

OPG Hiddenhausen OPG Hiddenhausen OPG Hiddenhausen

Farbstoffe

Ein Unterrichtsscript

*GK Chemie
R. Lohrie
Schuljahr: 2000/01*

Inhalt

1. Einführung

2. Farbmittel

3. Zusammenwirken von Licht und Materie

4. Licht und Farbe

4.1. Farbspektrum

4.2. Additive und subtraktive Farbmischung

5. Farbwahrnehmung durch das Auge

5.1. Überblick

5.2. Horizontalschnitt durch das Auge

6. Farbtheorie nach Witt

6.1. Chromophore; Auxochrome

6.2. Mesomerieeffekt und Auxochrome

6.3. Auswirkungen auf die Farberscheinung

6.4. Halochromie

7. Die Farbenlehre von J.W. Goethe

7.1. Überblick

7.2. Neue Erkenntnisse über Goethes Farbenlehre

8. Anthrachinonfarbstoffe

8.1. Überblick

8.2. Beispiel: Alizarin

Inhalt

9. Indigo

- 9.1. Gewinnung aus Pflanzen
- 9.2. Experiment: Küpfenfärbung mit Indigo

10. Azofarbstoffe

- 10.1. Überblick
- 10.2. Reaktionsschema der Diazotierung
- 10.3. Experiment: Synthese von Naphtholorange

11. Triphenylmethylnfarbstoffe

- 11.1. Überblick
- 11.2. Phthaleine
- 11.3. Experiment: Herstellung von Fluoroszeine

12. Quellenangabe

Einführung

Von Alters her faszinierten farbige Substanzen den Menschen und regten ihn zum künstlerischen Gestalten an. Aus der Altsteinzeit sind viele Höhlenmalereien erhalten. Zu ihrer Anfertigung wurden Mineralfarben verwendet, zu denen auch die heute noch gebräuchlichen Malerfarben wie z.B. Ultramarin, Zinkweiß oder Chromgelb zählen.

Auch Nahrung und Kleidung wurden gefärbt, wozu pflanzliche und tierische Naturfarbstoffe herangezogen wurden. Curcumin z.B. ist auch heute noch als Lebensmittelfarbstoff für Curry und Senf in Gebrauch. Wie Faseruntersuchungen von Grabbeilagen zeigen, wurden Cochenille, Purpur und Indigo schon im Altertum als Textilfarbstoffe verwendet.

Viele natürliche Farbstoffe sind nur in sehr kleinen Mengen erhältlich. In den Jahren 1909 bis 1911 konnte z.B. *Friedländer*¹ aus 12000 Purpurschnecken gerade 1,4 g des reinen Farbstoffs isolieren.

Farbstoffe galten daher ursprünglich als Kostbarkeiten und blieben oft nur bestimmten Klassen der Gesellschaft vorbehalten. Das Gelb der Mandarin-Gewänder aus Gelbbeeren (*Sophora japonico*) war z.B. ausschließlich für die chinesischen Kaiser bestimmt.

Mit Beginn der Industrialisierung wurde intensiv nach Möglichkeiten gesucht, **synthetische Farbstoffe** in ausreichender Menge herzustellen. Nach der Synthese von Pikrinsäure als erstem künstlichen Farbstoff entstand im 19. Jahrhundert eine Farbenindustrie, aus der sich rasch die heutige chemische Großindustrie entwickelte.

Mit der großtechnischen Herstellung synthetischer Farbstoffe konnte man sehr bald die natürlichen Farbstoffe im Preis unterbieten. Zudem übertrafen die synthetischen Farbstoffe die natürlichen in ihren Eigenschaften. Heute haben von den Naturstoffen noch Huminsäuren (Cassler Braun) zum Färben von Leder und Packpapier eine wirtschaftliche Bedeutung.

Einige Daten und Namen zur Farbstoffgeschichte

1834	Runge	Anilin aus Steinkohlenteer
1849	Guinon	Pikrinsäure als Seidenfarbstoff
1856	Perkin	Mauvein, erster synthetischer Farbstoff mit größerer technologischer Bedeutung
1862	Griß	Azofarbstoffe
1863	Marijus	Bismarckbraun
1876	Witt	Theorie der auxochromen und chromophoren Gruppen
1878	v. Baeyer	Totalsynthese von Indigo
1901	Bohn	Indanthrenblau
ab 1911	Naphtol- chemie Hoechst	Naphtol AS®-Farbstoffe
ab 1927	de Diesbach, von der Weid, Linstead	Phthalocyaninfarbstoffe
1956	Ciba, Hoechst	Reaktivfarbstoffe

Schon im Altertum war der Bedarf an schönen Farben die Basis für das Entstehen eines wichtigen Wirtschafts- und Handelszweiges, der Färberei. Dazu wurden Substanzen benötigt, die auf dem Färbegut haften.

Farbmittel

Alle farbgebenden Stoffe bezeichnet man als *Farbmittel*. Diese werden in zwei Stoffklassen unterteilt: **Farbstoffe** sind im Anwendungsmedium, d.h. im verwendeten Lösungs- oder Bindemittel löslich, **Pigmente** sind Substanzen, die im Anwendungsmedium unlöslich sind.

Historische Farbmittel

Die Erdfarben, wie sie für die Höhlenmalereien in der Zeit zwischen 40000 und 10000 v.Chr. verwendet wurden, waren zum Teil schon mit härtenden Ölen angerührt. Diese anorganischen Pigmente (von lat. pigmentum, Malerfarbe) waren ungeeignet zum Einfärben von Textilien, da sie auf Naturfasern nicht haften. So waren wohl Pflanzensäfte die ersten Textilfarben. Die Analyse der Farbstoffe auf erhalten gebliebenen Stoffresten zeigte, dass schon am Ausgang der Steinzeit die Farben Gelb, Rot, Braun und Schwarz verwendet wurden.

Anorganische Pigmente

Elemente (z. B. Aluminium, Kupfer; Kohlenstoff), Metalloxide und -sulfide werden als *anorganische Pigmente* eingesetzt. Dazu gehören z.B. die häufig verwendeten Weißpigmente Titan- und Zinkoxid. Cadmiumsulfid liefert gelbe bis rote Farbtöne; Eisen(III)-oxid wird für rotbraune Farbtöne verwendet, Chrom(III)-oxid für grüne. Unter den Buntpigmenten gibt es auch Siliciumverbindungen wie z.B. Ultramarinblau, -rot und -violett sowie Komplexsalze wie das Berliner Blau.

Organische Pigmente

Sie können künstlich, aber auch aus Pflanzen oder Tieren hergestellt werden, wie z.B. Indigo aus Färberwaid oder Sepia aus Tintenfischen. Anders als die Naturstoffe besitzen synthetische Verbindungen wie die *Azopigmente* große Witterungs- und Lichtecktheit. Sie werden als Orange- und Rottöne in Lacken eingesetzt.

Farbstoffe

Zur großen Palette der **organischen Farbstoffe** gehören v. a. spezielle aromatische bzw. heterocyclische Verbindungen. Natürliche organische Farbstoffe sind z.B. Henna, Krapp und Blauholzextrakt. Synthetische organische Farbstoffe führten ab der Mitte des 19. Jahrhunderts zu einer völligen Umwälzung der Färbeverfahren und einer stürmischen Entwicklung der Farbstoffchemie. Fast alle Unternehmen, die heute zur chemischen Großindustrie gehören, begannen als Farbstofffabriken.

Im Gegensatz zu den organischen Farbstoffen haben **anorganische Farbstoffe** praktisch keine Bedeutung.

Einteilung der Farbmittel mit einigen Beispielen

Farbmittel

Anorganische Farbmittel

Organische Farbmittel

Anorganische Pigmente

Organische Pigmente

Organische Farbmittel

natürliche:

Ocker und Umbra
(Eisen- Mangansilicate)

Zinnober
(rotes Quecksilbersulfid)

Malachit
(Kupfercarbonathydroxide)

Lapislazuli
(Natrium-aluminium-silicate)

synthetische:

Titandioxid
(weiß)

Mennige
(rot, Blei (II,IV)-oxide)

Cobaltblau
(Co-al-oxide)

natürliche:

Sepia
(grauschwarz, aus
Tintenfischen)

Safflor
(gelb, aus der Färberdistel)

Karmin oder Cochenille
(aus Schildläusen)

Indigo
(aus der Waidpflanze)

Chlorophylle
(grüne Farbpigmente der
Pflanzen)

synthetische:

Azopigmente

indigoide Pigmente

natürliche:

Henna
(Farbstoff des Cyperstrauchs)

Alizarin oder Krapp
(roter Farbstoff aus der
Krappwurzel)

Carotin (z.B. aus Möhren)

Blauholzextrakt

synthetische:

Azofarbstoffe

Carbonylfarbstoffe

**Triphenylmethan -
farbstoffe**

Zusammenwirken von Licht und Materie

Licht besteht aus einzelnen Quanten, deren Energie von der Wellenlänge abhängig ist: Blaues Licht ist z.B. energiereicher als rotes Licht.

