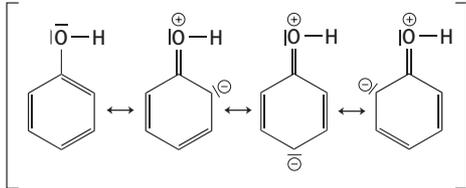


11 Organische Farbstoffe

11.11 Durchblick Zusammenfassung und Übung

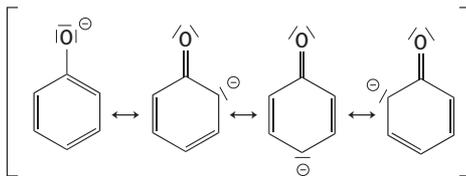
Zu den Aufgaben

A1 Das Phenolmolekül ist reaktiver als das unsubstituierte Benzolmolekül, da in ihm durch Mesomerie negative Teilladungen in den ortho-Positionen und in der para-Position vorliegen:



Die Kupplungsreaktion ist eine elektrophile Substitution. Die negativen Teilladungen begünstigen den elektrophilen Angriff des Diazoniumions.

Im alkalischen Milieu liegt Phenol hauptsächlich als Phenolat vor. Dessen negative Ladung ist durch Mesomerie über den aromatischen Ring verteilt, mit Schwerpunkten in den ortho-Positionen und in der para-Position:



A2 Gelbliche Wäsche absorbiert blaues Licht. Wäscheblau absorbiert zusätzlich Licht der Komplementärfarbe. Die Wäsche ist daher insgesamt nicht mehr gelblich, aber sie reflektiert trotzdem nicht mehr alles Licht und sieht grau aus. Optische Aufheller absorbieren (unsichtbares) UV-Licht und fluoreszieren blau, d. h., sie ersetzen das durch die gelbliche Wäsche absorbierte Licht. Im Idealfall sieht die Wäsche weiß aus.

Zusatzinformationen zu A2:

Fluoreszenz ist die Eigenschaft von Stoffen, innerhalb von 10^{-10} bis 10^{-7} Sekunden nach Anregung durch Licht die absorbierte Energie in Form von Strahlung gleicher oder längerer Wellenlänge wieder abzugeben. Optische Aufheller bewirken eine Aufhellung und täuschen gleichzeitig eine Bleichwirkung vor, indem sie UV-Licht (z. B. von der Sonne oder auch einem „Schwarzlicht“) absorbieren und die Energie als schwach bläuliche Fluoreszenz abstrahlen, also in der Komplementärfarbe der Vergilbung.

An optische Aufheller werden hohe Anforderungen gestellt. Sie müssen waschecht und beständig gegenüber Schweiß, hohen Temperaturen und Sonnenlicht sein. Außerdem kann nicht jeder optische Aufheller jedem Material zugesetzt werden. Die Einsatzgebiete sind vielfältig: Man verwendet optische Aufheller z. B. zum Weißtönen von Baumwolle, Zellwolle, Papier, Wolle, Synthefasern, Kunststoffen, Wachsen, Seifen, Wäschesteifen, Druckfarben und Fotopapieren. Allerdings ist ihr Einsatz zur Lebensmittelschönung verboten. Die vermutete Cancerogenität hat sich aber im Einzelnen nicht bestätigen lassen.

Die meisten optischen Aufheller sind Derivate des Stilbens (1,2-Diphenylethen) oder analoge Verbindungen wie heteroaromatische Systeme, die über eine Ethenbrücke verbunden sind. Ein Beispiel ist die Flavonsäure (4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfonsäure), deren Derivate zum Weißtönen von Textilien eingesetzt werden.

A3

a) Die Rylon-Farbstoffmoleküle können als miteinander verbundene Naphthalinmoleküle betrachtet werden. Alternativ könnte man sie auch als Ausschnitte aus einem Graphenmolekül ansehen. Die Moleküle sind ebene „Plättchen“. Die Elektronen der (formalen) Doppelbindungen scheinen über das gesamte Molekül delokalisiert zu sein. Die drei abgebildeten Moleküle unterscheiden sich in der Anzahl der Naphthalin-Einheiten. Folglich unterscheiden sich die drei abgebildeten Moleküle durch die Fläche, die den delokalisierten Elektronen zur Verfügung steht.

