

11.10 Durchblick: Zusammenfassung und Übung

Zu den Aufgaben

A1

- a) Die Rylene-Farbstoff-Moleküle können als miteinander verbundene Naphthalin-Moleküle betrachtet werden. Alternativ könnte man sie auch als Ausschnitte aus einem Graphen-Molekül 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. 11.2: „Je ausgedehnter das delokalisierte Elektronensystem ist, desto kleiner ist die Energie der absorbierten Photonen und desto größer folglich die Wellenlänge der absorbierten Strahlung.“
Hinweis: Man kann dies mit dem Modell des Elektrons im eindimensionalen Kasten erklären, siehe Schulbuch, Kap. 8.2 und Serviceband, Kap. 11.2.
- 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. Von den Molekülen wird Licht umso größerer Wellenlängen absorbiert, je ausgedehnter (länger) das delokalisierte Elektronensystem ist.

A2

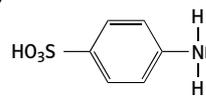
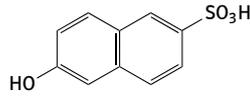
Gelbliche Wäsche absorbiert blaues Licht. Wäscheblau absorbiert zusätzlich Licht der Komplementärfarbe. Die Wäsche ist daher insgesamt nicht mehr gelblich, aber sie reflektiert trotzdem nicht mehr alles Licht und sieht grau aus. Optische Aufheller absorbieren (unsichtbares) UV-Licht und fluoreszieren 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. Eine kurze Information zur Fluoreszenz befindet sich im Schulbuch am Schluss von Kap. 11.4.
- 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 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) Es handelt sich um eine subtraktive Farbmischung. Begründung: Beide Wasserfarben absorbieren jeweils einen Teil des weißen Lichts. Nur das Licht, das weder von der blauen noch von der gelben Wasserfarbe absorbiert wird, wird reflektiert.
- b) Als Grundlage dient der Farbkreis (Kap. 11.1, B3). Die blaue Wasserfarbe absorbiert das Licht ihrer (orangenen) Komplementärfarbe, nämlich gelbes, oranges und rotes Licht. Die gelbe Wasserfarbe absorbiert das Licht ihrer (blauen) Komplementärfarbe, nämlich violettes, dunkelblaues und hellblaues Licht. Blaugrünes, dunkelgrünes und hellgrünes Licht wird weder von der blauen noch von der gelben Wasserfarbe absorbiert; es wird reflektiert. Es gelangt in das Auge und erzeugt dort den grünen Farbeindruck.

A4**a)**Sulfanilsäure
(4-Aminobenzol-
sulfonsäure)6-Hydroxy-naphthalin-
sulfonsäure NaNO_2 HCl (aq) NaOH (aq)

Natriumnitrit

verd. Salzsäure

verd. Natronlauge

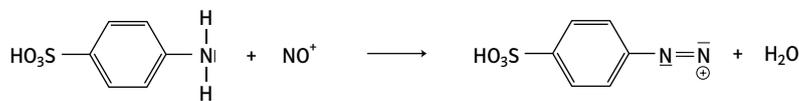
Hinweis: Die Namen der beiden organischen Ausgangsstoffe müssen hier nicht genannt werden; zur Lösung der Aufgabe genügen die Strukturformeln.

b)

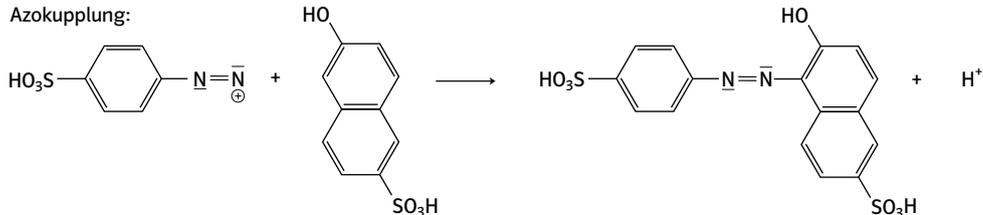
Bildung des Nitrosyl-Kations:



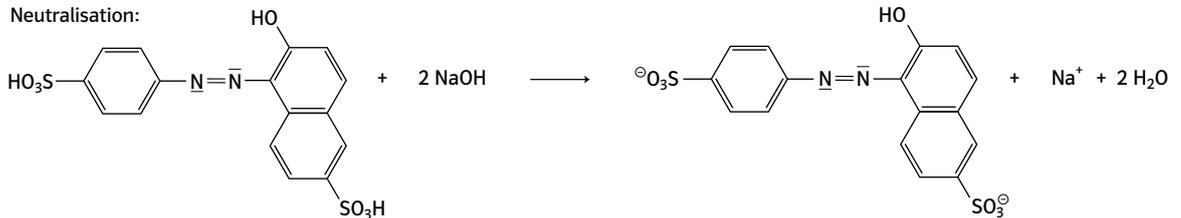
Diazotierung:



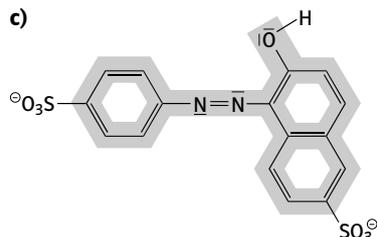
Azokupplung:



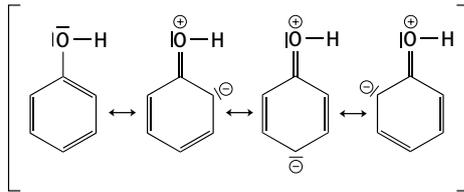
Neutralisation:



- Bildung des Nitrosyl-Kations: Das Nitrat-Ion wird in der Salzsäure protoniert; es entsteht ein Nitrosyl-Kation.
- Diazotierung: Das Nitrosyl-Kation 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 Diazonium-Ion.
- Azokupplung: Das Diazonium-Ion reagiert in einer elektrophilen Substitution mit einem Molekül der 6-Hydroxy-naphthalin-2-sulfonsäure. Anhand mesomerer Grenzformeln kann man zeigen, dass das als Zwischenprodukt entstehende Carbo-Kation 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 Sulfonatgruppe auf derselben Seite; dies ist evtl. räumlich ungünstig.)

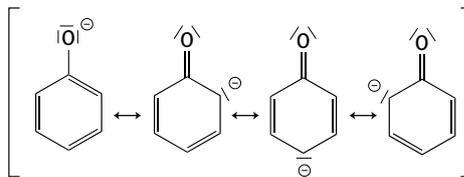
c)

A5 Das Phenol-Molekül ist reaktiver als das unsubstituierte Benzol-Molekül, da in ihm durch den +M-Effekt 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 (positiv geladenen) Diazonium-Ions.

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

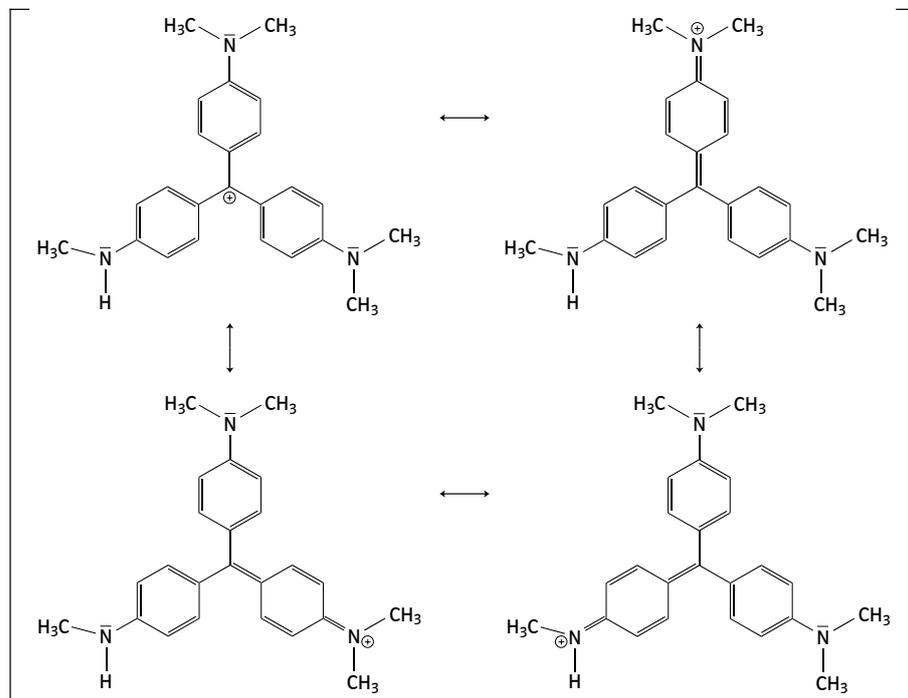


Wegen der negativen Ladung des Phenolat-Ions ist der elektrophile Angriff des Diazonium-Ions noch stärker begünstigt als am insgesamt neutralen Phenol-Molekül, das nur negative Teilladungen hat.