Nach der Planck'schen Formel:
erhält man als Energieformel
für 1 Mol Lichtquanten:

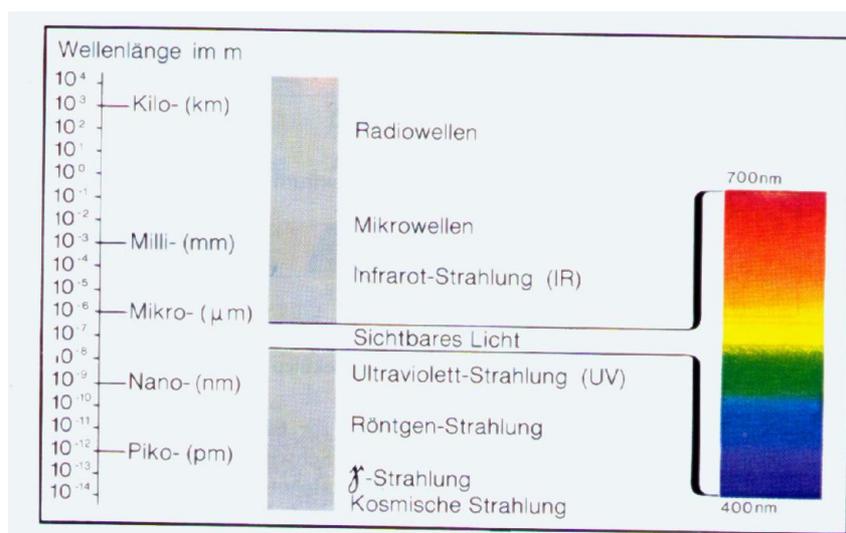
$$E = h \cdot \nu = 1/\lambda \cdot h \cdot c$$

$$E = 1/\lambda \cdot 1,188 \cdot 10^5 \text{ (kJ/mol} \cdot \text{nm)}$$

(λ in nm angegeben)

In Molekülen befinden sich die Elektronen wie in Atomen auf verschiedenen Energieniveaus. Durch Absorption eines Lichtquants gelangt ein Elektron vom Grundzustand auf ein höheres Energieniveau (angeregter Zustand). Die Energie des absorbierten Lichts entspricht genau der Differenz der beiden Energieniveaus (Grundzustand und angeregter Zustand). Daher können nur bestimmte Wellenlängen absorbiert werden. Bei Rückkehr in den Grundzustand gibt das Elektron die Energie wieder ab (z.B. in Form von Wärme).

Farbe entsteht, wenn die Energie der absorbierten Strahlung in dem engen Bereich des sichtbaren Lichtes liegt, und ein Teil dieses Lichtes von der Substanz hindurchgelassen bzw. reflektiert wird.



LICHT UND FARBE

Farbe entsteht durch eine Wechselwirkung von Licht mit dem jeweiligen farbig zu erkennenden Gegenstand. Das menschliche Auge erkennt allerdings einen Gegenstand nur dann als farbig an, wenn die Wellenlänge des reflektierten Lichtes zwischen ca. 380 und 780nm liegt.

Dinge, die dem menschlichen Auge als gleichfarbig erscheinen, können allerdings von unterschiedlicher Spektralzusammensetzung sein. Das heißt, dass Farbe nicht nur ein physikalischer Gegenstand ist, sondern auch eine Sinnesempfindung.

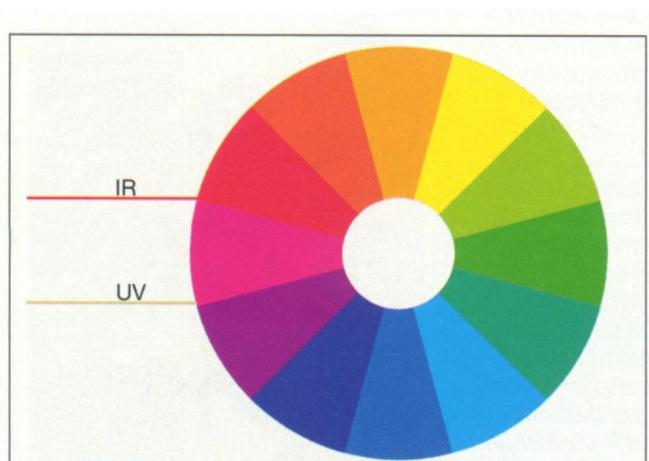
Ein normaler Mensch kann zwischen 150 Farbtönen unterscheiden. Durch die drei Grundfarben (rot, grün und blau) kann man diese Farben beliebig zusammenstellen.

Weißes Licht lässt sich durch ein Prisma in Spektralfarben zerlegen und umgekehrt kann man es durch additive Mischung dieser erzeugen.

Entfernt man eine dieser Farben, so enthält man durch Mischung der jeweiligen anderen Farben eine der sogenannten „Komplementärfarben“.

Die verschiedenen Paare von Komplementärfarben lassen sich in einer kreisförmigen Anordnung so darstellen, dass sie sich diametral gegenüber stehen. Allerdings muss zwischen Rot und Violett die Farbe Purpur, die es im normalen Spektrum des Tageslichtes nicht gibt, als Komplementärfarbe zu Grün eingefügt werden.

Absorbiert ein Gegenstand das gesamte Spektrum des sichtbaren Bereichs, so erhält man die „Farbe“ Schwarz.



B2 Komplementärfarben in einem Farbkreis. Er enthält zusätzlich zu den Spektralfarben die Farbe Purpur

Additive Farbmischung:

Additive Farbmischung bedeutet, dass Farben übereinander gelagert werden. Mischt man die Lichtquellen, die mit den 3 Grundfarben versehen sind, mit gleicher Intensität, so erhält man die „Farbe“ weiss. Verändert man die Intensität so, dass sich das Verhältnis der Grundfarben verschiebt und man nicht zu gleichen Teilen mischt, so erhält man alle Zwischentöne.

Dieses Prinzip wird auch beim Farbfernseher verwendet.

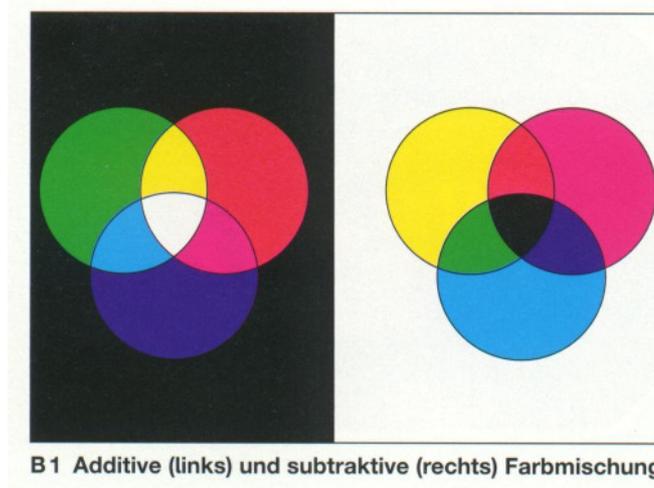
Drei Elektronenstrahlen tragen die 3 Grundfarben zum Bildschirm. Die dort auftreffenden Signale aktivieren ein Mosaik von roten grünen und blauen Leuchtpunkten, die das Farbbild hervorrufen.

Subtraktive Farbmischung:

Subtraktive Farbmischung bedeutet, dass man Farben, z.B. eines Malkastens, miteinander vermischt. Hierbei wird ein Teil des weißen Lichtes absorbiert. Der andere Teil ist sichtbar. Einer oder mehrere Spektralbereiche werden herausgefiltert und das Restlicht erscheint durch additive Mischung als einheitliche Farbe.

Bei der subtraktiven Farbmischung sind die Grundfarben gelb, purpur und blaugrün.

Die subtraktive Farbmischung ist die häufigere Art der Mischung von Farbtönen. Sie wird bei allen, nicht selbstleuchtenden, Körpern verwendet, z.B. Malkasten.



Farbwahrnehmung durch das Auge

Das menschliche Auge ist Vermittler von optischen Sinnesreizen der Außenwelt in unser Empfinden.