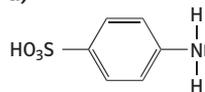
b) Bei den abgebildeten Molekülen nimmt die Wellenlänge der absorbierten Strahlung mit der Größe des delokalisierten Elektronensystems zu. Dies entspricht dem Merksatz in Kap. 11.4:

„Je ausgedehnter das delokalisierte Elektronensystem ist, desto kleiner ist die Energie der absorbierten Photonen und desto größer folglich die Wellenlänge der absorbierten Strahlung.“

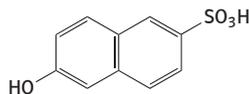
c) Je tiefer ein Ton ist, desto größer ist die Wellenlänge der entsprechenden Schwingung, z. B. der Schwingung einer Saite. Aus diesem Grund hat eine Bratsche längere Saiten als eine Violine, und ein Violoncello hat noch längere Saiten. Außerdem ist bei tieferen Tönen (größeren Wellenlängen) der notwendige Resonanzkörper größer.

Bei den Molekülen wird, je ausgedehnter (länger) das delokalisierte Elektronensystem ist, Licht größerer Wellenlängen absorbiert.

Hinweis: Man kann dies mit dem Modell des Elektrons im eindimensionalen Kasten erklären, siehe Kap. 11.4.

A4**a)**

Sulfanilsäure
(4-Aminobenzol-
sulfonsäure)



6-Hydroxy-naphthalin-
sulfonsäure



Natriumnitrit



verd. Salzsäure

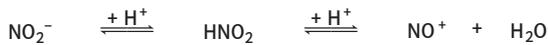


verd. Natronlauge

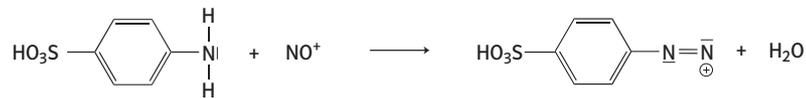
Hinweis: Die Namen der beiden organischen Ausgangsstoffe müssen hier nicht genannt werden; zur Lösung der Aufgabe genügen die Strukturformeln.

b)

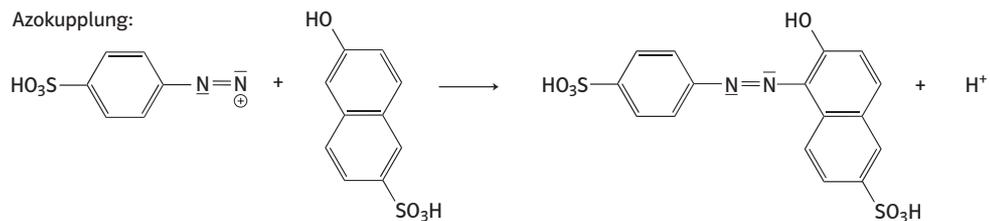
Bildung der Nitrosylkations:



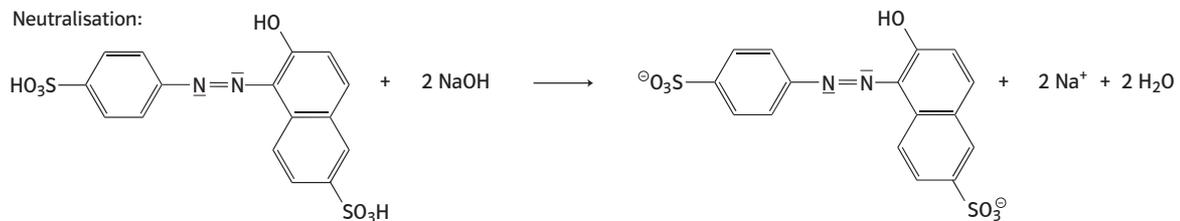
Diazotierung:



Azokupplung:

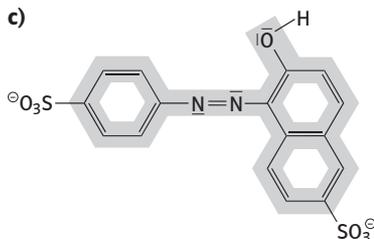


Neutralisation:



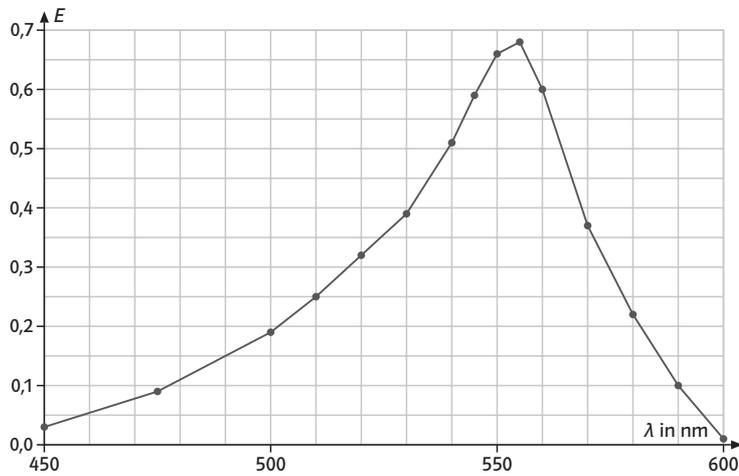
- Bildung des Nitrosylkations: Das Nitration wird in der Salzsäure protoniert; es entsteht ein Nitrosylkation.
- Diazotierung: Das Nitrosylkation greift die Aminogruppe der Sulfanilsäure elektrophil an, sodass ein aromatisches Nitrosamin entsteht. Dieses wird in der sauren Lösung protoniert. In einer Eliminierungsreaktion wird dann ein Wassermolekül abgespalten; es bildet sich ein aromatisches Diazoniumion.
- Azokupplung: Das Diazoniumion reagiert in einer elektrophilen Substitution mit einem Molekül der 6-Hydroxy-naphtalin-2-sulfonsäure. Anhand mesomerer Grenzformeln kann man zeigen, dass das als Zwischenprodukt entstehende Carbokation am stabilsten ist, wenn die Substitution in ortho-Position zur OH-Gruppe stattfindet. Die Substitution der para-Position ist durch den zweiten Ring blockiert. (Als weiteres Produkt wäre ein Molekül zu erwarten, bei dem die andere ortho-Position angegriffen wird. Allerdings lägen dann der Phenylring und die Sulfonsäuregruppe auf derselben Seite; dies ist evtl. räumlich ungünstig.)

c)



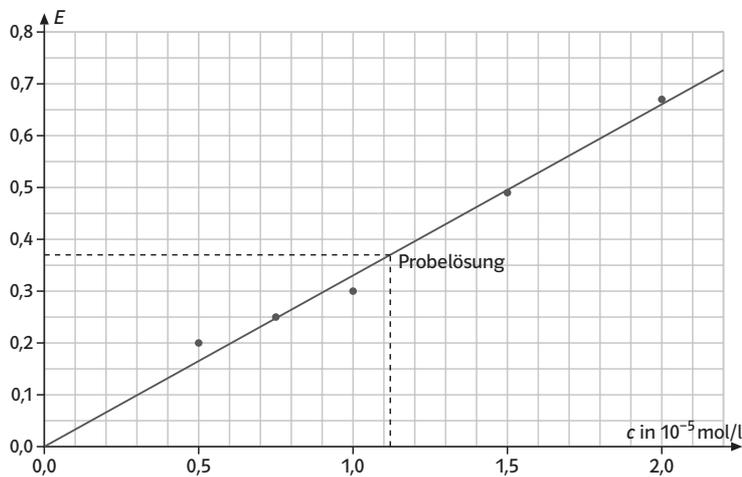
A5

5.1 Absorptionsspektrum:



5.2 Aus dem Absorptionsspektrum (oder aus der Wertetabelle): Das Absorptionsmaximum des Farbstoffs liegt bei $\lambda = 555 \text{ nm}$. Die Farbe des Farbstoffs ist Purpur (Magenta) bis Violett. Begründung: Der Farbstoff absorbiert hauptsächlich Licht im Bereich zwischen ca. 500 und 580 nm. Das übrige Licht addiert sich zu Licht der genannten Farbe.