A6

a) Methylviolett gehört zur Farbstoffklasse der Triphenylmethan-Farbstoffe.

Erklärung der Farbigkeit anhand einiger Grenzformeln des Methylviolett-Moleküls:



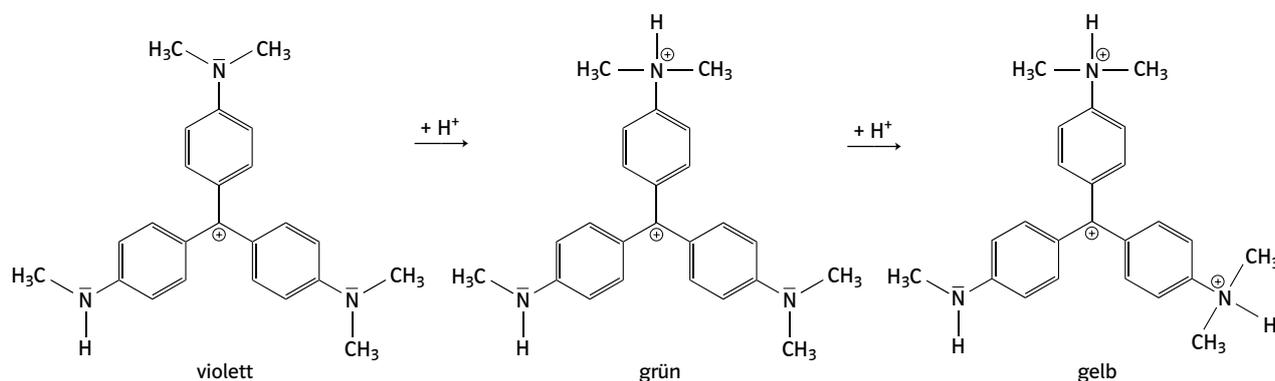
Die Grenzformeln zeigen, dass ein großes delokalisiertes Elektronensystem besteht. Die Methyl- bzw. Dimethylaminogruppen wirken durch ihren +M-Effekt als auxochrome Gruppen, indem sie die positive Ladung am zentralen C-Atom aufnehmen. Ein so großes delokalisiertes Elektronensystem kann durch elektromagnetische 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. 11.4 im Schulbuch).

b) Wellenlängenbereiche:

- In neutraler Lösung ist die Farbstofflösung blauviolett. Aus dem Farbkreis (Kap. 11.1, 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. 11.1, B1) 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.)

c) Beim Ansäuern werden die Farbstoff-Moleküle an den Stickstoff-Atomen protoniert:



Bei jeder Protonierung eines Stickstoff-Atoms entfällt ein nicht bindendes Elektronenpaar und damit eine auxochrome Gruppe mit +M-Effekt. Dadurch ändert sich die Farbe.

Violette Form: Das Absorptionssystem erstreckt sich im Prinzip über das ganze Molekül, siehe Lösung zur Teilaufgabe (a). Die Länge des Absorptionssystems entspricht der Strecke zwischen zwei Stickstoff-Atomen. Gelbes und grünes Licht wird absorbiert; rotes, blaues und violettes Licht wird durchgelassen. Es entsteht der Farbeindruck Violett.

Hinweis: Die Phenylringe sind aus sterischen Gründen etwas aus der Ebene gedreht (das Molekül ist „verdreht“), sodass die Elektronen nicht optimal delokalisiert sind.