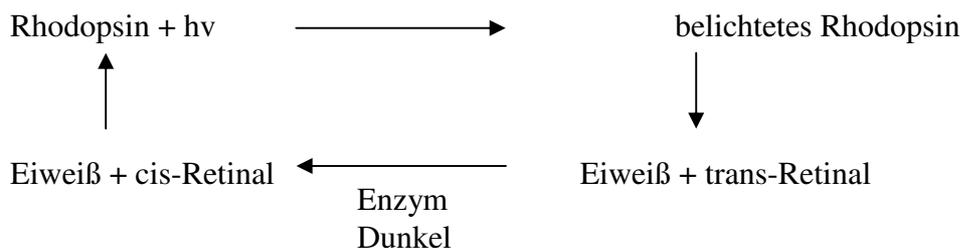
Neben der Netzhaut besteht das Auge auch aus Hornhaut, Iris, Linse und Glaskörper. Durch Hornhaut, Linse und Glaskörper wird das Original auf der Netzhaut abgebildet, wobei die Iris als Blende wirkt und die Lichtmenge dosiert. Die Netzhaut besteht aus mehreren Zellschichten, in die für die Licht- und Farbwahrnehmung geeignete Sinneszellen eingebettet sind. Sie heißen Zapfen und Stäbchen ihre Anzahl beträgt beim Menschen etwa 6-8 Millionen.

Die Stäbchen sind für das Hell-Dunkel-Sehen verantwortlich, die Zapfen für das Farbsehen. Durch fotochemische Reaktionen in den Zapfen entstehen Potentialdifferenzen, die dann als Impulse durch den Sehnerv zum Sehzentrum im Großhirn weitergeleitet werden und dort als Farbeindruck induzieren. Die genauen chemischen Vorgänge beim Farbsehen sind noch nicht hinreichend geklärt, doch liegen offenbar drei verschiedene Zapfenarten vor die für drei Bereiche Empfindlichkeitsmaxima vorweisen:

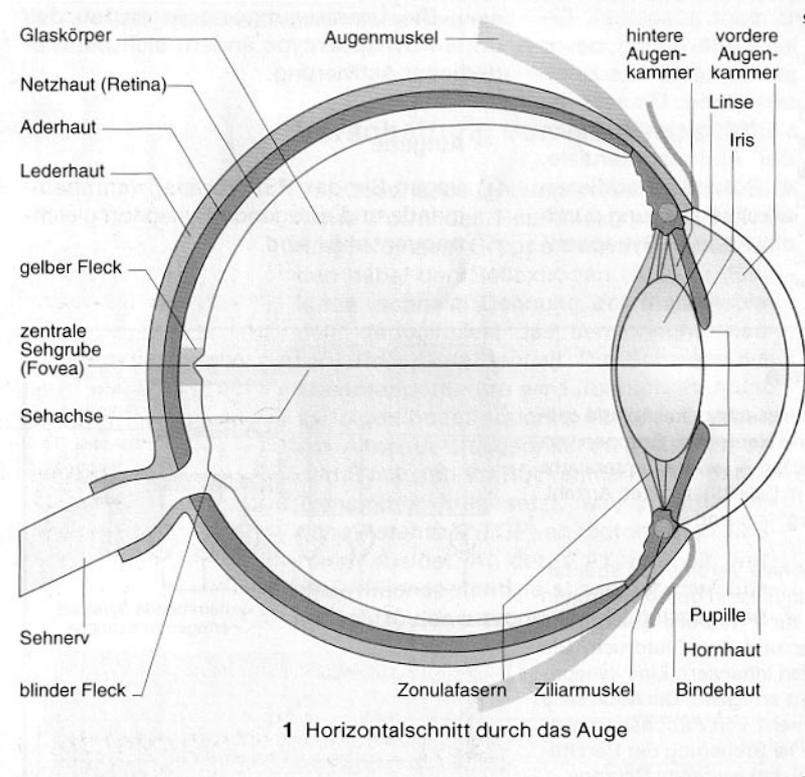
1. bei 575nm
2. bei 535nm
3. bei 440nm

Dadurch werden die drei Grundfarben Rot, Grün und Blau erfasst und die Möglichkeit gegeben, durch deren additive Farbmischung alle Farbtöne zu erzeugen.

Die Stäbchen, die für das Hell-Dunkel-Sehen verantwortlich sind, weisen nur ein Empfindlichkeitsmaximum bei 498 nm auf.



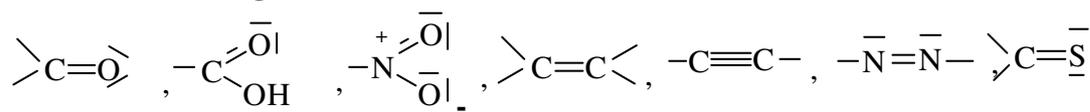
Horizontalschnitt durch das Auge:



Farbtheorie nach Witt

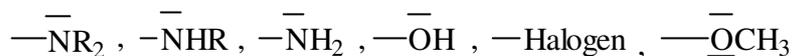
Schon früh wurde begonnen, Farbstoffe systematisch zuzuordnen. Witt (1876) stellte eine Farbtheorie auf, die auf einer Einteilung nach Strukturteilen in Farbstoffmolekülen beruht. Im Laufe der Zeit wurde die Witt'sche Farbstofftheorie verfeinert, ergänzt und theoretisch begründet, so dass sie bis heute ihre Gültigkeit in der Praxis besitzt und zum Verstehen und zur Deutung der vielfältigen Farbstoffe ein taugliches Mittel geblieben ist. Die Farbstoffmoleküle kann man theoretisch in zwei Strukturteile zerlegen, die **Chromophore** und die **Auxochrome**.

Chromophore (von griech. chroma, Farbe; phoros, Träger) sind die Farbträger, d.h. die Strukturteile einer Verbindung, die für das Zustandekommen der Farbe nötig sind. Ein Chromophor ist das konjugierte Doppelbindungselektronensystem eines Moleküls, dessen Elektronen für die Absorption des Lichtes verantwortlich sind und damit dem Stoff Farbe verleihen. Es sind immer Gruppen mit Mehrfachbindungen:



$\text{>C}=\text{NH}$, konjugierte Systeme.

Auxochrome sind Gruppen mit freien Elektronenpaaren. Sie sorgen in Kombination mit den Chromophoren für eine Farbverstärkung. Außerdem haben sie die Aufgabe, unpolare organische Verbindungen wasserlöslich zu machen. In der Reihenfolge abnehmender Farbverstärkung sind das:

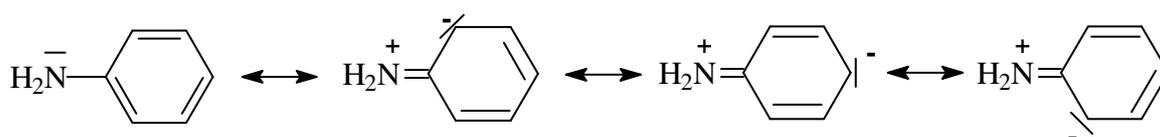


Die häufig in Farbstoffmolekülen enthaltene SO₃H-Gruppe wird nur eingeführt, um die Farbstoffe wasserlöslich zu machen und hat kaum Einfluss auf die Farbe.

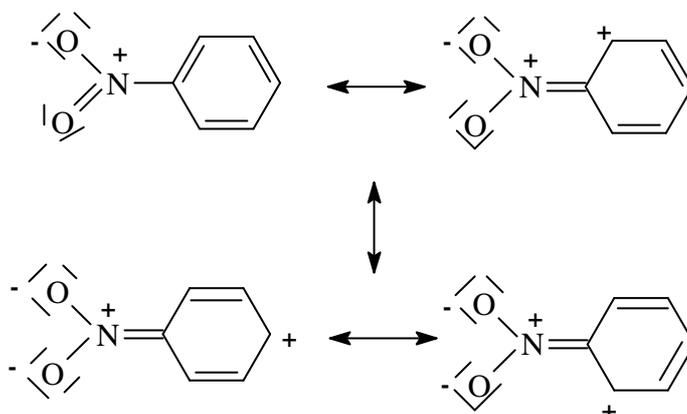
Mesomerieeffekt und Auxochrome

M-Effekt: Wenn sich freie Elektronenpaare oder π -Elektronen von Doppelbindungen an der Mesomerie eines aromatischen Kerns beteiligen, spricht man von einem M-Effekt. Besondere Berücksichtigung findet der M-Effekt bei der Substitution von aromatischen Verbindungen.

Je nach Auswirkungen auf den Kern unterscheidet man +M und -M-Effekt. Ein +M-Effekt liegt dann vor, wenn durch Mesomerie die Elektronendichte im Kern erhöht wird. Das freie Elektronenpaar schiebt sich partiell in den Kern. Alle Auxochrome bewirken einen +M-Effekt.



Ein -M-Effekt erniedrigt die Elektronendichte im Kern durch Elektronenakzeptoren. Solche Molekülgruppen werden auch Antiauxochrome genannt.



