch Additionsreaktionen mit Diaminen vernetzt und damit ausgehärtet (**LV2**, **LV3**). In Epoxid-Molekülen werden zwei Kohlenstoff-Atome über Einfachbindungen und eine Sauerstoff-Brücke verbunden, die sich bei der Additionsreaktion öffnet und eine Hydroxy-Gruppe bildet.



B4 Bisphenol A-diglycidylether – ein mögliches Edukt bei der Bildung von Epoxidharzen

Bei der Polyaddition werden Monomere mit mindestens zwei funktionellen Gruppen verknüpft. Dabei erfolgt eine Umlagerung von Atomen und Elektronenpaaren. Es bilden sich Polyaddukte.

AUFGABEN

- A1** Ermitteln Sie, ob und zu welchem Anteil Elastan in verschiedenen Ihrer Kleidungsstücke enthalten ist.
- A2** Formulieren Sie die Reaktionsgleichung zur Bildung einer Amino-Gruppe $-NH_2$ aus einem allgemeinen Isocyanat $O=C=N-R-N=C=O$ und Wasser.
- A3** Formulieren Sie eine Reaktionsgleichung zur Bildung eines Polyharnstoffes.
- A4** Formulieren Sie die Gleichung für die Additionsreaktion von Bisphenol A-diglycidylether (**B4**) mit 2,2'-Diaminodiethylamin.
- A5** Zeichnen Sie die Bildung eines Polyurethan-Moleküls als Reaktionsmechanismus.
- A6** Nennen Sie je zwei strukturelle Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen einem Polymethylmethacrylat (PMMA)- (→ Kap. 4.5.2) und einem Polyurethan (PUR)-Makromolekül.
- A7** Vergleichen Sie die Polyaddition mit den Polyreaktionen der radikalischen Polymerisation (→ Kap. 4.5.2) und Polykondensation (→ Kap. 4.5.3). Nennen Sie jeweils Gemeinsamkeiten und Unterschiede (Arbeitsblatt → QR 06043-099).



06043-099

4.6.4 Nanostruktur und Oberflächeneigenschaft

Der Lotuseffekt – abgeschaut von der Natur

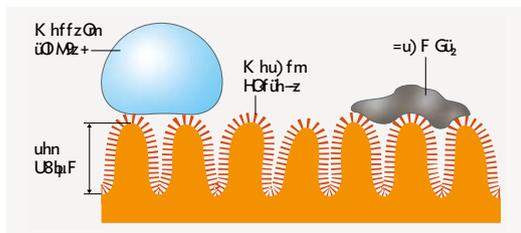
Unter einem Lichtmikroskop untersuchte der Biologe WILHELM BARTHLOTT ab 1970 unterschiedliche Blattoberflächen. Dabei wirkten einige vollkommen sauber, andere hingegen stark verschmutzt. Gleiches kann man auch in der Natur oder auf dem Wochenmarkt beobachten: Auf Blättern von Lotus, Kohl oder Kapuzinerkresse perlt das Wasser sofort ab (B1 links). Dabei werden auch die Schmutzpartikel auf der Blattoberfläche mitgenommen, das Blatt ist stets sauber. Diesen Effekt nennt **Lotuseffekt** nach der Pflanze, auf der dieser Effekt zuerst beobachtet wurde, der Lotuspflanze.



B1 Lotuseffekt auf einem Lotusblatt (links) und eine REM-Aufnahme eines Lotusblattes (rechts)

Nanostrukturierte Oberflächen

Man könnte meinen, dass eine Oberfläche, die sich selbst reinigt, ziemlich glatt sein müsste. Genau das Gegenteil ist aber der Fall: Eine raue, mikrostrukturierte Oberfläche ist zusätzlich mit einer hydrophoben Substanz (z. B. Wachs oder Fettsäuren) nanostrukturiert, wie auch die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der Blattoberfläche zeigt (B1 rechts). Diese mikrostrukturierte und zusätzlich nanostrukturierte Oberfläche führt zu einer „zweiskaligen Rauigkeit“ (B2), wobei der Abstand der Strukturen wichtig ist für die Eigenschaften der Oberfläche. Diese Oberflächenstruktur ist nicht nur stark wasserabweisend, d. h. **superhydrophob** (→ Kap. 4.6.3), sondern auch sehr haltbar, da die Nanostrukturen zwischen den Mikrostrukturen gut vor mechanischer Belastung geschützt werden, die sie zerstören könnten.



B2 Mikro- und nanostrukturierte Oberfläche eines Lotusblattes

Selbstreinigende Oberflächen durch Nanobeschichtung

Ganz nach dem Vorbild der Natur, können so auch künstlich selbstreinigende Oberflächen erzeugt werden. Das Übertragen von Strukturen von der Natur bzw. Biologie auf die Technik wird **Bionik** genannt. Hierfür muss auf den Oberflächen, genau wie beim natürlichen Vorbild, eine hydrophobe, mikro- und zeitgleich nanostrukturierte Oberfläche erzeugt werden. Nanostrukturierte Oberflächen werden z. B. für die Beschichtung von Häuserfassaden oder im Haushalt verwendet. Viele nachhaltige und umweltschonende Technologien basieren auf dem Prinzip der Bionik.

Nanotechnologie in der Medizin

Auch in der Medizin und Pharmazie spielen die besonderen Oberflächeneigenschaften von Nanomaterialien eine wichtige Rolle. Viele Wirkstoffe wirken im gesamten Körper und nicht nur an den Stellen, die bekämpft werden sollen. Höhere Dosierungen sind notwendig und mehr Nebenwirkungen können die Folge sein. Eine mögliche Lösung dafür sind Nanopartikel, die den Wirkstoff spezifisch in erkrankte Zellen transportieren und nur dort freisetzen (sogenannte Nanocarrier). Ein aktuelles Beispiel für den medizinischen Einsatz waren die neuen mRNA-Impfstoffe zur Bekämpfung der Corona-Pandemie. Die sehr empfindliche mRNA wurde durch eine Nano-Lipidhülle geschützt.

Nanomaterialien haben besondere Oberflächeneigenschaften. Ein Zusammenspiel aus dem Abstand der mikro- und nanoskaligen Strukturen kann für superhydrophobe Eigenschaften sorgen. Bionik findet in der modernen Technik immer mehr Anwendung.

AUFGABEN

- A1** Beschreiben Sie Voraussetzungen für selbstreinigende Oberflächen.
- A2** Nanopartikel werden auch in Sonnencremes verwendet. Bewerten Sie diesen Einsatz.
- A3** Viele freiverkäufliche Produkte werben mit dem Aufbringen von Nanobeschichtungen. Recherchieren Sie Anwendungsgebiete und beurteilen Sie die jeweilige Sinnhaftigkeit der Anwendung.

4.6.5 Einsatzmöglichkeiten elektrisch leitfähiger Kunststoffe

Elektrisch leitfähige Kunststoffe

In unserem Alltag werden Kunststoffe in Verbindung mit elektrischem Strom häufig als Isolatoren (= Nichtleiter) eingesetzt. So bestehen Stromkabel aus einem metallischen, leitfähigen Kern (z. B. Kupfer), der von einem isolierenden, nichtleitenden Kunststoff ummantelt wird, um vor Stromschlägen zu schützen. Ein Großteil der bekannten Kunststoffe leitet den Strom nicht. Forscher entwickelten aber bereits Ende der 1960er Jahre Kunststoffe, die den elektrischen Strom wie Metalle leiten können (→ Kap. 4.6.2). Für diese Entdeckung und Entwicklung wurde im Jahr 2000 der Nobelpreis für Chemie an SHIRAKAWA, MACDIARMID und HEEGER verliehen, da diese modernen Werkstoffe ganz neuartige Einsatzmöglichkeiten eröffneten, z. B. in flexiblen Displays (B3).



B3 Smartphone mit biegsamem Display aus organischer Elektronik

Einsatzmöglichkeiten und Vorteile

Elektrisch leitfähige Kunststoffe finden sich in vielen modernen Technologien. Besonders attraktiv sind sie, weil sie im Vergleich zu metallischen Leitern wie Kupfer oder Aluminium, leichter, flexibler und teilweise kostengünstiger sind.

In Smartphones und Tablets sind sie in den Touchscreens der Bildschirme verbaut, um die Eingaben des Benutzers zu erkennen. In der Medizin ist v. a. die Flexibilität von leitfähigen Kunststoffen von Vorteil: Dort werden sie z. B. für flexible Elektroden verwendet, die den Herzrhythmus überwachen können, oder helfen bei der Behandlung von Nervenerkrankungen.

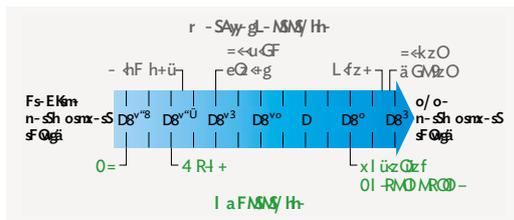
In der Automobilindustrie nutzt man elektrisch leitfähige Kunststoffe für Sensoren. Da sie deutlich leichter sind als metallische Leiter, kann das Gewicht des Fahrzeugs reduziert werden. Dies hilft indirekt, den Kohlenstoffdioxid ausstoß zu reduzieren. In Zukunft sollen elektrisch leitfähige Kunststoffe auch ein Schlüssel für die Herstellung von langlebigen und leistungsfähigen Akkumulatoren für die E-Mobilität sein.

Nachteile

Neben vielen Vorteilen existieren auch einige Herausforderungen und Nachteile elektrisch leitfähiger Kunststoffe.

Elektrisch leitfähige Kunststoffe sind nicht immer eine gleichwertige Alternative zu metallischen Leitern, da sie häufig eine geringere Leitfähigkeit aufweisen (B4). Für Anwendungen im Hochleistungsbereich muss weiterhin auf Metalle zurückgegriffen werden.

Auch sind die Produktionskosten einiger spezieller elektrisch leitfähiger Polymere im Vergleich zu einem metallischen Leiter sehr teuer. Ein weiterer Nachteil kann die Langzeitstabilität sein: Bei extremen Bedingungen (Temperatur, mechanische Belastung, Feuchtigkeit)



B4 Elektrische Leitfähigkeit von Metallen und Kunststoffen im Vergleich

kann diese nachlassen. Mit dem Ziel einer nachhaltigen Entwicklung stellt sich aber insbesondere das Problem des Recyclings und der Rückgewinnung elektrisch leitfähiger Kunststoffe in den Mittelpunkt: Zwar können elektrisch leitfähige Kunststoffe prinzipiell recycelt werden, die technischen Prozesse hierfür sind aber komplex und noch nicht ausgereift.

Elektrisch leitfähige Kunststoffe sind leicht, flexibel und teilweise kostengünstiger als metallische Leiter. Probleme gibt es jedoch bei der Langzeitstabilität und dem Recycling.

AUFGABEN

- A1 Recherchieren Sie mithilfe des Internets drei Einsatzgebiete für elektrisch leitfähige Kunststoffe, denen Sie in Ihrem Alltag begegnen.
- A2 Formulieren Sie mithilfe des Internets die Valenzstrichformeln der leitfähigen Kunststoffe mit den Abkürzungen PANI, PPP und PA und erklären Sie die Leitfähigkeit mithilfe der Valenzstrichformeln.

Funktionsweise einer Organischen Leuchtdiode (OLED)

Ob im Smartphone, Tablet, Fernseher oder in anderen modernen Bildschirmgeräten – **organische Leuchtdioden**, sogenannte **OLEDs** (engl. *organic light emitting diodes*), haben die Welt der Displays grundlegend verändert (**B1**). Doch wie funktionieren diese speziellen Leuchtdioden – und was genau macht sie „organisch“?



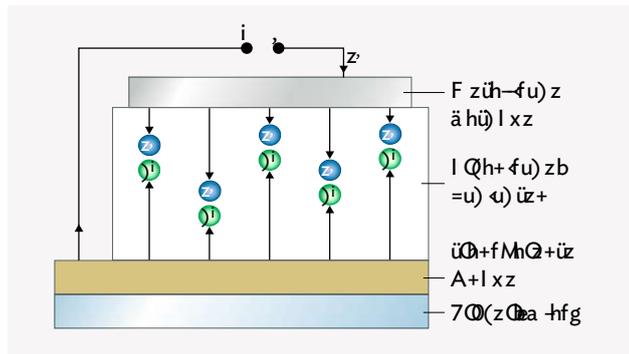
B1 Große OLED-Bildschirme auf einer Messe

Aufbau

Eine typische OLED besteht aus mehreren dünnen Schichten, die auf ein Trägermaterial (häufig Glas oder ein flexibler Kunststoff) aufgebracht werden (**B2**). Ganz unten befindet sich die **Anode**, meist aus dem transparenten, leitfähigen Material wie z. B. Indiumzinnoxid (ITO), die Löcher in das System einspeist.

Über der Anode liegen die organischen Schichten, die aus einer oder mehreren Schichten von organischen Materialien bestehen. Diese Schicht beinhaltet in der Regel eine **Hauptsicht**, die Farbstoffe enthält. Diese erzeugen das Licht, wenn sie angeregt werden. Daneben gibt es auch noch ein **Lochtransportmaterial** und ein **Elektronentransportmaterial**. Dies sind jeweils organische Polymere, die die Bewegung von Löchern bzw. von Elektronen unterstützen. Die Schicht aus organischen Materialien übernimmt also mehrere Aufgaben gleichzeitig: Sie transportiert die Ladungsträger, also Elektronen und Löcher, und sorgt für die Lichtemission. Die Farbe des Lichts hängt vom verwendeten Polymer ab.

Die **Kathode** selbst besteht häufig aus Aluminium oder einem anderen Metall und speist Elektronen in die organischen Schichten ein. Damit die OLED funktioniert, muss zwischen Anode und Kathode eine elektrische Spannung anliegen.



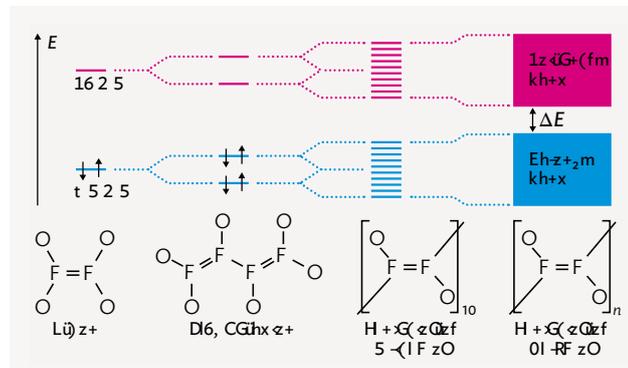
B2 Vereinfachter schematischer Aufbau einer OLED

Funktionsprinzip einer OLED

Die Funktionsweise einer OLED beruht auf dem gezielten Transport elektrischer Ladung in organischen, leitfähigen Polymeren in Form von Elektronen und sogenannten „Löchern“. Vereinfacht kann man sagen, dass es sich dabei um Orte in einem Material handelt, an denen ein Elektron fehlt, weshalb diese auch als „Elektronendefektstellen“ bezeichnet werden. Wird nun eine Spannung angelegt, injiziert die Anode weitere Löcher (positive Ladungsträger) und die Kathode Elektronen (negative Ladungsträger) in die organisch-leitfähige Polymerschicht. Es kommt zur Rekombination von Elektronen und Löchern (**Elektronen-Loch-Rekombination**). Dabei wird Energie freigesetzt, die in Form von Lichtquanten (Photonen) emittiert wird. Die Farbe des emittierten Lichts hängt vom Energieunterschied zwischen dem HOMO- (*highest occupied molecular orbital*) und dem LUMO-Niveau (*lowest unoccupied molecular orbital*) des organischen Farbstoffs ab. Die Auswahl geeigneter Materialien erlaubt eine gezielte Farberzeugung – z. B. Rot, Grün oder Blau.