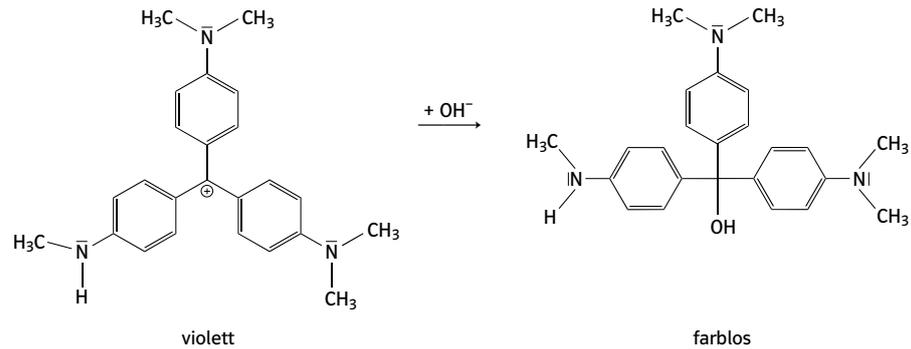
Gelbe Form: Das Absorptionssystem geht vom zentralen Kohlenstoff-Atom (-M-Effekt) bis zum unprotonierten Stickstoff-Atom (+M-Effekt), es ist also deutlich kleiner. Licht im blauen bis violetten Bereich wird absorbiert; man sieht deshalb die Komplementärfarbe Gelb.

Grüne Form: Die Komplementärfarbe zu Grün ist Magenta. Da kein magentafarbenes Licht existiert, das absorbiert werden könnte, kann man die Farbe eines grünen Farbstoffs nur damit erklären, dass er zwei Absorptionsmaxima hat. Diese kann man zwei Absorptionssystemen zuordnen:

- Das kürzere Absorptionssystem besteht aus dem Phenylring mit dem protonierten Stickstoff-Atom, der aus der restlichen Molekülebene herausgedreht ist, und dem zentralen Kohlenstoff-Atom. Dieses Absorptionssystem ist noch etwas kürzer als das Absorptionssystem der gelben Form; es absorbiert im violetten Bereich.
- Das längere Absorptionssystem besteht aus den beiden Phenylringen mit den unprotonierten Stickstoff-Atomen. Es hat die gleiche Länge wie das Absorptionssystem der violetten Form. Da der dritte Phenylring ganz aus der Molekülebene gedreht ist, liegen diese beiden Phenylringe etwas besser in der Ebene als bei der violetten Form, d.h., die Delokalisierung der Elektronen ist praktisch ungestört. Das System absorbiert deshalb Licht von größeren Wellenlängen als die violette Form, v.a. im roten und orangenen Bereich.

Das von beiden Absorptionssystemen nicht absorbierte Licht ergibt insgesamt den Farbeindruck Grün.

d) In alkalischer Lösung wird ein Hydroxid-Ion addiert:



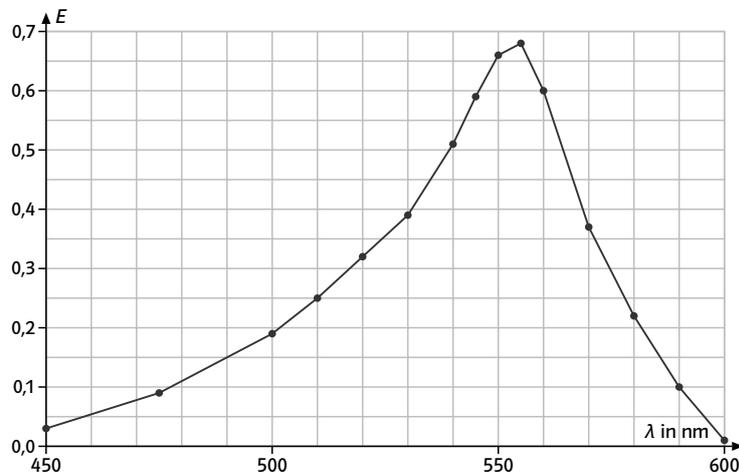
Dadurch wird das delokalisierte Elektronensystem am zentralen Kohlenstoff-Atom unterbrochen. Die delokalisierten Elektronensysteme der drei Phenylringe sind so kurz, dass die Wellenlänge des absorbierten Lichts nicht im sichtbaren Bereich liegt. Folglich ist die Lösung farblos.

A7 Blaues Licht hat eine kleinere Wellenlänge und damit eine höhere Frequenz als rotes Licht. Die Photonen von blauem Licht haben folglich (nach der Gleichung $E = h \cdot \nu$) eine höhere Energie als die Photonen von rotem Licht.