Auswirkungen auf die Farberscheinung

Strukturelle Änderungen und Verbindungen wie z. B. der Einsatz eines Auxochromes gegen ein anderes haben Änderungen der Farberscheinung zur Folge. Diese Farbverschiebungen werden wie folgt benannt:

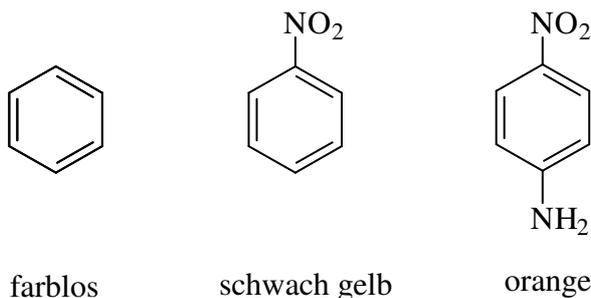
Bathochromie (= Tiefe)

Unter Bathochromie (Farbvertiefung) versteht man eine Verschiebung der Lichtabsorption von kürzeren nach längeren Wellenlängen.

Hypsochromie (= Höhe)

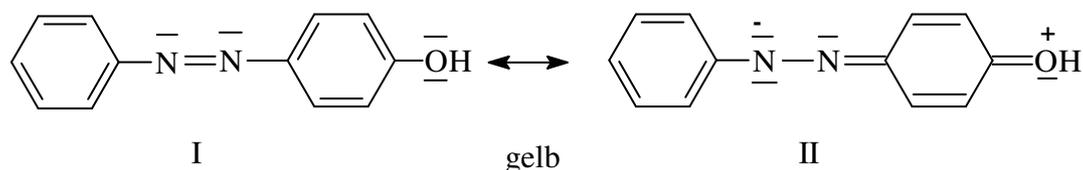
Die Verschiebung der Lichtabsorption von längeren nach kürzeren Wellenlängen wird als Hypsochromie (Farberhöhung) bezeichnet.

Auxochrome Gruppen üben meist einen bathochromen und hyperchromen Effekt aus. Das Vorhandensein einer chromophoren Gruppe reicht für die Bildung eines Farbstoffes nicht aus. Man erreicht oft nur eine Absorption im langwelligen UV-Bereich. Die gewünschte Bathochromie erzielt man durch Zusammenschaltung von Chromophor + -Auxochromen:



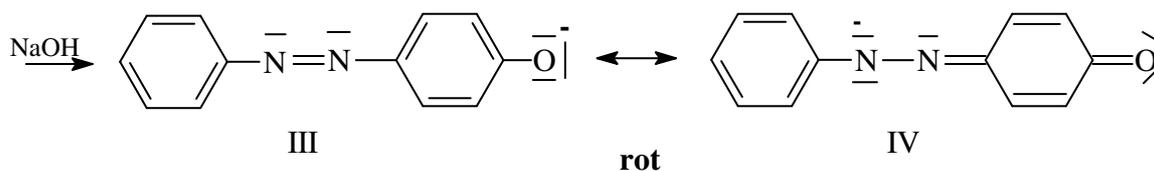
Halochromie = Farbvertiefung durch Salzbildung

Beispiel:



Die zwitterionige mesomere Form II liegt energetisch höher als I, weil der elektronegative Sauerstoff in dieser Formel eine positive Ladung tragen muss. Die Grenzformel II trägt daher nur wenig zur Mesomerie bei. Was einen schwachen mesomeren Effekt bewirkt.

Durch Zugabe von Natronlauge entsteht das Natriumsalz des p-Hydroxyazobenzols mit folgenden Formeln:



Hier sind die energetischen Verhältnisse zwischen den Grenzformeln III und IV ausgewogen, beide sind gleichzeitig an der Mesomerie beteiligt und die Delokalisation der π -Elektronen im Molekül ist verstärkt.

Die Farbenlehre

von Johann Wolfgang Goethe
(1748 – 1832)

- Goethe betrieb über vierzig Jahre Farbenstudien.
- Er geht von einer Polarität der Farben aus.
- Alles geht von dem Kontrast aus Schwarz und Weiß hervor. (1791)
- Am Schwarz knüpft das Blaue an, am Weiß das Gelbe.
- Darauf folgen Rot und Grün.
- Durch simple Versuche hat Goethe Komplementärfarben herausgearbeitet.
- Er hat sich sehr viel mit dem Auge und den Wahrnehmungen beschäftigt.

Er selbst sieht sich aber nicht als Entdecker der Farbenlehre. Er schrieb: *“ Meine Farbenlehre ist auch nicht durchaus neu. Plato, Leonardo da Vinci und viele andere Treffliche haben im einzelnen vor mir dasselbige gefunden und gesagt, aber dass ich es auch fand, dass ich es wieder sagte und dass ich dafür strebe, in einer konfusen Welt dem Wahren wieder Eingang zu verschaffen, das ist mein Verdienst. “*

Die Komplementärfarben sind auch als Schattenfarben von ihm bezeichnet worden, weil sie sich im Schatten widerspiegeln. Schon relativ früh kommt er auf eine zutreffenden und guten Zusammenfassung:

„Diese Phänomene sind von der größten Wichtigkeit, indem sie uns auf die Gesetze dese Sehens hindeuten und zu künftiger Betrachtung der Farben eine notwendige Vorbereitung sind. Das Auge verlangt dabei ganz eigentlich Totalität und schließt in sich selbst den Farbenkreis ab. In dem vom Gelben geforderten Violetten liegt das Rote und Blaue; im Orange das gelbe und Rote, dem das Blaue entspricht; das Grüne vereinigt Blau und Gelb und fordert das Rote, und so in allen Abstufungen der verschiedensten Mischungen. Dass man in diesem Falle genötigt werde, drei Hauptfarben anzunehmen, ist schon früher von den Beobachtern bemerkt worden.“

Neue Erkenntnisse über Goethes Farbenlehre

Über einen Zeitraum von mehr als 40 Jahren betrieb Goethe Farbenstudien, schuf eine Farbenlehre, die er für wichtiger hielt als seine gesamten poetischen Werke und plante noch an seinem Todestag Farbversuche mit seiner Schwiegertochter Ottilie. Nachdem sein mehrbändiges Werk "Zur Farbenlehre" von den Wissenschaftlern abgelehnt wurde, betrachtete er seine weiteren Studien als ein Erbe für künftige Generationen. Von diesen erwartete er ein grundlegendes Erforschen des Farbensinnes und wünschte sich, sie würden sich dabei intensiv mit seiner Farbenlehre auseinandersetzen. Als 80-Jähriger drängte er: "Ich habe mich 40 Jahre lang mit dieser Angelegenheit beschäftigt und zwei Oktavbände mit größter Sorgfalt geschrieben; da ist es dann auch wohl billig, dass man diesen einige Zeit und Aufmerksamkeit schenke." Ein Wunsch, den wir ihm zur Feier seines 250. Geburtstages kaum ausschlagen dürfen. Noch bevor Goethe das erste Mal ein Prisma zur Hand nahm, um Farben zu studieren, hatte er eingesehen, "dass man den Farben, als physischen Erscheinungen, erst von der Seite der Natur beikommen müsse". In diesem Sinne werden zunächst neuere Erkenntnisse der Farbenforschung vorgestellt, die ein biologisches Verständnis der Farben ermöglichen. Anschließend werden die Anfänge und Motive von Goethes Farbenstudien vorgestellt und zuletzt drei neue Erkenntnisse aufgezeigt, die seinen Enthusiasmus für Farben rechtfertigen, seinen Kritikern aber bis heute entgangen sind.