Energiestufenschema

Ein zentrales Konzept zur Beschreibung von OLEDs ist das **Energiestufenschema**, denn für die in den OLEDs verbauten leitfähigen Kunststoffe lassen sich Energiestufenschemata formulieren. Das Molekül Ethen verfügt über eine einzige C=C-Doppelbindung. Ein analoges, konjugiertes Polymer hingegen über eine Vielzahl an C=C-Doppelbindungen. Dies hat Auswirkungen auf die Anzahl der Energiestufen im Energiestufenschema (**B3**). Die verlängerte π -Elektronenstruktur führt zu einer größeren Anzahl an Energieniveaus.



B3 Energiestufenschema eines leitfähigen Polymers

Vorteile von OLEDs

OLEDs haben gegenüber herkömmlichen Leuchtdioden und LCDs (*liquid-crystal display*) mehrere Vorteile. Sie benötigen keine Hintergrundbeleuchtung, da sie selbstleuchtend sind. Dadurch können besonders dünne, flexible und sogar durchsichtige Displays hergestellt werden. OLEDs bieten außerdem eine hohe Bildqualität mit kräftigen Farben, starkem Kontrast und großem Betrachtungswinkel. Da sie bei schwarzer Darstellung keinen Strom verbrauchen, sind sie zudem energieeffizient.

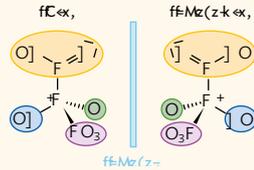
AUFGABEN

1. Erläutern Sie die Notwendigkeit eines leitfähigen Polymers für die Funktion einer OLED anhand von **B2**.
2. Erklären Sie ausgehend von **B3** den Zusammenhang zwischen konjugierten Doppelbindungen und der Anzahl an Energiestufen.
3. Vergleichen Sie mithilfe des Internets die OLED mit einer klassischen LED. Nennen Sie Gemeinsamkeiten und Unterschiede.

Alles im Blick eA

1 Spiegelbildisomerie und FISCHER-Projektion

Moleküle, die genau ein **asymmetrisches Atom (= Chiralitätszentrum)** mit vier unterschiedlichen Substituenten aufweisen, sind **chiral**. Es existieren dann immer zwei **Stereoisomere**, die sich wie Bild und Spiegelbild zueinander verhalten. Dieses Phänomen finden wir auch im Alltag: Hände und Füße sind chiral. Chirale Atome werden mit einem * gekennzeichnet, z. B. C*. Liegen ein oder mehrere **Chiralitätszentren** in einem Molekül vor und verhalten sich die Stereoisomere wie Bild und Spiegelbild zueinander, spricht man von **Enantiomeren**. Verhalten sich die Stereoisomere nicht wie Bild und Spiegelbild, handelt es sich um **Diastereomere**.



Diese Art der räumlichen Isomerie nennt man auch **Stereoisomerie**. Stereoisomere sind Isomere, die sich bei gleicher Konstitution nur in der Anordnung der Atome und Atomgruppen im Raum unterscheiden. Um die räumlichen Strukturen der Spiegelbildisomere in die Papierebene zu übertragen, kann

die **FISCHER-Projektion** genutzt werden. Dabei handelt es sich um eine zweidimensionale Darstellung dreidimensionaler, chiraler Moleküle. Bei Enantiomeren lässt sich aus der FISCHER-Projektion die **D-** bzw. **L-Form** ablesen. Folgende Regeln sind dabei zu beachten:

1. Die **längste Kohlenstoff-Atomkette** wird beim Zeichnen von oben nach unten angeordnet. Das Kohlenstoff-Atom mit der **höchsten Oxidationszahl** steht oben.
2. **Chiralitätszentren** werden **einzel**n betrachtet und nach und nach in die Papierebene gebracht. Blicken Sie so auf das asymmetrische Kohlenstoff-Atom, dass die Bindungen zu den benachbarten Kohlenstoff-Atomen nach hinten zeigen. Notieren Sie Atome, die aus dieser Perspektive nach rechts stehen auch in der FISCHER-Projektion rechts und Atome, die nach links stehen entsprechend links.
3. Befindet sich die funktionelle Gruppe am **untersten asymmetrischen Kohlenstoff-Atom** auf der rechten (linken) Seite, gehört das Molekül zu den D-Enantiomeren (L-Enantiomeren).

2 Strukturen und Eigenschaften von Proteinen

Globuläre Proteine sind kompakt und annähernd kugelförmig aufgebaut. Diese Raumstruktur wird erreicht, indem sich die Aminocarbonsäurekette so faltet, dass die Seitenketten upolarer Aminocarbonsäuren im Inneren des Proteins und die Seitenketten von polaren Aminocarbonsäuren auf der Oberfläche des Proteins liegen. Diese Anordnung erleichtert die Löslichkeit in Wasser und begünstigt die Bindung von hydrophoben Stoffen im Inneren. Beispiele für globuläre Proteine sind Myoglobin und Hämoglobin.

Neben den globulären Proteinen gibt es auch noch die sogenannten **Faserproteine**. Ein Beispiel hierfür ist Keratin. Grundbaustein des α -Keratins sind Proteine die v. a. aus α -Helices bestehen. Diese Monomere verdrillen sich und lagern sich längs zu dickeren **Filamenten** und **Fibrillen** zusammen, sodass eine Faser entsteht. Dabei werden die

Monomer-Moleküle nur von relativ schwachen zwischenmolekularen Wechselwirkungen zusammengehalten, die unter Zugbelastung gelöst und neu geknüpft werden können. Durch die Verdrillung der Filamente ist die Faser elastisch und gleichzeitig sehr zugstabil.

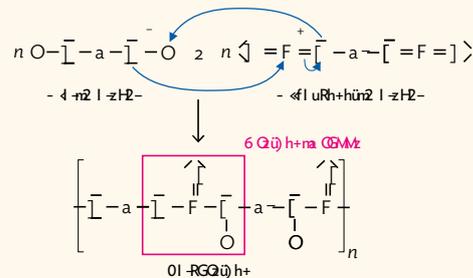
Membranproteine sind ganz oder teilweise in Zellmembranen eingebettet. Oft handelt es sich hierbei um **Kanalproteine**, durch die kleine Moleküle kontrolliert durch die Membran hindurchtreten können. Der Kanal wird dabei häufig von β -Faltblättern gebildet, die zusammen einen geschlossenen Zylinder bilden, den entsprechende Moleküle und Ionen passieren können. Ein weiteres Beispiel für Membranproteine sind **Rezeptoren**, an die Hormone nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip andocken können, und dadurch in der Zelle eine spezifische Reaktion auslösen.

3 Die Polyaddition

Bei der **Polyaddition** besitzen die Monomer-Moleküle zwei oder mehr reaktive funktionelle Gruppen. Diese reagieren stufenweise zunächst zu unterschiedlich kurzen Ketten. Durch Reaktion der restlichen funktionellen Gruppen bilden sich die **Polyaddukte** – langkettige Makromoleküle. Im Gegensatz zur Polykondensation werden aber keine Moleküle abgespalten, sondern Atome und Elektronenpaare umgruppiert. Beispiele für Polyaddukte sind **Polyurethane**, **Polyharnstoffe** und **Epoxidharze**.

Die ersten Polyurethane (PUR) wurden bereits im Jahr 1937 hergestellt. Die Einsatzgebiete von PUR sind heute vielfältig: Elastische PUR-Fasern finden sich in der Bekleidungsindustrie in Stretchtextilien, harte PUR-Schäume nutzt man im Baugewerbe und weiche PUR-Schäume dienen als bequeme Matratzen.

Als Edukte zur Herstellung von Polyurethanen dienen Isocyanate und Alkanole mit mehreren funktionellen Gruppen. Dabei addiert sich jeweils eine Hydroxy-Gruppe $-OH$ aus dem Alkandiol-Molekül an eine der Isocyanat-Gruppen $-N=C=O$ des Diisocyanat-Moleküls. Das Kohlenstoff-Atom



der Isocyanat-Gruppe hat eine positive Partialladung. Deshalb kann es von nucleophilen Teilchen leicht angegriffen werden. Das negativ polarisierte Sauerstoff-Atom der Hydroxy-Gruppe kann mit seinem freien Elektronenpaar das Kohlenstoff-Atom der Isocyanat-Gruppe nucleophil angreifen. Dabei bildet sich eine neue Elektronenpaarbindung zwischen dem Sauerstoff- und dem Kohlenstoff-Atom aus. Die Doppelbindung zwischen diesem Kohlenstoff- und dem Stickstoff-Atom der Isocyanat-Gruppe bricht auf. Das Proton der Hydroxy-Gruppe „wandert“ zum Stickstoff-Atom. Es bildet sich eine **Urethan-Gruppe** $-O-CO-NH-$.

4 Moderne Werkstoffe und Nanotechnologie

Auf Blättern von Lotus, Kohl oder Kapuzinerkresse perlt Wasser sofort ab. Dabei werden auch die Schmutzpartikel auf der Blattoberfläche mitgenommen, das Blatt ist stets sauber. Diesen Effekt nennt man **Lotuseffekt**.

Man könnte meinen, dass eine Oberfläche, die sich selbst reinigt, ziemlich glatt sein müsste. Genau das Gegenteil ist aber der Fall: Eine raue, mikrostrukturierte Oberfläche ist zusätzlich mit einer hydrophoben Substanz nanostrukturiert. Diese mikrostrukturierte und zusätzlich nanostrukturierte Oberfläche führt zu einer „zweiskaligen Rauigkeit“. Diese Oberflächenstruktur ist nicht nur stark wasserabweisend, d. h. **superhydrophob**, sondern auch sehr haltbar, da die Nanostrukturen zwischen den Mikrostrukturen gut vor mechanischer Belastung geschützt werden.

Kunststoffe, die den elektrischen Strom leiten können, nennt man **elektrisch leitfähige Kunst-**

stoffe und sie zählen zu den **modernen Werkstoffen**. Sie finden sich in vielen modernen Technologien. Besonders attraktiv sind sie, weil sie im Vergleich zu metallischen Leitern leichter, flexibler und teilweise kostengünstiger sind.

Eine Anwendung von elektrisch leitfähigen Kunststoffen ist z. B. eine **organische Leuchtdiode (OLED)**. Die Funktionsweise einer OLED beruht auf dem gezielten Transport elektrischer Ladung in diesen organischen, leitfähigen Polymeren in Form von Elektronen und sogenannten „Löchern“. Wird eine Spannung angelegt, injiziert die Anode weitere Löcher und die Kathode Elektronen in die organisch-leitfähige Polymerschicht. Es kommt zur Rekombination von Elektronen und Löchern (**Elektronen-Loch-Rekombination**). Dabei wird Energie freigesetzt, die in Form von Lichtquanten (Photonen) emittiert wird.

5.2.4 GRÄTZEL-Zelle

Die Suche nach alternativen Energiequellen ist in der heutigen Zeit von zentraler Bedeutung, da die globalen Herausforderungen des Klimawandels und der Ressourcenknappheit immer drängender werden. Eine vielversprechende Technologie in diesem Kontext ist die Photovoltaik, die Sonnenlicht in elektrische Energie umwandelt. Während herkömmliche Solarzellen oft auf teuren Siliziummaterialien basieren, eröffnet die sogenannte GRÄTZEL-Zelle neue Perspektiven für die nachhaltige **Energieerzeugung** bzw. **-bereitstellung**.

Aufbau einer GRÄTZEL-Zelle

In einer **GRÄTZEL-Zelle** gelingt die Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie. Sie ist nach MICHAEL GRÄTZEL, Professor an der EPTL (*École polytechnique fédérale de Lausanne*) in der Schweiz, benannt, der sie 1991 entwickelte. Eine andere Bezeichnung für derartige Bauteile ist **elektrochemische Farbstoffsolarzelle** oder (engl.) *dye-sensitized solar cell* (**DSSC**). Heute kennt man verschiedene Varianten derartiger Zellen. Der GRÄTZEL-Zelle am nächsten sind Farbstoffsolarzellen, in denen der Halbleiter Titandioxid (weiterführende Informationen → QR 06043-100) verwendet wird.

Titandioxid wird elektrisch leitfähig, wenn es mit elektromagnetischer Strahlung bestrahlt wird. Diese Stoffeigenschaft kann mit dem Bändermodell erklärt werden (→ QR 06043-101). Die dafür geeignete Strahlung liegt allerdings im UV-Bereich ($\lambda < 380 \text{ nm}$), nur ein sehr kleiner Anteil des sichtbaren Sonnenlichtes kann hier wirksam werden. Deshalb wird das Titandioxid mit einem Farbstoff beschichtet, der im sichtbaren Bereich absorbiert. Die im Farbstoff-Molekül angeregten Elektronen werden auf die Titandioxid-Moleküle übertragen und sorgen für dessen elektrische Leitfähigkeit. Man spricht von der Sensibilisierung (engl. *to sensitize*, sensibilisieren) des Titandioxids. Dafür geeignete Farbstoffe sind z. B. farbige Komplexverbindungen. Aber auch natürliche Farbstoffe wie Anthocyane aus Brombeer- oder Hibiskusextrakten (→ QR 06043-102) oder Carotinoide aus dem Safran der Krokusgewächse können eingesetzt werden. In den Farbstoff-Molekülen vorhandene Hydroxy-Gruppen ermöglichen feste Atombindungen zwischen den Teilchen des Halbleiters und den Farbstoff-Molekülen.

Der Aufbau einer Farbstoffsolarzelle ist in **B1** dargestellt. Eine DSSC besteht aus zwei Glasscheiben mit einem Abstand von 20 – 40 μm . Diese werden durch die Beschichtung auf der Innenseite mit einem transparenten,

Hier folgt eine Abbildung zum schematischen Aufbau einer Farbstoffsolarzelle

B1 Schematischer Aufbau einer Farbstoffsolarzelle

elektrisch leitfähigen Stoff zu Glaselektroden. Das gelingt z. B. durch fluordotiertes Zinn(IV)-oxid (*fluorine doped tin oxide*, FTO) oder Indiumzinnoxid (*indium tin oxide*, ITO), welche das Glas nicht nur elektrisch leitend machen, sondern auch dessen Durchlässigkeit für sichtbares Licht bewahren. Derartige Glasscheiben werden TCO-Glasscheiben (*transparent conducting oxide*) genannt.

Auf eine der Glaselektroden wird eine dünne Schicht Titandioxid aufgebracht, das mit einem geeigneten Farbstoff sensibilisiert wurde. Der Farbstoff ist durch alle dünnen Schichten hindurch für Licht zugänglich. Auf die andere Glaselektrode wird eine dünne Katalysatorschicht (meist Platin oder Graphit) aufgetragen.