5.3 Auftragung der Extinktion gegen die Konzentration und Ermittlung einer Ausgleichsgeraden:



a) Die Konzentration der Probelösung kann grafisch ermittelt werden. Sie ist $c = 1,12 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$.

b) Da die Schichtdicke $d = 1 \text{ cm}$ ist, entspricht die Steigung der Ausgleichsgerade dem molaren Extinktionskoeffizienten:

$$\varepsilon = 0,33 \cdot 10^5 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{cm}) = 3,3 \cdot 10^4 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$$

Hinweis: Mit dem Ergebnis der Teilaufgabe 5.3b kann man die Konzentration der Probelösung auch nach dem Lambert-Beer-Gesetz berechnen:

$$c = \frac{E}{\epsilon \cdot d} = \frac{0,37}{0,33 \cdot 10^5 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{cm}) \cdot 1 \text{ cm}} = 1,12 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

5.4 Der Transmissionsgrad bzw. die Extinktion einer Lösung bei einer bestimmten Wellenlänge hängt von den Konzentrationen der gelösten Farbstoffteilchen ab, die Licht dieser Wellenlänge absorbieren. Wenn nur ein Farbstoff gelöst ist, kann man über die Messung der Extinktion seine Konzentration bestimmen.

Als Messgerät verwendet man ein Spektralfotometer. Es besteht aus den folgenden Hauptkomponenten:

- Strahlungsquelle (Lichtquelle)
- Eintrittsblende
- Monochromator: Bauteil, das nur Licht einer bestimmten (aber einstellbaren) Wellenlänge durchlässt, d.h. monochromatisches Licht erzeugt
- Küvette: Durchsichtiges Gefäß für die Probelösung, das vom monochromatischen Licht durchstrahlt wird. Die Länge des Lichtwegs durch die Lösung in der Küvette bezeichnet man als Schichtdicke d .
- Austrittsblende
- Strahlungsempfänger (z. B. Fotozelle)

Der Transmissionsgrad τ ist der Quotient aus durchgelassener und eingestrahelter Lichtintensität. Die Extinktion E ist der negative dekadische Logarithmus des Transmissionsgrads τ . Nach dem Lambert-Beer-Gesetz ist (bei konstanter Schichtdicke d) die Extinktion E proportional zur Konzentration c des Farbstoffs.

Bei der Fotometrie geht man folgendermaßen vor: Zunächst wird ein Absorptionsspektrum der Farbstofflösung aufgenommen, d.h., man misst die Extinktion abhängig von der Wellenlänge und trägt diese in einem Diagramm auf. Aus diesem Absorptionsspektrum wählt man eine Wellenlänge aus, bei der die Extinktion einen hohen Wert hat.

Dann setzt man mehrere Lösungen mit bekannten Konzentrationen an und misst deren Extinktionen bei der ausgewählten Wellenlänge. In einem Diagramm trägt man die Extinktion gegen die Konzentration auf und ermittelt eine Kalibriergerade.

Nun misst man die Extinktion einer Lösung des Farbstoffs, deren Konzentration man ermitteln will. Anhand der Kalibriergeraden kann man aus der Extinktion die Konzentration bestimmen.

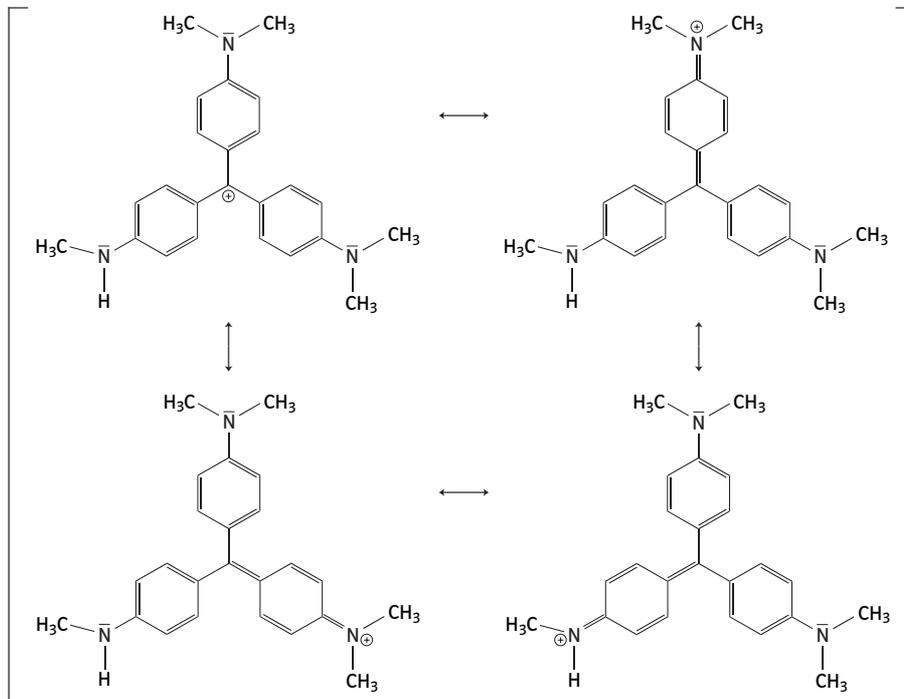
Alternativ kann man aus der Steigung der Kalibriergeraden den molaren Extinktionskoeffizienten bestimmen und dann die Konzentration der Probelösung nach dem Lambert-Beer-Gesetz berechnen (siehe Hinweis zur Teilaufgabe 5.3).