Unterliegen Farben der Evolution oder sind sie bereits seit dem Urknall im Spektrum des sichtbaren Lichts enthalten? Wissenschaftler, die sich mit dieser Frage beschäftigt haben, sind sich seit langem darüber einig, dass Farben Empfindungen darstellen, die weder im Licht mitgeführt werden, noch im Auge entstehen, sondern erst im visuellen Zentrum des Gehirns gebildet werden. Die Art und Vielfalt der Farben unterliegt ebenso den Gesetzen der Evolution wie der Artenreichtum von Tieren und Pflanzen. Gäbe es einen Farbsimulator, der uns zeigen könnte, in welchen Farben die verschiedenen Tierarten ihre Umgebung wahrnehmen, würde niemand mehr daran zweifeln, dass Farben der Evolution unterliegen, und wir wären erstaunt darüber, wie arm das Farbsehen der fleisch- und der pflanzenfressenden Säugetiere angelegt ist. Da sie lediglich über zwei Typen von Farbrezeptoren im Auge verfügen, kennen sie neben den Helligkeitsempfindungen (Weiß - Schwarz?) vermutlich nur zwei uns unbekannte Farbempfindungen, indem langwellige Lichter die eine und kurzwellige Lichter die andere Farbe erregen. Dagegen besitzen die Altwelt- und viele Neuweltprimaten einen dritten Farbrezeptor, der ihnen eine wesentlich größere Vielfalt unterschiedlicher Farbempfindungen ermöglicht. So verdankt der Mensch seinen Farbenreichtum den fruchtfressenden Primatenvorfahren. Zwar wird es vermutlich niemals möglich sein, deren Farbempfindungen zu rekonstruieren, doch gibt es Indizien dafür, dass unsere heutigen Gelb- und Blauempfindungen aus dem urtümlichen Zweifarbensehen abgeleitet wurden und die Rot- und Grünempfindungen dem wesentlich jüngeren Farbenpaar entsprechen, das unseren Vorfahren ein leichteres Unterscheiden reifer und unreifer Früchte ermöglichte. Weiß-Schwarz, Gelb-Blau und Rot-Grün bilden die drei Empfindungspaare des menschlichen Farbensinnes, die keineswegs alle gleichzeitig entstanden sind. Ähnlich wie die Vielfalt der Pflanzen und Tiere im Verlauf vieler Jahrmillionen aus einfachsten Urpflanzen und Urtieren entstanden ist, hat sich auch unser Farbenreichtum aus einem einfachsten Hell-Dunkel-Empfinden und einem späteren Zweifarbensehen gebildet. Mutation, Selektion und alle weiteren bekannten und noch unbekanntem Evolutionsgesetze stellen die eigentliche Ursache unserer Farbenvielfalt dar.

Bereits vor mehr als 200 Jahren stellte sich Goethe die Fragen, nach welchen Gesetzen die Natur alle die verschiedenen Tier- und Pflanzenarten hervorgebracht hat und ob die Vielfalt

der Farben gemäß ähnlichen Gesetzen gebildet wird. Wie seine Zeitgenossen glaubte auch Goethe, die Erde sei erst vor relativ wenigen Jahrtausenden entstanden. Wenn er davon sprach, dass es eine Urpflanze oder ein Urtier geben könne, so dachte er dabei nicht etwa an urtümliche Lebewesen aus denen im Laufe der Zeit alle übrigen Tiere entstanden sind. Vielmehr hielt er die Urpflanze und das Urtier für Muster, die die Natur verwende, um von ihnen alle übrigen Pflanzen und Tiere abzuleiten. In diesem Sinne gilt Goethe als einer der Wegbereiter der von Charles Darwin begründeten Evolutionslehre. Ähnlich wie sein Faust, der zu ergründen suchte, "was die Welt im Innersten zusammenhält", wollte auch Goethe die geheimen Bildungsgesetze der Natur erforschen. Insbesondere während der Jahre seiner beiden Italienreisen fühlte er sich diesem Geheimnis sehr nahe. Friedrich Schiller beschrieb Goethe als einen Naturforscher, der die verborgene Technik der Natur suche, mit der sie alle Organismen einschließlich des Menschen zu erschaffen weiß. Aus der Zeit seiner zweiten italienischen Reise und den Monaten danach sind uns Aussagen Goethes erhalten, die seine damaligen wissenschaftlichen Interessen offenbaren. Er habe versucht, "die mannigfaltigen besonderen Erscheinungen des herrlichen Weltgartens auf ein allgemeines einfaches Prinzip zurückzuführen". Goethe hielt es für notwendig, "einen Typus aufzustellen, an welchem alle Säugetiere nach Übereinstimmung und Verschiedenheit zu prüfen wären" und meinte: "wie ich früher die Urpflanze aufgesucht, so trachtete ich nunmehr das Urtier zu finden, das heißt denn doch zuletzt; den Begriff, die Idee des Tiers." (April 1790) "In allem dem Gewühle hab' ich angefangen, meine ABHANDLUNG ÜBER DIE BILDUNG DER TIERE zu schreiben." (August 1790) In Venedig studierte er auch Amphibien und Fische und gelangte zu seiner Hypothese, dass der Schädelknochen aus umgebildeten Wirbelknochen bestehe. Dadurch sei er "in der Erklärung der Tierbildung einen großen Schritt vorwärts gekommen."

In diesen Monaten, in denen sein Denken zutiefst von der Suche nach den Geheimnissen der Naturbildung durchdrungen war, machte er sich erste Notizen zu einem Artikel über die Entstehung der blauen Farbe, den er im darauf folgenden Frühling schrieb. Mit diesem Artikel wandte er sich erstmals gegen die Farbtheorien Isaac Newtons (1643-1727) und versuchte zu belegen, dass das Blau aus dem Schwarz entstehe. Dabei knüpfte er an die gleichlautende Hypothese Leonardo da Vincis (1452-1519) an, die er bei seiner ersten Italienreise in Rom studiert hatte. In einem Brief aus Rom hatte er geschrieben: "Ich habe diese Tage das Buch Leonardo da Vincis über die Malerei gelesen und begreife erst jetzt, warum ich nie etwas darin habe begreifen können." 40 Jahre später erklärte er Eckermann: "Meine Farbenlehre ist auch nicht durchaus neu. Plato, Leonardo da Vinci und viele andere Treffliche haben im einzelnen vor mir dasselbige gefunden und gesagt; aber dass ich es auch fand, dass ich es wieder sagte und dass ich dafür strebe, in einer konfusen Welt dem Wahren wieder Eingang zu verschaffen, das ist mein Verdienst."

Die Farbtheorien Leonardo da Vincis galten seit der optischen Farbenlehre Newtons als widerlegt. Doch mit dieser konnte sich Goethe nicht anfreunden. Gemäß Newton sei die Brechbarkeit (Wellenlänge) des sichtbaren Lichts allein entscheidend für das Farbempfinden. Jeder Brechbarkeit entspreche eine ganz bestimmte Farbe und jeder Farbe könnten entweder ein Licht oder eine Kombination mehrerer Lichter einer bestimmten Brechbarkeit zugeordnet werden. Alle Farbempfindungen, die sich nicht mit dieser Hypothese in Einklang bringen ließen - farbige Nachbilder, Kontrastfarben oder die Farben blendend heller Lichter - galten den Anhängern Newtons als Augentäuschungen. Solche, von Physikern als Täuschung bezeichneten Phänomene waren von Leonardo da Vinci noch höchst respektvoll beschrieben worden. Darüber hinaus hatte er in der Tradition antiker Farbtheorien versucht, die Vielfalt der Farben von einigen wenigen Urfarben abzuleiten. Dies entsprach dem Naturforscher Goethe, dem Kontrastfarben besonders häufig erschienen und der bemüht war, die Vielfalt der Pflanzen- und Tierformen auf einfachere Urformen zurückzuführen. Für Goethe verkörperte Newton den Hauptschuldigen, der die Frage der Entwicklung aus den Farbenlehren verbannt

hatte. Newtons Lehre gehe fälschlicherweise von unendlich vielen uranfänglichen Farben aus, die "für alle Ewigkeit fertig und unveränderlich" seien, schrieb Goethe in späteren Jahren, und nannte dies den entscheidenden Irrtum Newtons, den er all die Jahre angefochten habe. "Man freute sich die Urfarben aus dem Licht hervorgehoben zu haben; es sollten ihrer unzählige sein", klagte er und versuchte, die Entwicklungsgesetze der Pflanzen- und Tierwelt auf die Farben zu übertragen: "Sie (die Farbenlehre) soll, da sie bisher in dem weiten Umfange der Naturlehre isoliert und in sich selbst verschlossen gestanden als Glied der großen Kette von Wirkungen aufgenommen werden."

Am 17. Mai 1791 war sein Artikel über das Blau druckreif und so schrieb er in einem Brief an Karl August: "Die Theorie der blauen Farbe habe ich auch in diesen Tagen geschrieben und werde sie in irgendein Journal drucken lassen." Noch am selben Tag besorgte er sich erneut Leonardo da Vincis Traktat von der Malerei und beschloss, seine Theorie grundlegend zu überarbeiten. Wie das Blau aus dem Schwarz entstehe, solle auch das Gelb aus dem Weiß entstehen. Gelb und Blau bilden die Urpolarität der Farben aus denen alle übrigen Farben entstünden. So erhielt Karl August nur einen Tag später einen weiteren Brief Goethes mit den Worten: "Noch kann ich mit lebhafter Freude melden, dass ich seit gestern die Phänomene der Farben, wie sie das Prisma, der Regenbogen, die Vergrößerungsgläser usw. zeigen, auf das einfachste Prinzipium (die Polarität) reduziert habe. Vorzüglich bin ich durch einen Widerspruch Herders dazu animiert worden, der diesen Funken herausschlug."