Der Raum zwischen den beiden beschichteten Glaselektroden wird mit einem Elektrolyten gefüllt und die Zelle schließlich gegen Austrocknen abgedichtet. Der Elektrolyt muss ein Redoxpaar zur Verfügung stellen, dessen Teilchen an den jeweiligen Elektroden der Zelle reversibel oxidiert bzw. reduziert werden können. Ein geeignetes Redoxpaar ist beispielsweise in LUGOLScher Lösung (Iod in Kaliumiodidlösung) enthalten. Die Iod-Moleküle stehen für die Reduktion, die Iodid-Ionen für die Oxidation zur Verfügung.

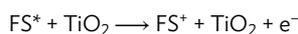
Funktionsprinzip einer GRÄTZEL-Zelle

Die Farbstoffsolarzelle liefert bei der Belichtung mit Sonnenlicht Strom. Die Elektronen fließen von der farbigen Glaselektrode (**Arbeitselektrode**) zur gegenüberliegenden (**Gegenelektrode**). Durch die Ionenleitung im Elektrolyten ist der Stromkreis geschlossen. Folgende Reaktionen laufen bei geeigneter Belichtung in der Farbstoffsolarzelle ab:

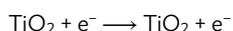
Übergang des Farbstoff-Moleküls (FS) durch Lichtabsorption in den angeregten Zustand (FS*):



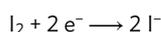
Übertragung eines Elektrons vom angeregten Farbstoff-Molekül (FS*) auf die Titandioxid-Moleküle des Halbleiters. Das Farbstoff-Molekül wird dabei oxidiert und ist anschließend positiv geladen:



Titandioxid-Moleküle leiten die übertragenen Elektronen weiter:

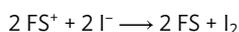


Die Glaselektrode (TCO-Glas) leitet die Elektronen über den Verbraucher zur Gegenelektrode. Dort ermöglichen sie die Reduktion von Iod-Molekülen zu Iodid-Ionen:



Die Reaktion findet an der katalytischen Oberfläche der Gegenelektrode statt.

Der Elektrolyt steht auch mit der Arbeitselektrode in Kontakt und sorgt dort für die Rückbildung des Farbstoff-Moleküls. Die enthaltenen Iodid-Ionen reduzieren die Farbstoff-Kationen und stellen die Elektronenkonfiguration des ursprünglichen Farbstoff-Moleküls wieder her. Bei dieser Reaktion entstehen Iod-Moleküle.



Über die leitenden Verbindungen und den Elektrolyten ist der Stromkreis geschlossen.

Vor- und Nachteile

Farbstoffsolarzellen sind Fotovoltaik Elemente, die sich durch niedrige Herstellungskosten auszeichnen. Auch ist die Umweltbelastung bei ihrer Herstellung sehr gering. Zudem punkten sie im Vergleich zu herkömmlichen Solarzellen, indem sie diffuses Licht noch gut nutzen können. Natürlich liefern GRÄTZEL-Zellen im Labormaßstab nur geringe Stromstärken. Größere Bauweisen und



B2 Das Convention Center in Lausanne ist mit organischen farbstoffsensibilisierten Solarzellen bestückt.

eine Vielzahl an Zellen, die ganze Häuserfassaden abdecken können (**B2**), erreichen schließlich deutlich höhere Stromausbeuten.

Ein bestehendes Problem von GRÄTZEL-Zellen ist allerdings die abnehmende Stabilität über längere Betriebszeit. Besonders höhere Temperaturen beeinträchtigen die Funktionsweise und auch der Lichteinfall bleicht im Verlauf der Zeit den Farbstoff aus. Zudem besteht die Herausforderung, den enthaltenen Elektrolyten langzeitstabil zu versiegeln, denn er darf über die gesamte Betriebszeit hinweg nicht auslaufen oder eintrocknen. Farbstoffsolarzellen leistungsfähiger und langzeitstabil zu machen, ist daher nach wie vor das Ziel intensiver Forschung.

Die GRÄTZEL-Zelle wandelt Lichtenergie in elektrische Energie um und nutzt Titandioxid, das mit Farbstoffen sensibilisiert wird. Sie hat niedrige Herstellungskosten und nutzt diffuses Licht, leidet jedoch unter Stabilitätsproblemen über längere Zeit. Die Forschung zielt darauf ab, ihre Effizienz und Langzeitstabilität zu verbessern.

AUFGABEN

- A1** Erläutern Sie das Funktionsprinzip einer GRÄTZEL-Zelle in eigenen Worten.
- A2** Nummerieren Sie die Teigleichungen aus dem Text. Übernehmen Sie die Abbildung **B1** vom schematischen Aufbau einer Farbstoffsolarzelle in Ihre Unterlagen und ordnen Sie die jeweilige Nummer den geeigneten Stellen in der Abbildung zu.
- A3** Fassen Sie alle Teigleichungen des Textes zu einer Gesamtgleichung zusammen.
- A4** Recherchieren Sie weitere Vor- und Nachteile bzw. Herausforderungen der GRÄTZEL-Zelle.

5.2.5 Flüssige organische Wasserstoffträger (LOHC)

Die Suche nach nachhaltigen Energiequellen

Die Suche nach nachhaltigen Energiequellen und effizienten Speichermethoden ist entscheidend für die Zukunft unserer Energieversorgung. Innovative Technologien, die auf organischen Verbindungen basieren, bieten vielversprechende Ansätze zur Bewältigung der Herausforderungen der Energiewende. Kann Wasserstoff der Energieträger der Zukunft sein? Kann er die aktuellen fossilen Energieträger gleichwertig ersetzen?

Dies wäre ausgesprochen wertvoll, denn bei der energetischen Nutzung von Wasserstoff fällt, im Gegensatz zu fossilen Energieträgern, kein klimaschädliches Kohlenstoffdioxid an, sondern lediglich Wasserdampf. Die Probleme, die der Anstieg der Kohlenstoffdioxidkonzentration in der Atmosphäre verursacht, sind uns hinlänglich bekannt (➔ QR 06043-103).

Die Verbrennung von Wasserstoff setzt im Vergleich zu fossilen Energieträgern auch mehr Energie frei. Der **massebezogene Brennwert** von Wasserstoff ist knapp dreimal so hoch wie der von Diesel (Arbeitsblatt ➔ QR 06043-104). Der **volumetrische Brennwert** hingegen ist im Vergleich zu den flüssigen Kohlenwasserstoffen sehr gering. Gegenüber Diesel hat Wasserstoff hier einen um mehr als 3.000-fach niedrigeren Wert. Will man Energie durch die Verbrennung von Wasserstoff gewinnen, braucht man sehr große Volumina. Das ist ein klarer Nachteil dieses ansonsten ausgezeichneten Energieträgers. Durch verschiedene Ansätze wird versucht, die geringe volumetrische Energiedichte des Wasserstoffs zu steigern.

Steigerung der Energiespeicherung

Eine Möglichkeit ist es, das Gas zu verflüssigen. Dies kann durch sehr niedrige Temperatur von bis zu -250 °C oder sehr hohe Drücke von 70 – 80 MPa erreicht werden. Der technische Aufwand für beide Ansätze ist jedoch groß, sodass beide Verfahren mit hohen Kosten verbunden sind. Um Wasserstoff auf einen Druck von 70 MPa zu komprimieren, ist ein Energieaufwand nötig, der 12 % der gespeicherten Wasserstoffmenge entspricht. Der Energieaufwand für die Verflüssigung durch Abkühlung auf sehr niedrige Temperaturen ist noch einmal um ein Vielfaches größer.

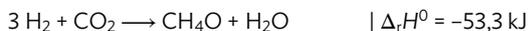
Eine weitere Möglichkeit, um die volumetrische Energiedichte des Wasser-

stoffs zu steigern, ist es, ihn chemisch an einem Trägerstoff zu binden. Dazu lässt man den Wasserstoff mit einem geeigneten Partner reagieren und stellt eine Verbindung her, in der der Wasserstoff gespeichert ist. Bekannte Wasserstoffspeicherstoffe sind Methanol, Dimethylether, Ammoniak oder auch spezielle organische Verbindungen, die zur Gruppe der sogenannten **flüssigen organischen Wasserstoffträger** (engl. *liquid organic hydrogen carriers*, LOHC) zusammengefasst werden.

Flüssige organische Wasserstoffträger (LOHC)

Bei LOHC handelt es sich um chemische Verbindungen, die den Wasserstoff in flüssiger Form speichern und transportieren können. Sie ermöglichen eine sichere und effiziente Handhabung von Wasserstoff, indem sie diesen chemisch an einen Trägerstoff binden. LOHC bieten Vorteile wie hohe Energiedichte und einfache Integration in bestehende Infrastruktur, wodurch sie eine vielversprechende Lösung für die Herausforderungen der Wasserstoffwirtschaft darstellen. **B3** stellt bekannte Wasserstoffträger gegenüber.

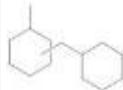
Die Reaktionen zur Synthese der Wasserstoffträger sind teilweise gut bekannt. Beispielsweise wird Methanol durch **katalytische Hydrierung** von Kohlenstoffdioxid gebildet. Die Reaktion läuft bei 250 °C und einem Druck von 4 – 30 MPa ab:



Die Wiedergewinnung des gebundenen Wasserstoffs gelingt durch die umgekehrte endotherme Reaktion. Neben der Verwendung eines geeigneten Katalysators werden wiederum Temperaturen von 250 °C und ein Druck von 2 MPa eingestellt.

Die Synthese des Wasserstoffträgers Ammoniak wird seit Jahrzehnten technisch optimiert. Das HABER-BOSCH-



	Methanol	Dimethylether (DME)	Ammoniak	Perhydro-Benzyltoluol
Wasserstoffträger	CH_4O	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	NH_3	
Reaktionspartner des Wasserstoffs für die Synthese des Wasserstoffträgers	CO_2	CO_2	N_2	
Massenanteil des Wasserstoffs in der Verbindung in %	18,8	26,1	17,7	6,2

B3 Übersicht über verschiedene LOHC-Materialien

Verfahren (→ QR 06043-105) ist sehr ausgereift. Darüber hinaus ist Stickstoff als Reaktionspartner des Wasserstoffs sehr vorteilhaft, denn er kann leichter aus der Luft abgetrennt werden, als das z. B. bei Kohlenstoffdioxid der Fall ist. Kohlenstoffdioxid ist für die Herstellung von Methanol oder Dimethylether (DME) notwendig (B3). Um nachhaltig zu arbeiten, versucht man, das nötige Kohlenstoffdioxid der Atmosphäre zu entnehmen. Moderne Verfahren dafür sind in der Erprobung.



06043-105

Hier folgt eine Abbildung zur katalytischen Hydrierung von Benzyltoluol

B4 Katalytische Hydrierung von Benzyltoluol zu dem LOHC Perhydro-Benzyltoluol

Wichtige Eigenschaften

Im Idealfall sind die Wasserstoffspeicherstoffe bei normalen Temperatur- und Druckbedingungen flüssig. Nur so ist eine merkliche Steigerung der volumetrischen Energiedichte möglich. Flüssige Stoffe lassen sich auch leichter speichern und handhaben.

Ammoniak und Dimethylether sind unter Standardbedingungen gasförmig. Ihre volumetrische Energiedichte erreicht unter diesen Bedingungen nicht die der flüssigen Wasserstoffträger. Jedoch gelingt die Verflüssigung von Ammoniak und Dimethylether deutlich leichter als die von Wasserstoff. Bereits bei -33 °C oder 1 MPa Druck wird Ammoniak flüssig, bei Dimethylether sind $-24,8\text{ °C}$ oder 0,6 MPa nötig. LOHC-Speicherstoffe sollten chemisch gut zugänglich und in der Herstellung nicht zu teuer sein. Ihre Be- und Entladung mit Wasserstoff darf nicht zu aufwändig sein und die Speicherstoff-Moleküle müssen über verschiedene Temperaturen und viele Reaktionszyklen hinweg stabil bleiben.

Ein gut untersuchter Vertreter der LOHC ist der Speicherstoff Perhydro-Benzyltoluol. Er entsteht durch die Beladung des Trägerstoffs Benzyltoluol mit Wasserstoff (B4). Benzyltoluol ist ein Isomerenmischung, das vornehmlich aus *ortho*- und *para*-Benzyltoluol besteht (daher unspezifische Molekülformeln in B4). Benzyltoluol wird bei der Beladung mit Wasserstoff hydriert, jedes Benzyltoluol-Molekül kann zwölf Wasserstoff-Atome binden. Aus H_0 -Benzyltoluol (H_0 -BT) wird die H_{12} -Ver-

bindung (H_{12} -BT). Die Beladungsreaktion ist exotherm, erfordert 10 – 20 bar Druck und den Einsatz eines Katalysators. Als Katalysator wird Platin verwendet. Der Wasserstoffträger kann viel Male be- und entladen werden. In einer endothermen Reaktion kann der Wasserstoff wieder freigesetzt werden.

Blick in die Zukunft

Für die Aussicht eines Stoffes als zukünftiger alternativer Energieträger, ist die Infrastruktur seiner Handhabung und Verteilung sehr wichtig. Denn der Aufbau dieser Infrastruktur braucht viel Zeit und ist sehr kostenintensiv. Gut vorstellbar ist, dass Wasserstoff in Bereichen nachhaltiger Stromerzeugung (Windparks, Solarfelder) durch Elektrolyse erzeugt und auf einen LOHC geladen wird. Der Wasserstoffträger kann dann mit Pipelines, Schiffen oder Tanklastwägen zu den Verbrauchern gebracht und dort in geeigneten Anlagen vom Wasserstoff abgetrennt werden. Der Wasserstoff steht dann als Brennstoff zur Verfügung. Er kann in Verbrennungsmotoren oder Brennstoffzellen eingesetzt werden.

LOHC ermöglichen die Speicherung und den Transport von Wasserstoff in flüssiger Form. Dabei wird Wasserstoff an organische Träger-substanzen gebunden, was die Handhabung erleichtert und eine sichere Lösung für die Wasserstoffwirtschaft bietet.

AUFGABEN

- A1** Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Herstellung des Wasserstoffträgers Dimethylether. Bei dieser Reaktion entsteht zusätzlich Wasser als Reaktionsprodukt.
- A2** Recherchieren Sie und stellen Sie die Gefahrstoffsymbole von Benzyltoluol, Ottokraftstoff, Dieselmotorenkraftstoff und Heizöl vergleichend gegenüber.

Korrosionsschutz durch Anlegen einer Gleichspannung

Trassen aus Metallrohren werden durch das Anlegen einer externen Spannung vor Korrosion geschützt. Wie muss dies erfolgen und was passiert dort chemisch?

V1



Vorversuch: Herstellung einer Nachweislösung

Stellen Sie in einem Becherglas eine Lösung aus 1 g Kaliumnitrat, einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung ($w < 1\%$) und einigen Kristallen Kaliumhexacyanidoferrat(III) her.

Hauptversuch:

Geben Sie in eine Petrischale etwas zuvor hergestellte Nachweislösung sowie zwei blanke Eisennägel, sodass sich diese nicht berühren. Verbinden Sie die Nägel mit einer Gleichspannungsquelle (2 V) und schalten Sie die Spannungsquelle ein.