A6

6.1

a) Methylviolett gehört zur Klasse der Triphenylmethanfarbstoffe.

b) Einige Grenzformeln von Methylviolett:



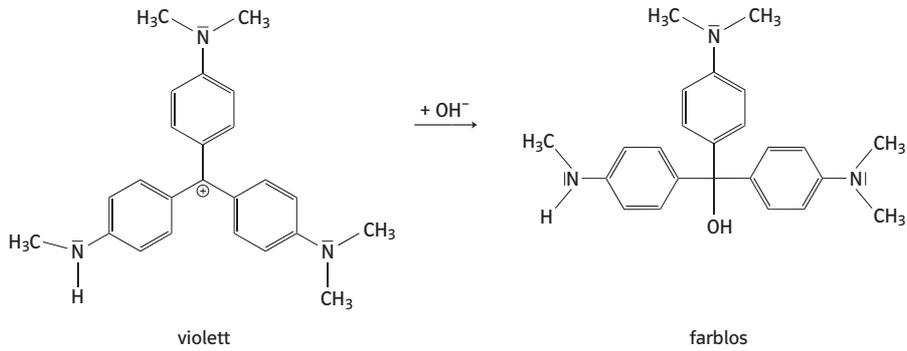
Die Grenzformeln zeigen, dass ein großes delokalisiertes Elektronensystem besteht. Die Methyl- bzw. Dimethylaminogruppen wirken durch ihren +M-Effekt als auxochrome Gruppen, indem sie die positive Ladung am zentralen C-Atom aufnehmen. Ein so großes delokalisiertes Elektronensystem kann durch elektromagnetische Strahlung im sichtbaren Bereich angeregt werden. Das Molekül absorbiert also Licht und ist daher farbig.

Hinweis: Da die auxochromen Gruppen gleich bzw. zueinander sehr ähnlich sind, absorbiert das System bei besonders großen Wellenlängen, ähnlich wie z. B. Phenolphthalein oder Bromthymolblau in alkalischer Lösung (siehe Kap. 11.6 im Schülerbuch).

6.2

- In neutraler Lösung ist die Farbstofflösung blauviolett. Aus dem Farbkreis (Kap. 11.2, B3) ergibt sich, dass hauptsächlich Licht der Komplementärfarbe Gelb absorbiert wird, also im Bereich 580 – 595 nm. (*Hinweis:* Das Absorptionsmaximum liegt bei ca. 580 nm.)
- In stark saurer Lösung ist die Farbstofflösung gelb. Aus dem Farbkreis ergibt sich, dass hauptsächlich Licht der Komplementärfarbe Blauviolett absorbiert wird, also im Bereich 440 – 480 nm. (*Hinweis:* Das Absorptionsmaximum liegt bei ca. 430 nm.)
- In schwach saurer Lösung ist die Farbstofflösung grün. Die Komplementärfarbe dazu ist Magenta; sie entspricht aber keinem Wellenlängenbereich des Lichts. Am Spektrum des sichtbaren Lichts (Kap. 11.2, B2) kann man aber erkennen, dass sich die Farbe Grün ergibt, wenn das Licht im Bereich unter ca. 500 nm und über ca. 600 nm absorbiert wird. Das Absorptionsspektrum der grünen Farbstofflösung hat folglich zwei Bereiche mit hoher Extinktion. (*Hinweis:* Die Absorptionsmaxima liegen bei ca. 420 nm und ca. 620 nm.)

6.4 In alkalischer Lösung wird ein Hydroxidion addiert:



Dadurch wird das delokalisierte Elektronensystem am zentralen Kohlenstoffatom unterbrochen. Die delokalisierten Elektronensysteme der drei Phenylringe sind so klein, dass die Wellenlänge des absorbierten Lichts nicht im sichtbaren Bereich liegt. Folglich ist die Lösung farblos.