Ein durch ein Photon angeregtes Molekül gibt meistens einen Teil seiner Energie in Form von Wärme ab, bevor es Energie in Form eines Photons abgibt. Ein Photon des Fluoreszenzlichts kann deshalb höchstens die gleiche Energie haben wie ein Photon des Anregungslichts; i.d.R. hat es eine kleinere Energie. Folglich kann man einen Fluoreszenzfarbstoff, der dafür geeignete Energieniveaus hat, mit blauem Licht anregen, sodass er rot fluoresziert, aber nicht umgekehrt.

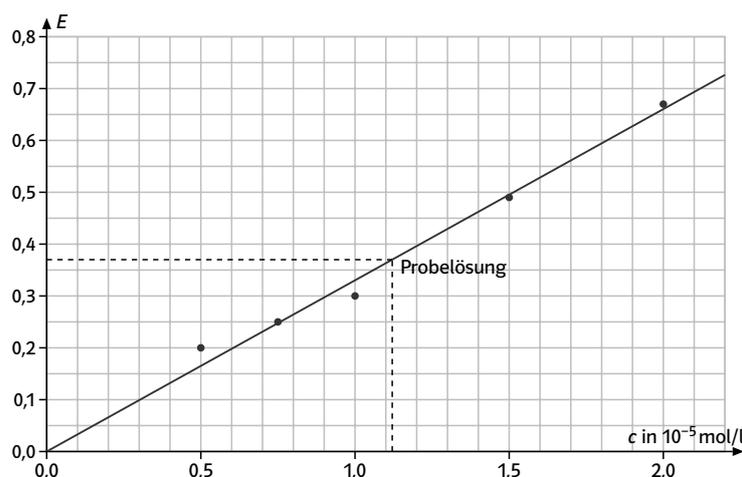
A8

a) Absorptionsspektrum des Farbstoffs:



b) Aus dem Absorptionsspektrum (oder aus der Wertetabelle): Das Absorptionsmaximum des Farbstoffs liegt bei $\lambda = 555$ 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.

c) Auftragung der Extinktion gegen die Konzentration und Ermittlung einer Ausgleichsgeraden:



Die Konzentration der Probelösung kann grafisch oder rechnerisch ermittelt werden:
 $c = 1,12 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$

d) Da die Schichtdicke $d = 1 \text{ cm}$ ist, entspricht die Steigung der Ausgleichsgeraden 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 (d) kann man die Konzentration der Probelösung auch nach dem Lambert-Beer-Gesetz berechnen:

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

e) Der Transmissionsgrad bzw. die Extinktion einer Lösung bei einer bestimmten Wellenlänge hängt von den Konzentrationen der gelösten Farbstoff-Teilchen 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 Spektrofotometer. 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 (c)).

© Ernst Klett Verlag GmbH, Stuttgart 2022. Alle Rechte vorbehalten. www.klett.de
Von dieser Druckvorlage ist die Vervielfältigung für den eigenen Unterrichtsgebrauch gestattet. Die Kopiergebühren sind abgegolten.

Autorinnen und Autoren: Prof. Ulrich Bee, Oliver Blauth, Paul Gietz, Prof. Heike Maier, Prof. Karsten Wiese
Bei der Erstellung dieses Unterrichtswerkes wurde auch auf andere Titel des Ernst Klett Verlags zurückgegriffen.
Deren Autorinnen und Autoren sind: Prof. Ulrich Bee, Oliver Blauth, Edgar Brückl, Prof. Werner Eisner, Paul Gietz, Heike Große, Dr. Erhard Irmer, Axel Justus, Prof. Dr. Klaus Laitenberger, Prof. Heike Maier, Dr. Martina Mihlan, Peter Nelle, Hildegard Nickolay, Dr. Carsten Penz, Horst Schaschke, Prof. Dr. Werner Schierle (†), Bärbel Schmidt, Andrea Schuck, Michael Sternberg, Dr. Jutta Töhl-Borsdorf, Prof. Karsten Wiese, Peter Zehentmeier, Dr. Thorsten Zippel.

Illustrationen: Ernst Klett Verlag GmbH, Stuttgart: 2.1, 2.2, 2.3, 3.1, 3.2, 3.3, 4.1, 5.1; Marzell, Alfred, Schwäbisch Gmünd: 5.2, 6.1