V2



Geben Sie eine Lösung aus 25 g Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, 20 mL essigsaurer Lösung ($w = 5\%$) und 200 mL Wasser in ein Becherglas und setzen Sie ein Kupferblech als Pluspol ein. Besprühen Sie ein Blatt einer Pflanze oder eines Baumes mit Graphitspray so, dass es mit einer gleichmäßigen, leitfähigen Schicht versehen ist (**B1**). Geben Sie das Blatt nach dem Trocknen der leitfähigen Schicht zusammen mit dem Kupferblech in das Becherglas. Verbinden Sie das Blatt anschließend mit dem Minuspol einer Spannungsquelle. Legen Sie für 15 Minuten eine Gleichspannung von 5 V an.



B1 Auch nichtmetallische Objekte können mit Metallüberzügen versehen werden, wenn sie vorher leitend gemacht wurden.

ENTSORGUNG: R, G1, G2

AUFGABEN

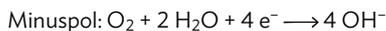
1. Deuten Sie die Farbveränderungen an den Eisennägeln in **V1**.
2. Formulieren Sie Reaktionsgleichungen für die am Plus- und Minuspol ablaufenden Reaktionen in **V1**.
3. Erklären Sie, dass das Blatt in **V2** zunächst mit Graphitspray behandelt werden muss.
4. Formulieren Sie eine Reaktionsgleichung, die die Veränderung auf dem Blatt in **V2** erklärt.

5.3.4 Kathodischer Korrosionsschutz, GALVANISIEREN und Eloxieren

Korrosionsschutz mit Fremdstrom

Verbindet man zwei Eisennägel mit einer Gleichspannungsquelle (V1), so beobachtet man nach Einschalten der Spannungsquelle am Nagel, der mit dem Minuspol verbunden ist, eine durch den Indikator Phenolphthalein verursachte Rosafärbung, die die Bildung von Hydroxid-Ionen anzeigt. Der Bereich des Nagels am Pluspol verfärbt sich hingegen blau. Hier werden Eisen(II)-Ionen mit einer Lösung von Kaliumhexacyanidoferrat(III) nachgewiesen.

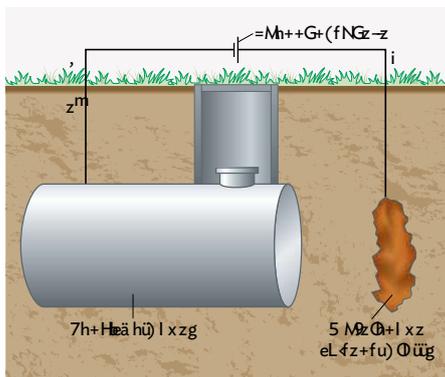
Die Nachweisreagenzien weisen auf folgende Reaktionen hin:



Dieses Prinzip ist eine spezielle Form des **kathodischen Korrosionsschutzes** und funktioniert durch das Anschließen einer Fremdstromanode. Hierbei wird ähnlich wie bei einer Elektrolysezelle ein metallischer Gegenstand als Kathode an den Minuspol einer Gleichspannungsquelle angeschlossen. Der Pluspol wird an eine Opferanode (→ Kap. 5.3.3), z. B. aus billigem Eisenschrott, angebracht. Der Stromkreis wird durch die im Boden befindlichen Elektrolyte geschlossen (B1). Wie bei einer Elektrolyse erfolgt an der Kathode die Reduktion und an der Anode die Oxidation.

Weitere Verfahren zum passiven Korrosionsschutz

Eine weitere Möglichkeit des Korrosionsschutzes ist das **GALVANISIEREN** von Gegenständen, z. B. das Verzinken



B1 Korrosionsschutz eines Tanks mittels Fremdstromanode

von Schrauben, Verchromen von Radkappen oder Versilbern von Besteck. Dabei geht es neben der optischen Verschönerung vor allem darum, Metalle durch eine Schicht aus einem oxidationsbeständigen Metall vor Korrosion zu schützen. Die Metallschicht wird durch Elektrolyse einer entsprechenden Metallsalzlösung auf das Werkstück aufgetragen (→ Kap. 5.4.4). Möchte man nicht leitfähige Objekte GALVANISIEREN, müssen diese zuerst leitfähig gemacht werden, z. B. mit Graphitspray (V2). Aluminium müsste entsprechend seines Standardpotenzials ($E^0 = -1,66 \text{ V}$) eigentlich sehr leicht oxidiert werden können und damit korrodieren. Aluminium ist aber sehr korrosionsbeständig. Dies liegt daran, dass Aluminium an der Oberfläche eine dünne, etwa 10^{-5} mm dicke, schützende Schicht aus Aluminiumoxid bildet. Diese Oxidschicht kann durch **Eloxieren** bzw. das **Eloxal-Verfahren** (Elektrische Oxidation des Aluminiums) bis auf ca. 10^{-2} mm verstärkt und angefärbt werden, wobei sich seine Schutzwirkung um ein Vielfaches erhöht. Die Reaktionsgleichung für das Eloxieren lautet vereinfacht:



Die beim Eloxal-Verfahren gebildete Oxidschicht eignet sich aufgrund ihrer porösen Oberfläche gut, um eloxierte Gegenstände einzufärben.

Die Oberflächen unedler Metalle lassen sich durch Beschichten vor Korrosion schützen. Hierzu können beim passiven Korrosionsschutz dünne Schichten aus Lacken oder edleren Metallen aufgetragen werden (GALVANISIEREN und Eloxieren). Bei dem Prinzip der Fremdstromanode wird die zu schützende Konstruktion zusätzlich als Kathode an eine Gleichspannungsquelle angeschlossen.

AUFGABEN

- A1 Recherchieren Sie zum Korrosionsschutz von Metallen durch Eloxieren und stellen Sie das Prinzip dar.
- A2 Entwickeln Sie ein Experiment zum Verzinken eines Eisennagels.
- A3 Als Korrosionsschutz wird gerade bei Eisenwaren das Phosphatieren genutzt. Recherchieren Sie zu diesem Verfahren und die chemischen Reaktionen, die beim Phosphatieren ablaufen.



5.4 Elektrolyse eA

Bedeutende Zwischenprodukte der chemischen Industrie oder auch das Gebrauchsmetall Aluminium sind über eine Elektrolyse zugänglich. Welche Vorgänge laufen dabei ab und welche Gesetzmäßigkeiten liegen diesen Vorgängen zugrunde?

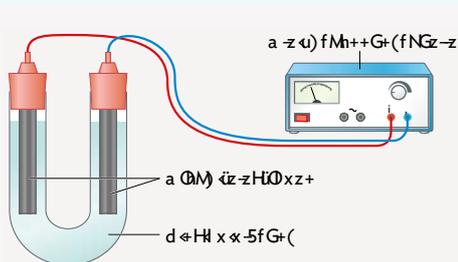
5.4.1 Versuche und Material

V Elektrolyse einer Zinkiodidlösung



Bei einer Elektrolyse wird durch Anlegen einer elektrischen Spannung eine Reaktion im Elektrolyten und an den Elektroden angetrieben. Welche Prozesse laufen dabei ab?

V1 Spannen Sie ein U-Rohr senkrecht in ein Stativ ein und geben Sie Zinkiodidlösung ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) in das U-Rohr. Tauchen Sie in jede Öffnung des U-Rohrs eine Graphitelektrode einige Zentimeter tief in die Lösung ein (**B1**). Integrieren Sie in den Stromkreislauf einen kleinen Propeller. Legen Sie



B1 Schematischer Aufbau der Elektrolyse einer Zinkiodidlösung

eine Gleichspannung von 6 V an und kontrollieren Sie mit einem Multimeter regelmäßig die eingestellte Spannung. Beobachten Sie nach dem Abschalten der Spannungsquelle den Propeller. Nehmen Sie nach dem Experiment die Elektroden heraus und betrachten Sie diese.

AUSWERTUNG

- Deuten Sie die Beobachtungen an den Elektroden sowie bei der Drehrichtung des Propellers aus **V1**.
- Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die an den Elektroden ablaufenden Prozesse.
- Vergleichen Sie die hier ablaufenden Prozesse mit denen in einer GALVANISCHEN Zelle aus Zink und Iod ($\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}||2 \text{I}^-|\text{I}_2$).
- Formulieren Sie eine Hypothese zum Ablauf der Elektrolyse, wenn in **V1** die Zinkiodid- durch Zinkbromidlösung ersetzt wird, und überprüfen Sie diese nach Rücksprache mit Ihrer Lehrkraft experimentell.

ENTSORGUNG: G2

V Chlor-Alkali-Elektrolyse



Die Stoffabscheidung beim Anlegen einer elektrischen Spannung an Elektroden benötigt einige Zeit. Wie ist dies zu erklären?

V2 Geben Sie Graphitelektroden und eine mit etwas Thymolphthaleinlösung versetzte Natriumchloridlösung ($c = 1 \text{ mol/L}$) in ein U-Rohr ohne Diaphragma und elektrolysieren Sie. Starten Sie die Elektrolyse und erhöhen Sie die Gleichspannung in 0,2 V-Schritten. Messen Sie die jeweiligen Stromstärken zur eingestellten Spannung.

V3 Wiederholen Sie **V2** mit Platinelektroden.

AUSWERTUNG

- Vergleichen Sie Ihre Beobachtungen in **V2** und **V3**.
- Erläutern Sie den beobachtbaren Stoffumsatz. Formulieren Sie Reaktionsgleichungen zu **V2** und **V3**.
- Begründen Sie den Farbumschlag des Elektrolyten bei den Elektrolysen aus **V2** und **V3**.
- Legen Sie für die Messwerte aus **V2** und **V3** eine Wertetabelle an und zeichnen Sie aus den Wertepaaren die Stromstärke-Spannungs-Kurven.
- Erklären Sie den Verlauf der beiden Kurven aus **d**).

ENTSORGUNG: A

V Quantitative Betrachtung der Elektrolyse



MICHAEL FARADAY untersuchte die Elektrolyse genauer. Was konnte er dabei feststellen?

V4 Wiegen Sie zwei gründlich mit Wasser und Ethanol gereinigte und getrocknete Kupferbleche möglichst genau ab. Tauchen Sie sie in eine Kupfer(II)-sulfatlösung ein und elektrolysieren Sie für eine genau gemessene Dauer (20–30 Minuten) bei einer festgelegten Stromstärke (0,5–1 A). Prüfen Sie alle 30 Sekunden, ob die Stromstärke noch konstant ist und regeln Sie ggf. nach. Entfernen Sie nach der Elektrolyse die Kupferbleche, tropfen Sie diese vorsichtig mit Ethanol ab und trocknen sowie wiegen Sie diese erneut.

V5 Wiederholen Sie **V4** arbeitsteilig mit einer

Kombination aus Silberblechen und Silbernitratlösung bei verschiedenen Stromstärken und Elektrolysedauern.

AUSWERTUNG

- Ermitteln Sie anhand der Massenänderungen bei beiden Blechen die jeweilige Stoffmengenänderung in den Versuchsreihen von **V4** und **V5** und notieren Sie die Polung.
- Formulieren Sie jeweils Je-desto-Beziehungen zwischen der verwendeten Stromstärke und der Stoffmengenänderung sowie der Elektrolysedauer und der Stoffmengenänderung.
- Vergleichen Sie die Ergebnisse in **V4** und **V5**.

ENTSORGUNG: G2, G3

V Technische Anwendung der Elektrolyse



Wie kann die Elektrolyse technisch zur Herstellung einer metallischen Schutzschicht genutzt werden?

V6 Lösen Sie 10 g Zinksulfat in 50 mL destilliertem Wasser. Geben Sie 5 mL essigsäure Lösung ($c = 1 \text{ mol/L}$) zu. Verbinden Sie einen entfetteten Eisennagel (Kathode) mit dem Minuspol einer Spannungsquelle. Verbinden Sie eine Graphitelektrode (Anode) mit dem Pluspol. Tauchen Sie beide Elektroden in die Lösung und legen Sie eine Spannung von 5 V an. Messen Sie die Stromstärke für 10 Minuten.

AUSWERTUNG

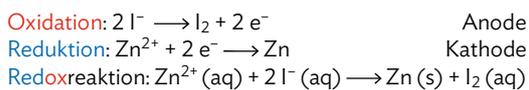
- Formulieren Sie eine Reaktionsgleichung für die am Minuspol ablaufende Reaktion in **V6**.
- Begründen Sie, dass das Eintauchen des Eisennagels in eine Zinksulfatlösung alleine nicht zum gewünschten Ergebnis führt.
- Beschreiben Sie die Veränderung des Eisennagels nach der Elektrolyse. Formulieren Sie eine Hypothese über die Vorteile des veränderten Nagels.

ENTSORGUNG: G1, G2

5.4.2 Die Elektrolyse

Elektrolyse einer Zinkiodidlösung

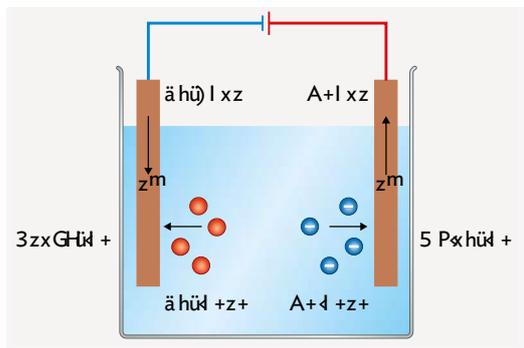
Taucht man zwei Graphitelektroden in eine Zinkiodidlösung ein und legt eine Gleichspannung an, so bilden sich an der am Pluspol angeschlossenen Elektrode braune Schlieren, während an der Oberfläche der Elektrode am Minuspol ein grauer metallischer Belag zu erkennen ist (V1). Durch die Spannung bewegen sich die im Elektrolyten vorhandenen Kationen und Anionen zu den entsprechenden Polen. Da die negativ geladenen Anionen vom Pluspol angezogen werden, nennt man diese Elektrode Anode. Da die positiv geladenen Kationen zum Minuspol wandern, wird diese Elektrode Kathode genannt (B1). An der Anode werden Iodid-Ionen zu Iod-Molekülen oxidiert, an der Kathode werden Zink-Ionen zu Zink-Atomen reduziert:



Unterbricht man dieses Experiment, so lässt sich zwischen den beiden Elektroden eine elektrische Spannung messen. Es haben sich eine Zink- und eine Iodhalbzelle gebildet. Dies wird auch daran deutlich, dass sich ein integrierter Propeller in die entgegengesetzte Richtung dreht (V1). Der Elektronenfluss hat sich umgekehrt (Video [QR 06043-106](#)).



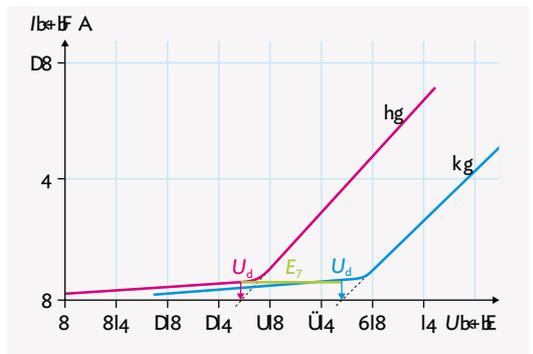
Bei einer **Elektrolyse** wird durch das Anlegen einer elektrischen Spannung eine Redoxreaktion erzwungen und die Ionen einer Elektrolytlösung werden an den Elektroden entladen. Die Reaktionen an den Elektroden stellen die Umkehrung der Vorgänge in einer GALVANISCHEN Zelle dar (B1, Anode = Minuspol, Kathode = Pluspol).