Im Gegensatz zur heutigen Erkenntnis, dass sich die Vielfalt der menschlichen Farben im Laufe vieler Jahrmillionen aus einem ursprünglichen Zweifarbensehen gebildet hat, glaubte Goethe, die Farben entstünden jederzeit und augenblicklich aus den Polaritäten Hell-Dunkel und Gelb-Blau. Auch bei seinen Studien über Pflanzen und Tiere war es Goethe nicht gelungen, langjährige Entwicklungen im Sinne der heutigen Evolutionstheorie zu erkennen.

Weshalb hielt Goethe bereits 1791 Gelb und Blau für die beiden "ersten und einfachsten" Farben?

Schon von Geburt an besaß Goethe eine eigentümliche visuelle Veranlagung, die ihn dazu bewog, sich als "Augenmensch" zu bezeichnen. Bilder und Szenen, die ihn besonders tief beeindruckt haben, konnten ihm Stunden, Tage oder sogar Jahre später als farbige Halluzinationen erscheinen. In diesen sog. eidetischen (von griech. *eidōs*: Bild) Bildern erscheinen häufig die Farben Gelb und Blau stärker als Rot und Grün. Darüber hinaus war Goethe relativ blendungsempfindlich und besonders empfänglich für Kontrastfarben (z. B. für Nachbilder oder farbige Schatten). Zu seiner Hypothese, Gelb und Blau bilden die "ersten und einfachsten" Farben, gelangte Goethe aufgrund verschiedener Beobachtungen. Als er bei Tageslicht das Prisma vor die Augen hielt und damit seine Umgebung beobachtete, bemerkte er, dass an der Grenze von weißen und schwarzen Flächen Gelb und Blau erschienen, die ohne Prisma nicht erkennbar waren. Dies deutete Goethe als den wichtigsten Beweis für die Hypothese, dass Farben polare Phänomene darstellen. Zudem glaubte er, die Polarität der Farben anhand farbiger Nachbilder, farbiger Schatten (Kontrastfarben) und chemischer Farbversuche belegen zu können. Da die Anhänger der Newtonschen Lehre Kontrastfarben und Farben blendend heller Lichter als Augentäuschungen betrachteten und viele von ihnen glaubten, Personen, die zu Halluzinationen neigten, seien geisteskrank und untauglich für die Naturforschung, verschwieg Goethe seine visuelle Veranlagung und seine Bemühungen, die Entwicklungsgesetze von Pflanzen und Tieren auch bei den Farben nachzuweisen, und suchte vorwiegend nach physikalischen Argumenten für seine Theorie der Urpolarität. Erst als 70-Jähriger begann er, Details seiner eigentümlichen visuellen Erscheinungen zu beschreiben, nachdem der Physiologe Purkinje und der Psychiater Heinroth eine solche Veranlagung als

ebenso gesund bezeichnet hatten wie die dazu entgegengesetzte Neigung zum abstrakten Denken. So wurde erst spät ein wichtiges Motiv für Goethes Interesse an Farben bekannt.

Vielen Freunden Goethes erschien er wie verwandelt als er nach seiner zweiten italienischen Reise mit intensiven physikalisch-optischen Farbenstudien begann und gegen die vorherrschende Farbenlehre Newtons anzukämpfen begann. Nur Schiller und wenige andere erkannten, dass Goethe dabei noch immer die Entwicklungsgesetze der Natur zu ergründen suchte. In den kommenden Jahren schrieb Goethe seine "Beiträge zur Optik", in denen er das Prisma in den Mittelpunkt rückte. Seine Theorie lautete vereinfacht ausgedrückt: Das "höchstenergische" blendende Licht der Sonne erscheine immer weiß, selbst wenn es durch farbige Gläser oder durch farbiges Pergamentpapier in hoher Intensität ins Auge dringt. Erst durch Mäßigung des Lichts könnten Farben entstehen, das Gelb aus dem Weiß, das Blau aus dem Schwarz. Durch weitere Mäßigung des Lichts entstünden das Gelbrot aus Gelb und das Blaurot aus Blau. Grün sei eine Mischfarbe bestehend aus Gelb und Blau, das reine Rot entweder eine Mischung aus Gelbrot und Blaurot oder das Ergebnis einer weiteren "Steigerung" von Gelb oder Blau ins Rote. Die beiden wichtigsten Aspekte dieser Theorie bestanden aus der Polarität der Farben und aus der Ableitung der Farbenvielfalt aus einer einfachen Urpolarität.

Was Goethes Kritiker bis heute übersehen haben, ist die Tatsache, dass Farben tatsächlich ein polares Phänomen darstellen und die Vielfalt unserer Farben aus einer einfachen Urpolarität abgeleitet wird - wenn auch anders als von Goethe angenommen wurde. Goethe glaubte, die Farben entstünden jederzeit und augenblicklich aus den polaren Gegensätzen von Weiß und Schwarz, von Gelb und Blau. Doch eine ähnliche Entwicklung vollzog sich in Wirklichkeit über viele Jahrmillionen.

Einen zweiten wichtigen Aspekt, den Goethes Kritiker bis heute nicht berücksichtigt haben, stellt der sog. Bezold-Brücke-Effekt dar, der im Widerspruch zu Newtons Farbenlehre steht. Er besagt, dass das Licht einer bestimmten Wellenlänge in unterschiedlichen Farben erscheint, wenn die Intensität des Lichts stark zu- oder abnimmt. Alle extrem blendenden Lichter, kurzwellige wie auch langwellige, erscheinen weiß, bei etwas geringeren Intensitäten erscheinen langwellige Lichter weiß mit Gelbstich und kurzwellige weiß mit Blaustich. Leonardo da Vinci hatte in seinem Traktat empfohlen, durch farbige Gläser zu sehen, um Farbmischungen zu studieren. Als Goethe durch farbige Gläser und durch verschiedenfarbiges Pergamentpapier zur Sonne blickte, fiel ihm auf, dass die Sonne immer weiß erschien, trotz der farbigen Gläser, die er vor Augen hielt - er war dem Bezold-Brücke-Effekt begegnet. Daher beruht die Aussage Goethes, Farben entstünden erst durch Mäßigung des Lichts, auf einer teilweise korrekten Annahme. Bevor jedoch der Einfluss des Bezold-Brücke-Effekts auf die Farbenlehre Goethes abschließend beurteilt werden kann, sind wissenschaftliche Experimente nötig, die die Frage beantworten, ob blendungsempfindliche Eidetiker (wie Goethe) den Bezold-Brücke-Effekt stärker empfinden als abstrakt veranlagte blendungsunempfindliche Personen.

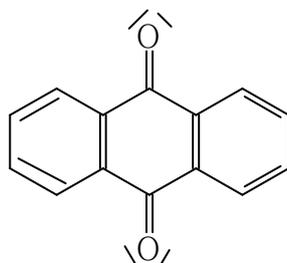
Der dritte Aspekt, den Goethes Kritiker berücksichtigen sollten, betrifft dessen "Konfession des Verfassers" aus dem Jahre 1810, in der er rückblickend die Anfänge seiner Farbenlehre um 1791 schilderte. Nach dem Vorbild des Newtonschen Berichts über dessen erste Farbstudien, stellte auch Goethe physikalische Überlegungen und Prismaversuche in den Mittelpunkt seiner Schilderung. Goethe erwähnte weder seine eidetische Veranlagung noch sein Studium der Farbenlehre Leonardo da Vincis, weder seine Gespräche mit Herder noch seine Bemühungen, alle vielfältigen Naturphänomene auf einfache, wenn möglich polare Urphänomene zurückzuführen. Goethe gab sich in seiner "Konfession" als Physiker aus, um von diesen ernst genommen zu werden. Er berichtete, er habe sich Prismen von Hofrat

Büttner entliehen, die dieser nach etlichen Monaten wieder zurückforderte. Angeblich stand bereits ein Bote Büttners in der Türe, um die Prismen abzuholen, als Goethe noch schnell die entlehene Kiste öffnete, um wenigstens einmal durch ein Prisma zu blicken. Dabei soll er einen physikalischen Irrtum Newtons erkannt haben und damit zum Gegner der vorherrschenden Farbenlehre geworden sein. Diese Schilderung wird bisher als völlig glaubwürdig erachtet und animierte beispielsweise den Psychoanalytiker Kurt R. Eissler zu folgenden vielbeachteten Deutungen: "In diesem Augenblick der Hast, als er das Prisma seinem Besitzer zurückgeben musste, erinnerte er sich des vagen Eindrucks aus seiner frühesten Jugend. Deshalb schaute er durch das Prisma. Die folgende Wahrnehmung bestätigte den Inhalt der Kindheitserinnerung nicht. In diesem Augenblick ergriff ihn das primäre Wahnerlebnis. ... In diesem Augenblick wurde er zu der Vorstellung gedrängt, dass eine Vaterfigur □ Newton □ gänzlich unrecht habe und böse sei, und weiterhin kam ihm blitzartig die Grundlage einer neuen Theorie in den Sinn, die die Existenz einer ärgerlichen, von einer Vaterfigur behaupteten Erscheinung widerlegen würde. ... Von diesem Augenblick an konnten kein Argument, kein Versuch, keine Überredung und kein Einwand gegen seine Theorien Goethe von seiner Überzeugung abbringen, die mit meteorhafter Plötzlichkeit am Horizont aufgetaucht war, niemals mehr den Griff lockern, der seinen Geist umklammerte." Von einer blitzartigen Eingebung kann jedoch keine Rede sein, wenn man Goethes eidetische Veranlagung, seine Farbenstudien in Rom oder seinen ersten Artikel über das Blau berücksichtigt. Unter den vielen Publikationen zu Goethes Farbenlehre wird die Glaubwürdigkeit von Goethes "Konfession" nur höchst selten kritisch hinterfragt, so dass auch hier Nachholbedarf besteht.