B1 Vorgänge an den Elektroden bei einer Elektrolyse

Zersetzungsspannung

Elektrolysiert man eine Natriumchloridlösung und steigert dabei die Spannung, so ist erst ab einem ganz bestimmten Punkt eine merkliche Stoffabscheidung zu beobachten (V2, V3). Vor diesem Punkt fließt kein elektrischer Strom, da sich bereits bei einer geringeren Spannung kleine Mengen an Chlor- und Wasserstoffgas an den Elektroden bilden. Dort entstehen somit eine Chlor- bzw. Wasserstoffhalbzelle. Die Zellspannung dieser GALVANISCHEN Zelle wirkt der angelegten Elektrolysespannung entgegen. Die Mindestspannung, ab der die Stoffabscheidung an den Elektroden beginnt, nennt man **Zersetzungsspannung** U_Z . Wird sie überschritten, läuft die Elektrolyse schneller ab als die Umkehrreaktion der GALVANISCHEN Zelle. Dadurch steigt die Stromstärke bei Erhöhung der Spannung deutlich und linear an (B2). Sobald U_Z erreicht ist, beobachtet man an beiden Elektroden die deutliche Bildung von Gasbläschen und an der Kathode zusätzlich eine Blaufärbung des Indikators (V2, V3), die auf das Vorhandensein von Hydroxid-Ionen schließen lässt. An der Anode bildet sich Chlorgas, an der Kathode u. a. Wasserstoffgas:



B2 Stromstärke-Spannungs-Kurve bei der Elektrolyse einer Kochsalzlösung an a) Platinelektroden und b) Graphitelektroden

Man bezeichnet diese Elektrolyse als **Chlor-Alkali-Elektrolyse**. Die Zersetzungsspannung U_Z der Chlor-Alkali-Elektrolyse ergibt sich als Differenz der Elektrodenpotenziale:
 $U_Z = E^0(Cl^-|Cl_2) - E^0(H_2O|OH^-)$
 $= 1,36 V - (-0,41 V)$
 $= 1,77 V$

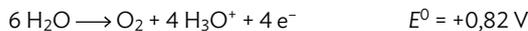
Überspannung und Abscheidepotenzial

In der wässrigen Lösung bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse (V2) ist als Reaktion an der Kathode auch die Reduktion von Natrium-Ionen denkbar:



Vergleicht man die Elektrodenpotenziale der möglichen Kathodengleichungen, so wird klar, dass zur Reduktion der Wasser-Moleküle eine geringere Spannung nötig ist, als zur Reduktion der Natrium-Ionen. An der Kathode kommt es also zur Bildung von Wasserstoff anstatt zur Natriumbildung.

An der Anode wäre auch folgende Oxidation möglich:



Auch dieses Elektrodenpotenzial spräche für die Bildung von Sauerstoff an der Anode. Tatsächlich bildet sich aber Chlorgas.

Die Abscheidung von Sauerstoff benötigt also offenbar eine höhere Spannung. Diese Differenz zum Elektrodenpotenzial wird als **Überspannung** η bezeichnet. Sie ist z. B. abhängig von dem Elektrodenmaterial oder der Stromdichte, und spielt besonders bei Gasen eine große Rolle. Untersuchungen deuten darauf hin, dass die Überspannung dadurch zu erklären ist, dass die Gase am Ablösen von den Elektroden gehemmt werden.

B3 zeigt, dass die Überspannung von Sauerstoff an Graphit besonders hoch ist. Das tatsächliche **Abscheidepotenzial** E_A an einer Elektrode ist also die Summe des Redoxpotenzials $E(\text{Red}|\text{Ox})$ und der Überspannung η : $E_A = E(\text{Red}|\text{Ox}) + \eta$. Das Abscheidepotenzial von Sauerstoff ist also größer als das von Chlor.

Gas	Elektrode	Überspannung
Wasserstoff	Platin	-0,05 V
	Graphit	-0,97 V
Sauerstoff	Platin	+0,65 V
	Graphit	+1,09 V
Chlor	Platin	+0,03 V
	Graphit	+0,25 V

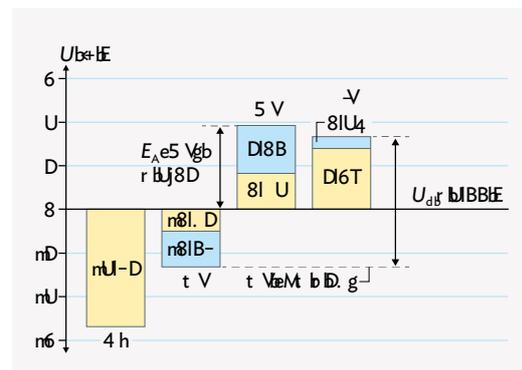
B3 Ausgewählte Überspannungen von Gasen

AUFGABEN

A1 Wird eine Kaliumsulfatlösung an Platinelektroden elektrolysiert, so entstehen Wasserstoff und Sauerstoff. Erklären Sie dies und formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die Kathoden- und Anodenreaktion.

Trägt man für die möglichen Stoffabscheidungen die Abscheidepotenziale und Überspannungen grafisch auf, so lässt sich sehr gut ablesen, welche Reaktionen bevorzugt ablaufen.

Aus der Abbildung lässt sich nun die für die Chlor-Alkali-Elektrolyse nötige Zersetzungsspannung $U_Z = 2,99 \text{ V}$ ablesen (B4).



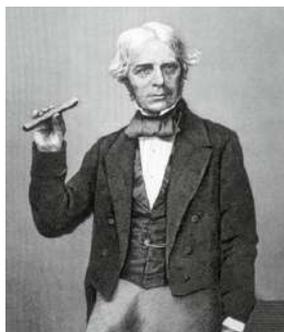
B4 Redoxpotenziale (gelb) und Überspannungen (blau), Abscheidepotenzial von Sauerstoff $E_A(\text{O}_2)$ und die Zersetzungsspannung U_Z bei der Elektrolyse einer Natriumchloridlösung an Graphitelektroden

In einer Elektrolysezelle finden die gegenläufigen Prozesse einer GALVANISCHEN Zelle statt. Bei einer Elektrolyse erfolgt die Oxidation bzw. Reduktion erst ab einer gewissen Mindestspannung, der Zersetzungsspannung. Es muss ebenfalls eine materialspezifische Überspannung berücksichtigt werden. Sie tritt vor allem bei Gasen auf und ist zusätzlich zur Zersetzungsspannung aufzubringen. Es läuft derjenige Vorgang ab, der insgesamt das geringste Abscheidepotenzial erfordert.

5.4.3 Die FARADAY-Gesetze und ihre Bedeutung

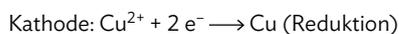
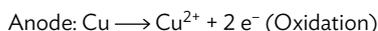
Stoffmengenänderungen bei der Elektrolyse

Der britische Forscher MICHAEL FARADAY (1791–1867, B5) führte die ersten quantitativen Untersuchungen bei Elektrolysen durch. Um das Jahr 1834 suchte er dabei nach Gesetzmäßigkeiten, die einen Zusammenhang zwischen der abgesetzten Stoffmenge einer Substanz und den verschiedenen Einflussgrößen bei einer Elektrolyse darstellten.



B5 MICHAEL FARADAY

Bei der Untersuchung der Elektrolyse von Kupfer(II)-sulfatlösung in V4 kann man beobachten, dass sich die Massen der beiden verwendeten Kupferelektroden verändern. Durch genaues Arbeiten und Wiegen stellt man fest, dass sich die Masse der Anode um den Betrag verringert, um den sich die Masse der Kathode erhöht, was auf entgegengesetzt verlaufenden Reaktionen beruht:



Über die molare Masse lässt sich die Änderung der Stoffmenge an Kupfer ermitteln. Die Änderung der Stoffmenge steht in einem direkten Zusammenhang zu den in diesem Versuch variierten Einflussgrößen auf die Elektrolyse: der Zeit und der Stromstärke, bei der elektrolysiert wurde.

Das 1. FARADAY-Gesetz

Betrachtet man in V4 zunächst die Elektrolysezeit t , so kann man festhalten, dass die abgeschiedene Stoffmenge n an Kupfer umso größer ist, je länger die Elektrolyse betrieben wird:

$$n(\text{Cu}) \sim t$$

Des Weiteren fällt auf, dass je höher die Stromstärke I ist, desto größer ist die Kupferabscheidung an den Kathoden der jeweiligen Versuchsreihen. Es gilt also:

$$n(\text{Cu}) \sim I$$

Allgemein ist die elektrolytisch abgeschiedene Stoffmenge n eines Stoffes X also direkt proportional zur Elektrolysezeit t und der Stromstärke I . Das Produkt aus

Stromstärke I (Einheit: A) und Zeit t (Einheit: s) nennt man **Ladungsmenge Q** (Einheit: C): $Q = I \cdot t$. Insgesamt lässt sich mit der Ladungsmenge Q das **1. FARADAY-Gesetz** formulieren:

$$n(\text{X}) \sim Q \quad (1)$$

INFO

Das Symbol C steht für die Einheit **Coulomb**.

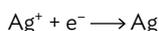
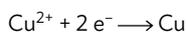
Coulomb ist die elektrische Ladung, die innerhalb einer Sekunde durch den Querschnitt eines Leiters transportiert wird, in dem ein elektrischer Strom der Stärke von einem Ampere fließt.

Das 2. FARADAY-Gesetz

Vergleicht man die in V4 abgeschiedenen Stoffmengen an Kupfer mit den in V5 abgeschiedenen Stoffmengen an Silber bei gleicher Stromstärke, so zeigt sich, dass in derselben Elektrolysezeit nur halb so viel Kupfer wie Silber abgeschieden wird:

$$n(\text{Cu}) = \frac{1}{2} n(\text{Ag})$$

Wie lässt sich dieser Zusammenhang erklären? Die Abscheidung beider Metalle an den Kathoden lässt sich mit den folgenden Gleichungen für die Reduktionen darstellen:



Die Reaktionsgleichungen zeigen, dass mit derselben Anzahl an Elektronen die doppelte Stoffmenge an Silberatomen abgeschieden werden kann. Folglich besteht auch ein Zusammenhang zwischen der Anzahl der für die Bildung der Teilchen des Stoffes X benötigten Elektronen z und der Stoffmenge n . Jedoch ist dieser Zusammenhang umgekehrt proportional: Je mehr Elektronen benötigt werden, umso geringer ist die Stoffmenge:

$$n(\text{X}) \sim \frac{1}{z}$$

Mit diesem Zusammenhang lässt sich nun Gleichung (1) zum **2. FARADAY-Gesetz** erweitern:

$$n(\text{X}) \sim \frac{Q}{z} \quad (2)$$

Die elektrolytisch abgeschiedene Stoffmenge n (Einheit: mol) ist also abhängig von der im Stromkreis geflossenen Ladungsmenge Q (Einheit: C) und der für die Bildung der Teilchen des Stoffes X benötigten Elektronenanzahl z .

Die FARADAY-Konstante

Anhand der geflossenen Ladungsmenge Q und der abgeschiedenen Stoffmenge n lässt sich berechnen, welche Ladung für die Abscheidung von 1 mol eines Stoffes notwendig ist. Die Ladungsmenge, die zur Abscheidung von 1 mol Silber bei einer Ladung von 200 C nötig ist, beträgt z. B. (B6):

$$\frac{200 \text{ C}}{2,07 \cdot 10^{-3} \text{ mol}} = 96.618 \text{ C/mol}$$

Hierbei handelt es sich um eine Konstante, die als **FARADAY-Konstante F** bezeichnet wird. Mit ihr kann man die bisher erarbeitete Gesetzmäßigkeit wie folgt zusammenfassen

$$n(X) = \frac{Q}{z \cdot F}$$

Mit dieser Gleichung lässt sich nun die Stoffmenge eines elektrolytisch abgeschiedenen Stoffes berechnen.

Elektrolyseprodukt	z	abgeschiedene Stoffmenge	errechnete FARADAY-Konstante
Silber: Ag	1	$2,07 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	96.618 C/mol
Kupfer: Cu	2	$1,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	98.039 C/mol
Sauerstoff: O ₂	4	$0,52 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	96.153 C/mol

B6 Experimentell ermittelte Stoffmenge verschiedener Elektrolyseprodukte bei einer Ladungsmenge von 200 C

Technische Bedeutung

In der Industrie ist der von FARADAY entdeckte Zusammenhang entscheidend für die Produktion von Werkzeugen, Gebrauchsgegenständen oder Schmuck. Häufig will man hier nicht die Stoffmenge n eines abgeschiedenen Stoffes, sondern seine Masse m oder das Volumen V (bei Gasen) berechnen. Zur Umrechnung dienen die Gleichungen:

$$m = n \cdot M \quad \text{bzw.} \quad V = n \cdot V_m$$

mit der molaren Masse M und dem molaren Volumen V_m . Es beträgt bei Raumtemperatur ca. 24,5 L/mol (Beziehungen beim chemischen Rechnen \rightarrow QR 06043-107).



06043-107

INFO

Die exakte Größe der **FARADAY-Konstante** lässt sich aus der **AVOGADRO-Konstante** N_A und der Elementarladung e berechnen. Für die Abscheidung von 1 mol Silber mit der Ladung $z = 1$ ergibt sich:

$$F = \frac{Q}{n} = N_A \cdot e = 6,022 \cdot 10^{23} / \text{mol} \cdot 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 96.485 \text{ C/mol}$$

1. FARADAY-Gesetz:

Die elektrolytisch abgeschiedene Stoffmenge n eines Stoffes X ist zu der durch den Stromkreis geflossenen Ladungsmenge Q proportional.

2. FARADAY-Gesetz:

Die Ladungsmenge Q , die zur Abscheidung einer bestimmten Stoffmenge n eines Stoffes X benötigt wird, ist proportional zu der Anzahl an Elektronen z , die für die Bildung der Teilchen von X erforderlich ist.

Mithilfe der FARADAY-Konstante F lassen sich die umgesetzte Ladungsmenge Q und die Stoffmenge n quantitativ bestimmen. Sie beträgt $F = 96.485 \text{ C/mol}$.

AUFGABEN

- A1** Schmuck soll durch Elektrolyse einer Gold(III)-Salzlösung mit 3 g Gold überzogen werden. Die Elektrolyse soll 5 Minuten dauern. Ermitteln Sie die nötige Stromstärke.
- A2** Ermitteln Sie die Ladung von Blei-Ionen, wenn ein Elektrolysestrom von 0,5 A in 15 Minuten aus einer Bleisalzlösung 0,4827 g Blei abscheidet.
- A3** Bei der Elektrolyse einer Kupfer(II)-chloridlösung entstehen an der Anode 3,8 mL Chlorgas. Berechnen Sie die Ladungsmenge Q .
- A4** Aus einer Kupfer(II)-sulfatlösung sollen 2 g Kupfer bei einer Stromstärke von 0,2 A abgeschieden werden. Berechnen Sie die benötigte Zeit t .
- A5** Bei einer Elektrolyse werden mit einer Ladungsmenge von 200 C unter Standardbedingungen 11 mL Sauerstoffgas abgeschieden. Ermitteln Sie den Wert von F und diskutieren Sie Unterschiede zu **B6**.
- A6** Bei der Elektrolyse einer schwefelsauren Kupfer(II)-sulfatlösung sollen pro Stunde 1 kg Kupfer abgeschieden werden. Berechnen Sie die erforderliche Stromstärke I .
- A7** Bewerten Sie die elektrolytische Aluminiumgewinnung (Informationen \rightarrow QR 06043-108) unter ökologischen und ökonomischen Aspekten.



06043-108

5.4.4 Technische Anwendungen der Elektrolyse

Die Chlor-Alkali-Elektrolyse

Zahlreiche Produkte des Alltags sind entweder über Reaktionschritte zugänglich, die Chlor benötigen, oder sie enthalten selbst Chlorverbindungen. Chlor ist eine wichtige Grundchemikalie und elementar für die Chemieindustrie. In der Natur kommt Chlor jedoch fast ausschließlich in Verbindungen vor. Wie erhält man das benötigte Chlor?

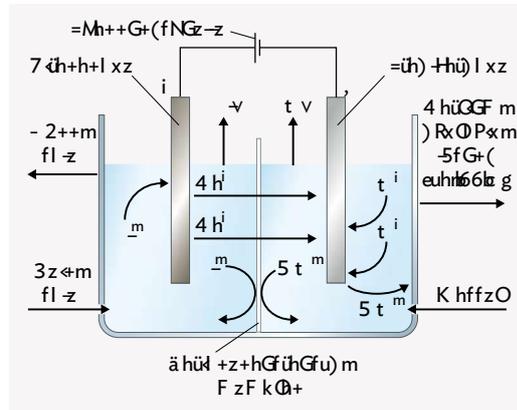
Großtechnisch wird Chlor durch Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Natriumchlorid, der sogenannten Sole, gewonnen. In V2 wird die Elektrolyse im Labormaßstab untersucht. Großtechnisch unterscheidet man mehrere Verfahren der **Chlor-Alkali-Elektrolyse**, die sich im Wesentlichen im Energieverbrauch und der Art der Trennung zwischen Anoden- und Kathodenraum unterscheiden. Allen Verfahren ist gemeinsam, dass erst durch den Effekt der Überspannung (→ Kap. 5.4.2) die Chlorgewinnung bei der Elektrolyse möglich wird. Dabei sollten folgende drei Aspekte beachtet werden:

- Die Bildung von Sauerstoff anstatt von Chlor muss verhindert werden. Alle modernen Verfahren arbeiten daher mit Titananoden.
- Chlor darf sich nicht mit Wasserstoff mischen. Es könnte sonst ein explosives Chlorknallgasgemisch entstehen.
- Die Produkte Natriumhydroxid und Chlor dürfen sich nicht vermischen.

Die Elektrolyse wird meist bei einer Spannung von 4,5 V und einer Stromstärke von 450.000 A betrieben.

Das Membranverfahren

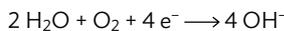
Beim **Membranverfahren (B7)** wird Chlorgas an einer Titananode abgeschieden. An der Stahlkathode bilden sich direkt Wasserstoffgas und Natriumhydroxidlösung. Für die Elektrolyse wird die Sole in den Anodenraum eingeleitet und die entstehende Natriumhydroxidlösung aus dem Kathodenraum abgezogen. Der Anoden- und Kathodenraum der Elektrolysezelle sind durch eine Kationenaustauschmembran aus Kunststoff voneinander getrennt, die jedoch nur für die Natrium-Ionen durchlässig ist, nicht aber für Chlorid- und Hydroxid-Ionen. Die entstehende Natriumhydroxidlösung ist dadurch chloridfrei und hochwertig. Für die empfindliche Membran muss die Sole jedoch von Calcium- und Magnesium-Ionen befreit werden, da sonst innerhalb der Membran schwerlösliche Hydroxide ausfallen und die Membran verstopfen können. Der Anteil dieses Verfahrens an der Gesamtproduktion der Chlor-Alkali-Elektrolyse liegt aktuell bei über 60 %.



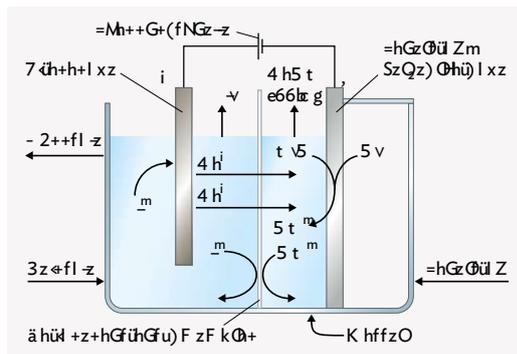
B7 Das Membranverfahren

Sauerstoffverzehrkatode

Das relativ neue Verfahren der **Sauerstoffverzehrkatode** wurde um das Jahr 2000 erstmals eingesetzt. Es ähnelt dem Membranverfahren. Die poröse Kathode wird hierbei mit Sauerstoffgas umspült (B8). Es findet die folgende Reduktion statt:



An der Kathode entsteht nun kein Wasserstoff mehr, jedoch kann die Betriebsspannung der Zelle auf 2 V gesenkt werden.



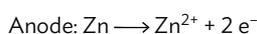
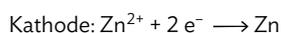
B8 Chlor-Alkali-Elektrolyse mit einer Sauerstoffverzehrkatode

Würden alle deutschen Chlorhersteller das Verfahren der Sauerstoffverzehrkatode flächendeckend einsetzen, so ließe sich der gesamte Energieverbrauch um ein

nen Betrag senken, der mehr als dem Jahresverbrauch einer Großstadt wie Nürnberg entspricht.

Metallische Überzüge durch Galvanotechnik

Bei der Elektrolyse eines Eisennagels in einer Zinksulfatlösung kann die Bildung eines grauen Überzugs auf dem Eisennagel beobachtet werden (V6). Durch das Anlegen einer Spannung finden an den beiden Elektroden folgende Reaktionen statt:



Auf dem Eisennagel scheidet sich somit eine dünne Schicht des unedleren Metalls Zink ab. Dieses Verfahren der **Galvanotechnik** beruht auf dem Abscheiden von dünnen metallischen Schichten aus Metallsalzlösungen durch Anlegen einer elektrischen Spannung. Mit dieser Methode wird z. B. versilberter Schmuck, ein vergoldeter Pokal oder aber eine verchromte Autofelge hergestellt. Beim **GALVANISIEREN** wird das Werkstück an den Minuspol einer Gleichspannungsquelle angeschlossen. Das Metall, das abgeschieden werden soll, wird mit dem Pluspol verbunden. Auf diese Weise können auch unedle Metalle aus ihren Metallsalzlösungen abgeschieden werden (B9).

Besondere Bedeutung bekommt die Galvanotechnik, wenn es darum geht, Gegenstände vor Korrosion zu schützen (→ Kap. 5.3.4). Galvanotechnische Überzüge dienen somit nicht nur einer verbesserten Optik, sondern sie haben zudem eine Schutzwirkung.



B9 GALVANISIERUNGSBAD MIT METALLABLAGERUNG

Technisch ist die Elektrolyse von großer Bedeutung. Bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse werden Natriumhydroxidlösung, Wasserstoff und Chlor hergestellt. Die Abscheidung von Chlorgas ist auf die Überspannung von Sauerstoff an den verwendeten Elektroden zurückzuführen. Bei den meisten Verfahren wird eine Titananode genutzt. Anoden- und Kathodenraum sind dabei voneinander getrennt.

Eine weitere technische Anwendung der Elektrolyse ist das Überziehen von Gegenständen mit einer Metallschicht. Das sogenannte GALVANISIEREN bietet neben einer optischen Veränderung auch einen wirksamen Schutz vor Materialzerstörung.

AUFGABEN

- A1** Erklären Sie, dass sich bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse Chlor und Wasserstoff nicht mischen dürfen.
- A2** Recherchieren Sie den Aufbau und die Durchführung der lange Zeit marktbeherrschenden Amalgam- und Diaphragmaverfahren zur Chlorherstellung.
- A3** Stellen Sie die Vor- und Nachteile der einzelnen Elektrolyseverfahren bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse tabellarisch gegenüber.
- A4** Eine Zitronenbatterie liefert eine Leistung von ca. 0,016 W. Ermitteln Sie die Anzahl an notwendigen Zitronenbatterien in Reihenschaltung für den Betrieb der Chlor-Alkali-Elektrolyse (gestufte Hilfen → QR 06043-109).
- A5** Für das Versilbern eines Besteckstücks werden 90 g Silber elektrolytisch auf Edelstahl aufgezogen. Ideale Ergebnisse erhält man bei einer langsamen Elektrolyse über zwei Stunden. Ermitteln Sie die notwendige Stromstärke.



06043-109



5.5 Moderne Technologien zur Energiebereitstellung eA

Moderne Technologien zur Energiebereitstellung sind entscheidend für eine nachhaltige Zukunft. Brennstoffzellen z. B. bieten eine emissionsfreie Umwandlung von chemischer in elektrische Energie, während Redox-Flow-Batterien flexible und skalierbare Energiespeicherlösungen darstellen. Angesichts der aktuellen Fortschritte in diesen Themenbereichen stellt sich die Frage: Wie können wir diese Technologien optimal in unsere Energiesysteme integrieren?

5.5.1 Versuche und Material

V Redoxaktivität von Bäckerhefe



In einem Versuch kann die Redoxaktivität von Bäckerhefe untersucht werden, indem Hefe mit Glucose in Wasser aktiviert wird. Wie läuft der Versuch im Detail ab?

V1 Stellen Sie unter kontinuierlichem Rühren eine Suspension aus 1 g Bäckerhefe und etwa 15 mL destilliertem Wasser her. Rühren Sie mit dem Glasstab so lange, bis die Suspension milchig braun ist. Geben Sie anschließend unter weiterem Rühren 2 g Glucose zu der Suspension und lassen Sie das Gefäß ca. 5 bis 10 Minuten stehen bis eine erkennbare Gasentwicklung einsetzt. Versetzen Sie die Suspension mit 2 bis 3 Tropfen stark verdünnter Methylenblaulösung und rühren Sie noch einmal um. Fotografieren Sie den Ansatz für einen späteren Farbvergleich. Nehmen Sie nun die Zeit bis zu einer

einsetzenden Farbveränderung (Versuchsvideo [QR 06043-110](#)).



06043-110

AUSWERTUNG

- Zeichnen Sie die Valenzstrichformeln des Methylenblau- und des Leukomethylenblau-Moleküls ([Kap. 2.5](#)) und ermitteln Sie die Oxidationszahlen der Atome, die in den beiden Molekülen unterschiedlich gebunden sind.
- Formulieren Sie die Teilgleichung für die Reduktion von Methylenblau zu Leukomethylenblau.
- Reduktionsmittel im Stoffwechsel der Hefezellen ist Glucose. Unter den vorliegenden Versuchsbedingungen wird diese zu Kohlenstoffdioxid oxidiert. Formulieren Sie die Teilgleichung für diese Oxidation.

ENTSORGUNG: A, R

V Hefe-Brennstoffzelle



Hefe kann als Brennstoff genutzt werden. Wie funktioniert diese biologische Brennstoffzelle?

V2 Rollen Sie ein Blatt Toilettenpapier der Länge nach auf und verdrehen Sie es leicht. Legen Sie in einem 25-mL-Becherglas 25 mL Glucoselösung ($w = 10\%$) vor. Wiegen Sie in einem anderen 25-mL-Becherglas 1,5 g Trockenhefe ein und versetzen Sie diese unter kontinuierlichem Rühren mit 25 mL destilliertem Wasser. Fixieren Sie zwei Eisenelektroden mithilfe eines Stativs und stellen Sie die gefüllten Bechergläser darunter, sodass die Elektroden jeweils in die Flüssigkeiten tauchen (**B1**). Bringen Sie in die Hefesuspension 2,5 g Glucose unter Rühren ein. Verbinden Sie die Bechergläser mithilfe des gerollten Toilettenpapiers und messen Sie die Zellspannung in mV mithilfe eines Digitalmultimeters. Notieren Sie diese über einen Zeitraum von zehn Minuten (Versuchsvideo \rightarrow QR 06043-111).



06043-111

AUSWERTUNG

- a) Erstellen Sie ein Koordinatensystem (x-Achse: Zeit t in min; y-Achse: gemessene Spannung in

Hier folgt eine Abbildung zum Versuchsaufbau einer Hefe-Brennstoffzelle

B1 Versuchsaufbau der Hefe-Brennstoffzelle aus V2

- mV) und notieren Sie die gemessenen Spannungen darin.
- b) Stellen Sie eine begründete Vermutung auf, wodurch sich die Spannung der Hefe-Brennstoffzelle ergibt.
- c) Formulieren Sie die an der Anode bzw. der Kathode ablaufenden Reaktionen unter der Annahme, dass die Glucose vollständig oxidiert wird.

ENTSORGUNG: A, R

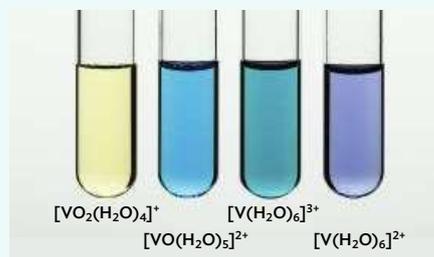
M Wichtig für Redox-Flow-Batterien: die Chemie des Vanadiums

M3 Vanadium ist ein Metall der fünften Nebengruppe des Periodensystems. In elementarer Form ist es stahlgrau, bläulich schimmernd und zeichnet sich durch seine zähe Konsistenz aus. Im Periodensystem hat Vanadium die Ordnungszahl 23. Vanadiumverbindungen finden sich in den meisten und am häufigsten eingesetzten Varianten der sogenannten Redox-Flow-Batterien. In diesen können sie zur elektrochemischen Energiespeicherung dienen. Dabei werden Vanadiumsalze in sauren Lösungen eingesetzt, die in Tanks gespeichert werden.

AUSWERTUNG

- a) Formulieren Sie die Elektronenkonfiguration des Vanadium-Atoms in der Kästchenschreibweise.
- b) Vanadium liegt in seinen Verbindungen in unterschiedlichen Oxidationsstufen vor. Die Oxidationsstufen von II bis V sind bekannt. Die wichtigste Oxidationsstufe ist V, sie findet sich beispielsweise im Vanadium(V)-oxid V_2O_5 . Formulieren Sie die Elektronenkonfiguration des Vanadium(V)-Ions in der Kurzschreibweise.

- c) V_2O_5 reagiert in saurer Lösung zu Komplex-Ionen mit der chemischen Formel $[VO_2(H_2O)_4]^+$. Diese lassen sich mit geeigneten Reaktionspartnern leicht zu anderen Teilchen reduzieren, die sich in Lösung an unterschiedlichen Farben zu erkennen geben (**B2**). Benennen Sie die unterschiedlichen Vanadiumkomplex-Teilchen und formulieren Sie die Teilgleichung für die Reduktion von $[VO_2(H_2O)_4]^+$ zu $[V(H_2O)_6]^{2+}$ im sauren Milieu.