Im vorliegenden Artikel wurde darauf verzichtet, einige wohlbekanntere Themen - beispielsweise Goethes physikalisch-optische Studien oder sein aus der Malerei stammendes Interesse an Farben - nicht behandelt. Vielmehr sollten schwerpunktmäßig neue Erkenntnisse vorgestellt werden, die begreiflich machen, weshalb Goethe gegen die damaligen Farbentheorien rebellieren musste. Während die Irrtümer Goethes bereits vollumfänglich analysiert wurden und im Bereich seiner physikalisch-optischen Studien Stoff genug für ein ganzes Buch bieten, können die Leistungen Goethes noch immer nicht abschließend behandelt werden. Fest steht jedoch, dass Goethe viel mehr Wert auf eine Beachtung seiner Farbenlehre legte als auf Festreden oder Monumente zu Ehren seiner Person. Dies betonte schon Arthur Schopenhauer anlässlich der Feier von Goethes hundertstem Geburtsjahr und verwies mit Nachdruck auf dessen Farbenlehre.

Anthrachinonfarbstoffe

Eine wichtige Farbstoffklasse leitet sich vom Anthrachinon ab, dessen Molekülarchitektur es als günstigen Chromophor befähigt:

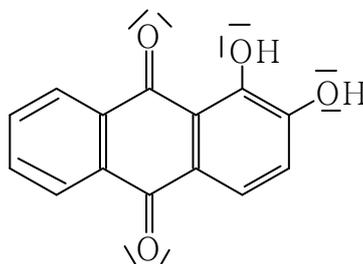


Anthrachinon

Durch Substitution mit elektronenliefernden Auxochromen (-OH, -NH₂,...) erreicht man eine Bathochromie, die sich über den gesamten Spektralbereich des sichtbaren Lichtes erstreckt. Anthrachinon ist schwach gelblich gefärbt und fest. Er wird durch Oxidation von Anthracen oder elektrophile Substitution von Benzol mit Phthalsäure-anhydrid gewonnen.

Alizarin

Bekanntester Vertreter ist das Alizarin, der schon im Altertum bekannte rote Farbstoff, der aus der Krappwurzel gewonnen wurde und zu den Beizenfarbstoffen gehört. Mit verschiedenen Metallsalzen bilden sich Farblacke (z.B. „Türkisch Rot“). Mit anderen Metallbeizen lässt sich der Farbton variieren. Die unterschiedliche Farbtönung bei Verwendung verschiedener Metallbeizen ist durch Koordinationsphänomene der beteiligten Metalle zu erklären die dem organischen Farbmechanismus überlagert sind.

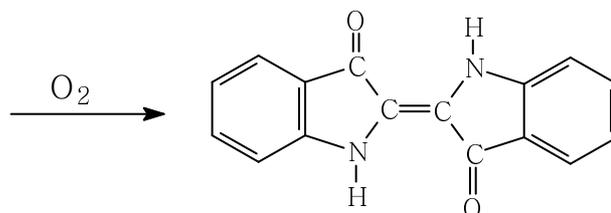
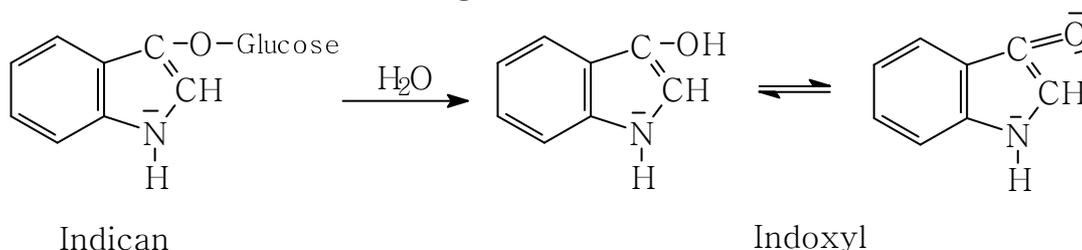


Alizarin

Weiter Anthrachinonfarbstoffe erhält man durch Substitution des Chromophors mit unterschiedlichen Auxochromen, so z.B. die Naturfarbstoffe Kermes (Kermessäure) und Chochenille (Karminsäure).

Indigo

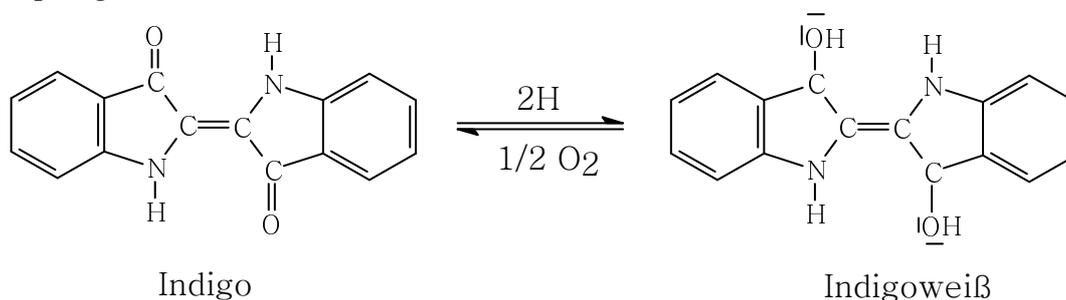
Indigo ist ein wichtiger Farbstoff der indigoiden Gruppe. Aus Pflanzen lässt sich Indigo nicht direkt gewinnen, sondern wird aus dem farblosen Glucosid Indican hergeleitet. Dieser Stoff wird nach der Extraktion hydrolytisch gespalten. Daraus entsteht Indoxyl, welches eine Hälfte des Indigomoleküls darstellt. Durch Oxidation wird es zum Indigo.



Indigo

Die blauen Kristalle des Indigo sind in Wasser, Laugen und verdünnten Säuren unlöslich. In konzentrierter Schwefelsäure, siedendem Eisessig oder siedendem Aceton ist er jedoch unzersetzt löslich. Indigo existiert nur als trans-Form, daher ist eine Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu vermuten.

Indigo wird mit Hilfe von Natriumdithionit in einer alkalischen Lösung reduziert (*Verküpfung*).

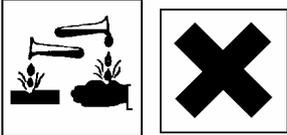


Das entstandene Indigoweiß zieht in die Fasern eines Stoffes und bildet sich an der Luft durch Oxidation zurück, zum Indigo. Das geflügelte Wort vom blauen Montag soll zurückgehen auf englische Färbereien, bei denen mit Indigoweiß getränkte Textilien nach dem Verbleiben an der Luft übers Wochenende zu einem „blauen“ Ergebnis am Montag führten.

Experiment zum Thema

Küpfen färben mit Indigo

Versuch:

Geräte: <ul style="list-style-type: none">• 250ml Becherglas• Glasstab• Bunsenbrenner• Dreifuß• Asbestnetz	Chemikalien: <ul style="list-style-type: none">• Indigo• Natriumdithionit• Natriumhydroxid• Dest. Wasser	Sicherheit:  Schülerversuch
---	--	---

Durchführung:

Man gibt 0.5g Indigo, 2.0g Natriumdithionit und 5 Plättchen Natriumhydroxid in das 250ml Becherglas. Anschließend füllt man das Becherglas auf 100ml mit dest. Wasser auf. Danach erhitzt man unter rühren das Gemisch, bis die Blaufärbung in eine Gelbfärbung übergeht. Nun kann man ein Stück weiße Baumwolle etwa 5min. in die Lösung tauchen und sie anschließend unter fließendem Wasser auswaschen. Während die Baumwolle an der Luft trocknet, verfärbt sich der Stoff in Indigoblau.