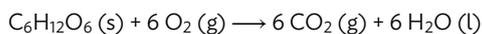
B2 Unterschiedliche Oxidationsstufen von Vanadium

5.5.2 Aktuelle Technologien zur Energiebereitstellung und -speicherung

Erneuerbare Energien sind Energiequellen, die praktisch unerschöpflich zur Verfügung stehen oder sich schnell wieder erneuern, z. B. Sonnen- und Windenergie. Diese stehen allerdings nicht rund um die Uhr zur Verfügung. Der Tag-Nacht-Rhythmus oder Veränderungen der Wetterlage sorgen hier unvermeidbar für Unterbrechungen. Somit kommt der Erzeugung und Speicherung von Energie eine hohe Bedeutung zu. Seit vielen Jahren werden Möglichkeiten dazu intensiv beforcht.

Hefe-Brennstoffzelle

Bierhefe (*Saccharomyces cerevisiae*) wird zur Herstellung von Nahrungsmitteln und alkoholischen Getränken eingesetzt. Wir kennen die Hefe als Triebmittel zum Backen, unverzichtbar ist sie auch für die Erzeugung von Bier oder Wein. Die Verwendung der runden bis ovalen Zellen, die bei der Vermehrung lockere Ketten bilden, beruht auf deren Fähigkeit zur **alkoholischen Gärung** (Video  QR 06043-06043-112). Bei diesem, in Abwesenheit von Sauerstoff ablaufenden Stoffwechsel, setzen die Zellen vorliegende Mono- oder Disaccharide zu Ethanol und Kohlenstoffdioxid um (Beispiel: alkoholische Gärung von Glucose). Steht den Hefezellen Sauerstoff zur Verfügung, sind sie auch zur Zellatmung befähigt. Hierbei werden von den Zellen energiereiche Substrate wie z. B. Glucose mit Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid und Wasser umgesetzt:



Dieser Stoffwechsel dient der Freisetzung von Energie aus den Nährstoffen und versorgt die Zellen mit Baustoffen für den Aufbau eigener Zellsubstanz. Anhand der Oxidationszahlen der in den Molekülen gebundenen Atome ist erkennbar, dass es sich bei der Zellatmung um eine Redoxreaktion handelt. Die Elektronen werden aber nicht direkt vom Glucose- zum Sauerstoffmolekül gegeben. Die Zellatmung besteht aus zahlreichen Teilreaktionen. Nur bei manchen von diesen laufen Redoxprozesse ab.

Ein Stoff, der an zahlreichen Elektronenübertragungsreaktionen im Zellstoffwechsel beteiligt ist, ist NAD^+ . NAD^+ kann von geeigneten Elektronendonator-Molekülen zu $\text{NADH} + \text{H}^+$ reduziert werden. Das $\text{NADH} + \text{H}^+$ kann dann in einer anderen Reaktion die aufgenommenen Elektronen wieder abgeben. Dabei bildet sich NAD^+ zurück und steht für eine weitere Beladung zur Verfügung. Findet im Stoffwechsel einer Zelle ein Reduktionsprozess statt, so liefert in vielen Fällen das beladene $\text{NADH} + \text{H}^+$ die Elektronen dafür. $\text{NADH} + \text{H}^+$ wird deshalb als

Reduktionsäquivalent bezeichnet. Beispielsweise ist es in der Lage, Methylenblau zu reduzieren, wenn dieser Farbstoff innerhalb der Zelle zur Verfügung steht (**V1**). Die erkennbare **Redoxaktivität** im Stoffwechsel von Zellen (**V1**) führte zu der Idee, **biologische Brennstoffzellen** zu entwickeln. Bei Varianten, in denen Mikroorganismen wie z. B. Hefezellen eingesetzt werden, spricht man von **mikrobiellen Brennstoffzellen** (engl. *microbial fuel cells*, **MFC**).

Brennstoffzellen sind Energiewandler, die chemisch gebundene Energie in elektrische Energie überführen. Sie arbeiten unter kontinuierlicher Zufuhr eines Brennstoffs und eines Oxidationsmittels und leiten die entstehenden Reaktionsprodukte stetig ab. In einer **Hefe-Brennstoffzelle** werden organische Substrate wie z. B. Glucose mithilfe der Enzyme der Hefezellen an einer Elektrode oxidiert (**V2**). Freigesetzte Elektronen können über eine Elektrode abgegriffen (Minuspol) und über einen externen Stromkreis zur anderen Elektrode (Pluspol) geleitet werden. Dort werden die Elektronen bei der Reduktion von Sauerstoff-Molekülen zu Wasser-Molekülen verbraucht. Durch den Elektronenfluss im externen Stromkreis kann ein Verbraucher betrieben werden. Die beiden Halbzellen sind elektrolytisch verknüpft. Den modellhaften Aufbau einer Hefe-Brennstoffzelle zeigt **B1** auf S. 68.

Da viele Mikroorganismus-Substrat-Kombinationen möglich und die Stoffwechselprozesse zum größten Teil nicht eindeutig aufgeklärt sind, lassen sich keine allgemein gültigen Reaktionsgleichungen formulieren. Auch ist noch unklar, wie die in Reduktionsäquivalenten gespeicherten Elektronen auf die Metallelektrode der Brennstoffzelle übertragen werden. Die detaillierten Prozesse auf der Teilchenebene müssen weiter erforscht werden. Die Spannungsmessung zeigt eine Zellspannung von etwa 800 mV. Erst wenn der Stoffwechsel der Hefezellen angelaufen ist, kann die Spannung in dieser Höhe abgegriffen werden. Im Zeitverlauf nimmt die Zellspannung wieder leicht ab, da im Modellversuch die Brennstoffzelle nicht kontinuierlich betrieben wird (**V2**). Glucose als Brennstoff wird nicht nachgeliefert, ebenso nicht der als Oxidationsmittel wirkende Sauerstoff. Mikrobielle Brennstoffzellen finden sich u. a. in der Wasseraufbereitung, der Energieversorgung kleiner technischer Geräte und in der Sensorik.

Weitere Brennstoffzelltypen

Neben den mikrobiellen Brennstoffzellen gibt es auch noch andere Brennstoffzelltypen. **Enzymatische Brennstoffzellen** z. B. sind eine spezielle Art von biologischen Brennstoffzellen, die Enzyme als Katalysatoren zur Oxi-

dation des Brennstoffs verwenden. Enzyme bieten eine kostengünstige Alternative zu teuren Katalysatoren aus Edelmetallen. Im Vergleich zu herkömmlichen Katalysatoren können Enzyme in großen Mengen produziert werden, was ihre Verfügbarkeit verbessert. Zusätzlich sind Enzyme gut geeignet für die Verarbeitung organischer Brennstoffe wie Zucker und Alkohol. Dies eröffnet die Möglichkeit zur Anwendung in der Medizintechnik, etwa bei Implantaten. Ein Nachteil der Enzyme im Vergleich zu metallischen Katalysatoren ist jedoch ihre deutlich kürzere Lebensdauer sowie ihre Anfälligkeit gegenüber extremen Reaktionsbedingungen.

Durch die elektrochemische Umwandlung des körpereigenen Blutzuckers kann Energie für medizinische Implantate gewonnen werden, was den Austausch von Batterien bei Langzeitimplantaten überflüssig machen würde. Diese **Blutzucker-Brennstoffzellen** funktionieren nach dem Prinzip lebender Zellen: Am Minuspol werden Glucose-Moleküle enzymatisch oxidiert, wobei Wasserstoff-Moleküle in Elektronen und Protonen zerlegt werden. Die Elektronen fließen zu einem Verbraucher und zum Pluspol, während die Protonen durch eine Membran diffundieren. Dort reagieren sie mit Sauerstoff-Molekülen zu Wasser-Molekülen.

Redox-Flow-Batterie

Eine Speichervariante für Energie sind z. B. Akkumulatoren (→ 20, Kap. 1). Eine Anwendung derer sind **Redox-Flow-Batterien (RFB)**, die auch Redox-Flow-Akkumulatoren genannt werden. Im Gegensatz zu klassischen Batterien werden die in den RFB reagierenden Stoffe nicht in festen Elektroden, sondern gelöst im Elektrolyten eingesetzt. Die Elektrolyte fließen in zwei getrennten Kreisläufen, die mittels einer Membran in Kontakt stehen. Die Membran ermöglicht den Ionenaustausch zwischen den Halbzellen, zwei Ableitelektroden sorgen für die metallische Leitung. Da die Größe der Speichertanks für die Elektrolytflüssigkeit frei wählbar ist, können Akkumulatoren mit fast beliebiger Kapazität entwickelt werden.

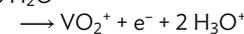
Der bisher wichtigste Typ der RFB ist die Vanadium-Redox-Flow-Batterie. Vanadium zeichnet sich in Verbindungen durch unterschiedliche Oxidationsstufen aus (M3). Diese können für die elektrochemische Energiespeicherung genutzt werden. **B1** zeigt den schematischen Aufbau einer Vanadium-Redox-Flow-Batterie. Beim Laden wird die Batterie mit einer Spannungsquelle, beim Entladen mit einem Verbraucher verknüpft.

Einer der beiden Halbzellentanks enthält das Redoxpaar $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ (V^{IV} -Halbzelle), der zweite Halbzellentank das Redoxpaar $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ (V^{III} -Halbzelle). Die Wasserstoff-Moleküle, die die hier gelösten Ionen als Komplex-Teilchen noch binden, werden weggelassen. Die Elektroden

Hier folgt eine Abbildung zum schematischen Aufbau einer Redox-Flow-Batterie

B1 Schematischer Aufbau einer Redox-Flow-Batterie

bestehen aus Kohlenstoff, die Trennmembran aus einem speziellen Polymer, das idealerweise nur Protonen hindurch lässt. Beim Laden laufen folgende Reaktionen ab:
Anode (Oxidation): $\text{VO}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$



Kathode (Reduktion): $\text{V}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{V}^{2+}$

Beim Entladevorgang laufen die Reaktionen jeweils in die entgegengesetzte Richtung ab. Eine Vanadium-Redox-Flow-Batterie liefert eine Spannung zwischen 1,1 V und 1,6 V. Bei 25 °C beträgt sie 1,4 V.

Ein Nachteil der Vanadium-Redox-Batterie-Technologie ist die vergleichsweise geringe Energiedichte. Mit ca. 25 Wattstunden pro Kilogramm Elektrolytflüssigkeit liegt sie deutlich unter dem Wert anderer Speichersysteme. Auch ist der im Vergleich zu herkömmlichen Akkumulatoren kompliziertere Gesamtaufbau, der Pumpen und Vorrattanks umfasst, ein klarer Nachteil.

Vorteilhaft hingegen sind die geringen Kosten der Vanadium-Redox-Flow-Batterien, ihre bemerkenswerte Zyklenfestigkeit und die lange Lebenszeit. Da hohe Speicherkapazitäten möglich sind, wurden bereits große Anlagen mit mehreren Megawatt Leistung gebaut, die beispielsweise als Zwischenspeicher für Windkraftanlagen oder zur Notstromversorgung dienen.

Moderne Technologien zur Energiebereitstellung und -speicherung umfassen Brennstoffzellen, z. B. die Hefe-Brennstoffzelle, und die Redox-Flow-Batterie.

AUFGABEN

A1 Erklären Sie die Funktionsweise einer Hefe-Brennstoffzelle in eigenen Worten und beschreiben Sie, welche Rolle Hefezellen dabei spielen. Nennen Sie zwei Vorteile dieser Technologie.

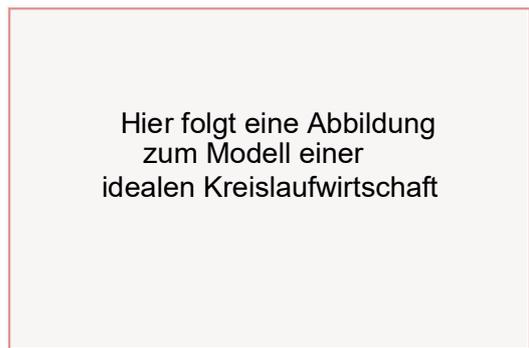
A2 Erklären Sie den Unterschied zwischen einer Redox-Flow-Batterie und einer herkömmlichen Lithium-Ionen-Batterie.

5.6 Wertstoffkreisläufe von Kunststoffen und Metallen

Kreislaufwirtschaft – mehr als nur Recycling

Etwa 210 Millionen ausrangierte Handys und Smartphones horten die Deutschen in ihren Schubladen. Fast 90 % haben mindestens ein unbenutztes, altes Mobiltelefon zu Hause liegen. Aber wäre es nicht sinnvoll, diese Geräte und die darin enthaltenen Rohstoffe wieder zu verwenden?

Häufig hört man, wir leben in einer „Wegwerfgesellschaft“. Dieser kritisch gemeinte Begriff steht für ein lineares System in der industriellen Produktion: Man setzt auf große Mengen an billigen, leicht zugänglichen Rohstoffen. Die Kette Produktion – Vertrieb – Konsum – Entsorgung führt dazu, dass am Ende der Nutzung ein Großteil der Rohstoffe deponiert oder verbrannt wird. Nur wenig wird einer Wiederverwendung zugeführt. Diesem Vorwurf soll **Recycling** entgegenwirken: Bis zur Entsorgung sollen Ressourcen mehrmals verwendet werden. Eine **Kreislaufwirtschaft** geht noch weiter: Mithilfe unterschiedlicher Strategien („R-Strategien“) wird die Wirtschaftskette an verschiedenen Stellen unterbrochen, damit Ressourcen möglichst lange in dieser verbleiben und im Idealfall ein geschlossener Kreislauf entsteht („from cradle to cradle“) (B1). Dabei stehen Abfallvermeidung und Wiederverwendung im Vordergrund. Ziel ist die nachhaltige Nutzung der Ressourcen. Schon 1994 findet sich dieses Prinzip auch im deutschen Kreislaufwirtschaftsgesetz. Zuvor lag im Abfallbeseitigungsgesetz der Schwerpunkt auf der Beseitigung von Abfall, nun soll der Abfall vor dem Hintergrund von endlichen Rohstoffressourcen und Klimawandel wiederverwertet werden.



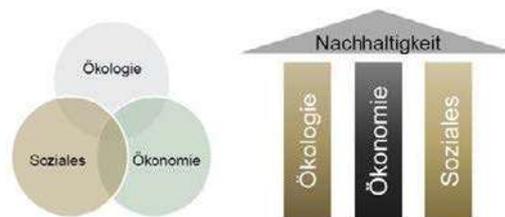
B1 Modell einer idealen Kreislaufwirtschaft

Ziel einer nachhaltigen Entwicklung

Unter **Nachhaltigkeit** versteht man ein Handlungsprinzip im Umgang mit Ressourcen, das die zukünftigen Ge-

nerationen nicht an ihrer Bedürfnisbefriedigung hindert. Nachhaltigkeit ist dabei ein Begriff der drei Bereiche verbindet: ökologische Nachhaltigkeit (natürliche Lebensgrundlagen), ökonomische Nachhaltigkeit (Wirtschaft) und soziale Nachhaltigkeit (Gesellschaft) (B2).

Ein ganzes Fachgebiet der Chemie, die sogenannte nachhaltige Chemie, erforscht den ressourcenschonenden Einsatz von Chemikalien und Stoffen sowie eine Effizienzsteigerung bei chemischen Prozessen, zum Beispiel bei der Herstellung von Kunststoffen. Auch Recyclingprozesse können durch chemische Forschung optimiert werden.



B2 Drei Dimensionen der Nachhaltigkeit

Smartphones – ein Rohstoffmix

Neue Smartphones wiegen im Durchschnitt etwa 200 g. Metalle, das Glas des Displays und Kunststoffe machen die größten Anteile des Gewichts aus (B3). Mehr als 60 unterschiedliche chemische Elemente sind in einem Smartphone verbaut, viele davon Metalle: Gold als korrosionsbeständiges, leitfähiges Metall, Kupfer für die Verkabelung, Gallium in Leuchtdioden und Indium für die Funktion des Touchscreens. Auch viele Selten-Erd-Elemente (Informationen ➔ QR 06043-113) werden für die gewohnte Funktion des Smartphones benötigt. Jährlich werden



06043-113



B3 Rohstoffgehalt eines neuen Smartphones

etwa 1,4 Milliarden Smartphones produziert. Die durchschnittliche Lebenszeit eines Smartphones beträgt aber lediglich 2,5 Jahre. Insbesondere die enthaltenen Metalle, aber auch die Kunststoffe, lassen sich recyceln und können als **Sekundärrohstoffe** erneut zur Produktion verwendet werden. Für die Wiederverwendung der verbauten Rohstoffe werden die Geräte in die Bauteile zerlegt und anschließend in kleine Teile geschreddert. Sensoren können das entstehende Granulat sortieren. 80 % eines Smartphones können so theoretisch wiederverwendet werden.

Wertstoffkreisläufe von Metallen

Metalle sind keine Verbrauchsgüter. Sie lassen sich aufbereiten und erneut dem Rohstoffkreislauf als Sekundärrohstoffe zuführen. Dabei lassen sich Metalle endlos wiederverwenden. Im Gegensatz zu Kunststoffen tritt kein Qualitätsverlust auf. In mobilen Endgeräten wie z. B. Smartphones, Notebooks oder Tablets sind die wichtigen Metalle, für die sich Recycling lohnt, Gold, Silber, Kupfer, Palladium und Platin. Durch fachgerechtes Recycling können für diese etwa 85 % des reinen Metallwerts wiedergewonnen werden. Für viele andere Metalle, die in geringer Konzentration in mobilen Endgeräten vorkommen, lohnt sich ein Recycling aber bisher ökonomisch nicht.

Ein ähnliches Prinzip gilt auch für größere technische Anwendungen wie Fotovoltaikanlagen in der Solartechnologie. Moderne Solarzellen bestehen aus verschiedenen Materialien wie Silicium, Glas, Metallen (z. B. Silber, Aluminium) und Kunststoffen. Nach einer typischen Nutzungsdauer von etwa 25 bis 30 Jahren können sie mechanisch und chemisch zerlegt werden, um wertvolle Rohstoffe zurückzugewinnen. Besonders Metalle wie Silber und Kupfer lassen sich effizient recyceln und erneut nutzen – ganz ohne Qualitätsverlust. Ein geschlossener Wertstoffkreislauf trägt somit wesentlich zur Nachhaltigkeit der Solartechnologie bei und reduziert den Bedarf an Primärrohstoffen.

Wertstoffkreisläufe von Kunststoffen

Kunststoffe werden in vielfältigen Bereichen eingesetzt – unter anderem für Verpackungen, aber auch innerhalb von komplexen Produkten wie Smartphones. Insbesondere Verpackungsmaterialien aus Kunststoff können bei richtiger Entsorgung verschiedenen Recyclingwegen zugeführt werden (→ Kap. 4.7.2). In modernen Sortieranlagen werden mithilfe von Magneten und optischen Sensoren Wertstoffe wie Metalle, Kunststoffe und Glas voneinander getrennt. Anschließend erfolgt in spezialisierten Anlagen die Reinigung und Sortierung der verschiedenen Kunststoffarten. Aus dem aufbereiteten

Material entstehen Kunststoffpellets, die als Rohstoff für neue Produkte dienen können.

Daneben enthalten technische Geräte wie Smartphones auch oft Kunststoffkomponenten aus Verbundwerkstoffen (→ Kap. 4.6.2), die sich nur schwer recyceln lassen. Diese Bestandteile werden daher selten stofflich verwertet, sondern der thermischen Verwertung zugeführt.

Herausforderungen und Probleme

Der Wiedergewinnung von Rohstoffen aus Produkten sind aber auch Grenzen gesetzt: Eine ökologische Grenze kann sein, dass komplizierte Recyclingverfahren teilweise zu einer größeren Umweltbelastung führen, als durch eine Rückgewinnung eingespart wird. Bei Metallen, die nur in sehr geringer Konzentration vorkommen, lohnt sich eine Wiedergewinnung aus ökonomischen Gründen oft nicht.

Praktische Probleme bestehen auch bei der Sammlung und dem Rücklauf der Geräte. Zwar sind größere Geschäfte zur Rücknahme der Altgeräte seit 2022 verpflichtet, häufig wird der Wert der darin enthaltenen Rohstoffe vom Verbraucher jedoch nicht erkannt und die Geräte nicht der Wiederverwertung zugeführt.

Durch Wertstoffkreisläufe sollen Rohstoffressourcen geschont werden. Mobile Endgeräte sind insbesondere wegen der enthaltenen Metalle zu recyceln. Das Recycling der enthaltenen Kunststoffe ist schwieriger und lohnt sich häufig nicht.

AUFGABEN

- A1** Beschreiben Sie die Schritte des Recyclings eines Smartphones.
- A2** Einige Anbieter produzieren mittlerweile nachhaltige Smartphones als Alternative. Recherchieren Sie mithilfe des Internets Merkmale nachhaltiger Smartphones und beurteilen Sie die Aussagen der Hersteller kritisch.
- A3** Im Modell der „circular economy“ stehen R-Strategien im Vordergrund. Recherchieren Sie diese R-Strategien und wenden Sie diese auf das Beispiel des Smartphones an.
- A4** Bewerten Sie die Verwendung von Kunststoffen und Metallen in einem selbstgewählten Alltagsprodukt im Hinblick auf eine nachhaltige Entwicklung.

Alles im Blick eA

1 GRÄTZEL-Zelle

Die **GRÄTZEL-Zelle** wandelt Lichtenergie in elektrische Energie um und nutzt Titandioxid, das mit Farbstoffen sensibilisiert wird. Sie hat niedrige Herstellungskosten und nutzt diffuses Licht, leidet jedoch unter Stabilitätsproblemen über längere Zeit.

Eine andere Bezeichnung für derartige Bauteile ist **elektrochemische Farbstoffsolarzelle (DSSC)**.

Eine DSSC besteht aus zwei Glasscheiben mit einem Abstand von 20 – 40 µm. Diese werden durch die Beschichtung auf der Innenseite mit einem transparenten, elektrisch leitfähigen Stoff zu Glaselektroden. Das gelingt z. B. durch fluordotiertes Zinn(IV)-oxid (FTO) oder Indiumzinnoxid (ITO), welche das Glas nicht nur elektrisch leitend machen, sondern auch dessen Durchlässigkeit für sichtbares Licht bewahren.

Auf eine der Glaselektroden wird eine dünne Schicht Titandioxid aufgebracht, das mit einem geeigneten Farbstoff sensibilisiert wurde. Der Farbstoff ist durch alle dünnen Schichten hindurch für Licht zugänglich. Auf die andere Glaselektrode wird eine dünne Katalysatorschicht aufgetragen.

Hier folgt eine Abbildung zum schematischen Aufbau einer Farbstoffsolarzelle

Der Raum zwischen den beiden beschichteten Glaselektroden wird mit einem Elektrolyten gefüllt und die Zelle schließlich gegen Austrocknen abgedichtet. Der Elektrolyt muss ein Redoxpaar zur Verfügung stellen, dessen Teilchen an den jeweiligen Elektroden der Zelle reversibel oxidiert bzw. reduziert werden können.

Die Farbstoffsolarzelle liefert bei der Belichtung mit Sonnenlicht Strom. Die Elektronen fließen von der farbigen Glaselektrode (Arbeitselektrode) zur gegenüberliegenden (Gegenelektrode). Durch die Ionenleitung im Elektrolyten ist der Stromkreis geschlossen.

2 Flüssige organische Wasserstoffträger (LOHC)

Eine Möglichkeit, um die volumetrische Energiedichte von Wasserstoff zu steigern, ist es, ihn chemisch an einem **Trägerstoff** zu binden. Dazu lässt man den Wasserstoff mit einem geeigneten Partner reagieren und stellt eine Verbindung her, in der der Wasserstoff gespeichert ist. Bekannte Wasserstoffspeicherstoffe sind Methanol, Dimethylether, Ammoniak oder auch spezielle organische Verbindungen, die zur Gruppe der sogenannten **flüssigen organischen Wasserstoffträger (LOHC)** zusammengefasst werden.

Dabei handelt es sich um chemische Verbindungen, die den Wasserstoff in flüssiger Form speichern und transportieren können. Sie ermöglichen eine sichere und effiziente Handhabung von Wasserstoff, indem sie diesen chemisch an einen Trägerstoff binden. LOHC bieten Vorteile wie hohe Energiedichte und einfache Integration in bestehende Infrastruktur,

wodurch sie eine vielversprechende Lösung für die Herausforderungen der Wasserstoffwirtschaft darstellen.

Für die Aussicht eines Stoffes als zukünftiger alternativer Energieträger, ist die Infrastruktur seiner Handhabung und Verteilung sehr wichtig. Denn der Aufbau dieser Infrastruktur braucht viel Zeit und ist sehr kostenintensiv. Gut vorstellbar ist, dass Wasserstoff in Bereichen nachhaltiger Stromerzeugung (Windparks, Solarfelder) durch Elektrolyse erzeugt und auf einen LOHC geladen wird. Der Wasserstoffträger kann dann mit Pipelines, Schiffen oder Tanklastwägen zu den Verbrauchern gebracht und dort in geeigneten Anlagen vom Wasserstoff abgetrennt werden. Der Wasserstoff steht dann als Brennstoff zur Verfügung. Er kann in Verbrennungsmotoren oder Brennstoffzellen eingesetzt werden.

3 Elektrolyse und FARADAY-Gesetze

In einer **Elektrolysezelle** finden die gegenläufigen Prozesse einer GALVANISCHEN Zelle statt. Bei einer Elektrolyse erfolgt die Oxidation bzw. Reduktion erst ab einer gewissen Mindestspannung, der **Zersetzungsspannung**. Es muss ebenfalls eine materialspezifische **Überspannung** berücksichtigt werden. Sie tritt vor allem bei Gasen auf und ist zusätzlich zur Zersetzungsspannung aufzubringen. Es läuft derjenige Vorgang ab, der insgesamt das geringste **Abscheidepotenzial** erfordert. Der Zusammenhang zwischen der Stoffmenge n der Elektrolyseprodukte X sowie der elektrischen Ladung Q , die bei der Elektrolyse geflossen ist, wird durch die **FARADAY-Gesetze** beschrieben:

1. FARADAY-Gesetz:

Die elektrolytisch abgeschiedene Stoffmenge n eines Stoffes X ist zu der durch den Stromkreis geflossenen Ladungsmenge Q proportional.

2. FARADAY-Gesetz:

Die Ladungsmenge Q , die zur Abscheidung einer bestimmten Stoffmenge n eines Stoffes X benötigt

wird, ist proportional zu der Anzahl an Elektronen z , die für die Bildung der Teilchen von X erforderlich ist:

$$Q = n(X) \cdot z \cdot F \quad \text{bzw.} \quad n(X) = \frac{Q}{z \cdot F}$$

Mithilfe der FARADAY-Konstante F lassen sich die umgesetzte Ladungsmenge Q und die Stoffmenge n quantitativ bestimmen. Sie beträgt $F = 96.485 \text{ C/mol}$. Technisch ist die Elektrolyse von großer Bedeutung. Bei der **Chlor-Alkali-Elektrolyse** werden Natriumhydroxidlösung, Wasserstoff und Chlor hergestellt. Die Abscheidung von Chlorgas ist auf die Überspannung von Sauerstoff an den verwendeten Elektroden zurückzuführen. Bei den meisten Verfahren wird eine Titananode genutzt. Anoden- und Kathodenraum sind dabei voneinander getrennt.

Eine weitere technische Anwendung der Elektrolyse ist das Überziehen von Gegenständen mit einer Metallschicht. Das sogenannte **GALVANISIEREN** bietet neben einer optischen Veränderung auch einen wirksamen Schutz vor Materialzerstörung (**Korrosionsschutz**).

4 Moderne Technologien zur Energiebereitstellung

Brennstoffzellen sind Energiewandler, die chemisch gebundene Energie in elektrische Energie überführen. Sie arbeiten unter kontinuierlicher Zufuhr eines Brennstoffs und eines Oxidationsmittels und leiten die entstehenden Reaktionsprodukte stetig ab. In einer **Hefe-Brennstoffzelle** werden organische Substrate wie z. B. Glucose mithilfe der Enzyme der Hefezellen an einer Elektrode oxidiert. Freigesetzte Elektronen können über eine Elektrode abgegriffen (Minuspol) und über einen externen Stromkreis zur anderen Elektrode (Pluspol) geleitet werden. Dort werden die Elektronen bei der Reduktion von Sauerstoff-Molekülen zu Wasser-Molekülen verbraucht. Durch den Elektronenfluss im externen Stromkreis kann ein Verbraucher betrieben werden. Die beiden Halbzellen sind elektrolytisch verknüpft. Weitere Brennstoffzelltypen sind z. B. **enzymatische Brennstoffzellen**, die Enzyme als Katalysator zur Oxidation des Brennstoffs verwenden, oder **Blutzucker-Brennstoffzellen**, die nach dem Prinzip lebender Zellen funktionieren. Eine Speichervariante für Energie sind z. B. Akkumulatoren. Eine besondere Anwendung derer sind

Redox-Flow-Batterien (RFB), die auch Redox-Flow-Akkumulatoren genannt werden. Im Gegensatz zu klassischen Batterien werden die in den RFB reagierenden Stoffe nicht in festen Elektroden, sondern gelöst im Elektrolyten eingesetzt. Die Elektrolyte fließen in zwei getrennten Kreisläufen, die mittels einer Membran in Kontakt stehen. Die Membran ermöglicht den Ionenaustausch zwischen den Halbzellen, zwei Ableitelektroden sorgen für die metallische Leitung. Da die Größe der Speichertanks für die Elektrolytflüssigkeit frei wählbar ist, können Akkumulatoren mit fast beliebiger Kapazität entwickelt werden.

Der bisher wichtigste Typ der RFB ist die Vanadium-Redox-Flow-Batterie. Vanadium zeichnet sich in Verbindungen durch unterschiedliche Oxidationsstufen aus. Diese können für die elektrochemische Energiespeicherung genutzt werden. Beim Laden wird die Batterie mit einer Spannungsquelle, beim Entladen mit einem Verbraucher verknüpft. Eine Vanadium-Redox-Flow-Batterie liefert eine Spannung zwischen 1,1 V und 1,6 V. Bei 25 °C beträgt sie 1,4 V.