Besonders zu beachten: Schutzbrille tragen und darauf achten, dass der Farbstoff nicht auf nicht zu färbende Stoffe gelangt, da er nicht auswaschbar ist

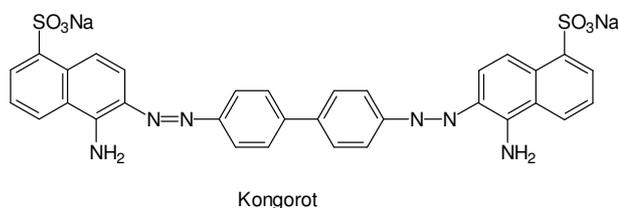
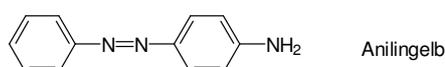
Entsorgung: Die Lösung wird neutralisiert und anschließend unter fließendem Wasser in den Ausguss gegossen werden.

Azofarbstoffe (azote = franz.: Stickstoff)

Die Azofarbstoffe bilden mit über 2000 verwendbaren Farbstoffen die größte Farbstoffklasse. Diese große Vielfalt liegt an den nahezu unbegrenzten Variationsmöglichkeiten der Ausgangsstoffe.

- Ein Farbstoffmolekül kann mehrere Azogruppen enthalten
- Azofarbstoffe werden synthetisch hergestellt

Gemeinsam ist ihnen die *Azo-Gruppe* $-\text{N}=\text{N}-$, die jeweils zwei kleinere aromatische Systeme zu einem größeren verknüpft.



Grenzformeln zweier Azofarbstoffe

Mit der Synthese der Azofarbstoffe Ende des 19. Jahrhunderts eng verbunden ist der Aufschwung der chemischen Farbenindustrie, denn es gelang nun, Farbstoffe in allen Farbschattierungen und von erstaunlicher Brillanz herzustellen. Als Ausgangsstoff für Azofarbstoffe diente Anilin, ein Bestandteil des Steinkohlenteers. Heute machen die Azofarbstoffe etwa 70% des gesamten Farbstoffbereichs aus.

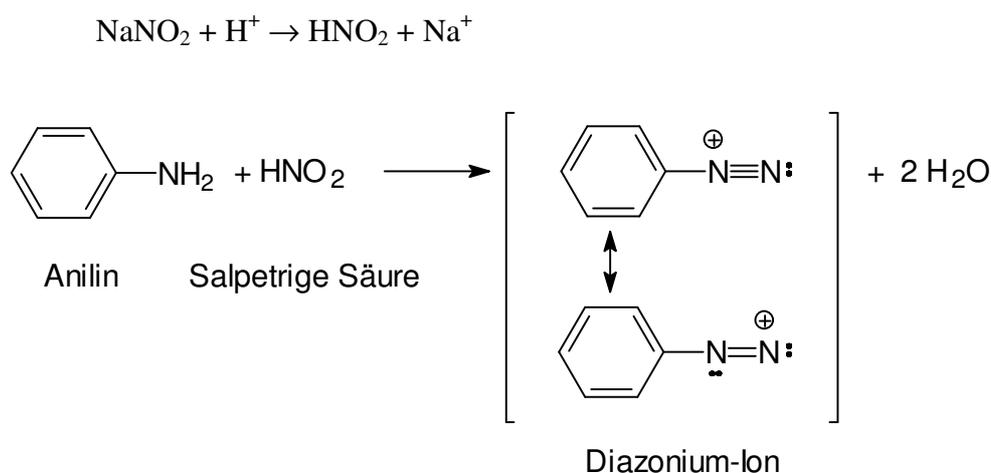
- Azofarbstoffe decken den gesamten sichtbaren Farbbereich ab
- Azofarbstoffe zeichnen sich durch große Farbe- und Lichteinheit aus und sind daher sehr beliebte Färbemittel → Substituenten sind der entscheidende Faktor für die Farbgebung
- Viele Lebensmittelfarbstoffe waren Azofarbstoffe, bis man herausfand dass sie Allergien erregen können.
- Azofarbstoffe werden zu einem großen Teil als Textilfarbstoffe eingesetzt. Einige werden auch als Indikatoren verwendet.
- Azofarbstoffe können auch als Arznei dienen, da bestimmte Farbstoffe nur kranke Zellen färben und diese dann vernichten.
- Die Seitengruppen beeinflussen die Eigenschaften der Azofarbstoffe.

Die **Synthese von Azofarbstoffen** erfolgt in zwei Schritten: 1. der *Diazotierung des Anilins* oder eines Anilinderivats und 2. der anschließenden *Azokupplung* mit einer aromatischen Verbindung.

1. Schritt: Diazotierung

Aromatische Amine, so auch Anilin und seine Derivate, reagieren mit salpetriger Säure (gewonnen aus Natriumnitrit und Salzsäure) zu Diazonium-Ionen: (Salpetrige Säure ist instabil und muss daher frisch hergestellt werden.)

Reaktionsschema der Diazotierung

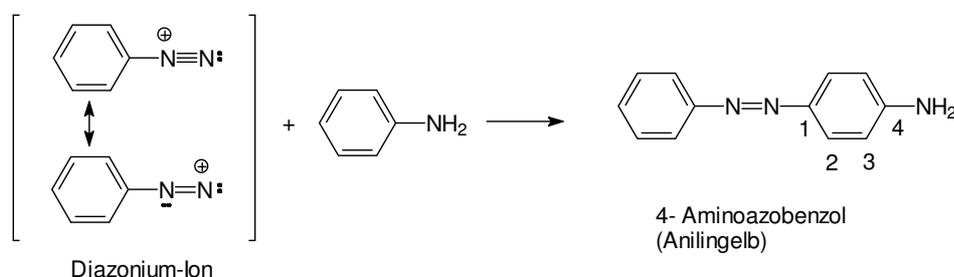


Diazonium-Ionen zersetzen sich bei höheren Temperaturen leicht, daher muss die Diazotierung bei Temperaturen unter 5 °C durchgeführt werden.

2. Schritt: Azokupplung

Die Azokupplung ist eine typische elektrophile Substitutionsreaktion, in der das Diazonium-Ion als elektrophiles Teilchen wirkt. Als Kupplungskomponente werden aktivierte Aromaten wie Phenol- oder Anilinderivate eingesetzt.

Reaktionsschema der Azokupplung

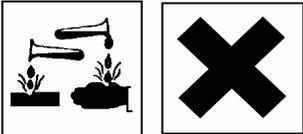


Durch Variation der Diazokomponente und der Kupplungskomponente erhält man eine Vielzahl verschiedenster Azofarbstoffe in allen Farbnuancen. Die Seitengruppen beeinflussen die Eigenschaften dieser Farbstoffe. Eine Sulfonsäure-Gruppen beispielsweise macht die Farbstoffe wasserlöslich.

Experiment zum Thema

Synthese eines Azofarbstoffes: Naphtholorange

Versuch :

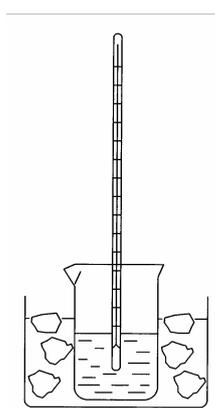
Geräte: <ul style="list-style-type: none"> • Bechergläser • Rührstab • Eiswürfel • Thermometer • Messzylinder 	Chemikalien: <ul style="list-style-type: none"> • Sulfanilsäure • Natronlauge (c=2 mol/L) • Natriumnitrit • Salzsäure (c= 4 mol/L) • 2-Naphthol • dest. Wasser 	Sicherheit: <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">  </div> <p>Schülerversuch</p>
---	---	--

Schutzmaßnahmen: Schutzbrille, Schutzhandschuhe, Abzug (evtl. Bildung nitroser Gase)

Vorbereitungen:

- In einem Becherglas löse 0,5g Sulfanilsäure in 10 ml Natronlauge.
- In einem zweiten Becherglas werden 0,4 g Natriumnitrit in 25 ml dest. Wasser gelöst.
- In einem weiteren Becherglas werden 0,4 g 2-Naphthol in 10 ml Natronlauge gelöst.

Durchführung:



I. Diazotierung

In das gekühlte Becherglas mit 25 ml Salzsäure wird ein Thermometer gestellt. Zuerst wird die Sulfanilsäurelösung in die gekühlte Salzsäure portionsweise eingerührt und die Mischung auf 0 °C heruntergekühlt. Danach erfolgt die Zugabe von 25 ml Natriumnitritlösung in kleinen Portionen. *Dabei ist darauf zu achten, dass die Temperatur der Mischung 5 °C nicht überschreitet.* Gegebenenfalls Eis in die Mischung geben. Aromatische Diazoniumsalze sind in Lösung relativ stabil.

II. Azokupplung

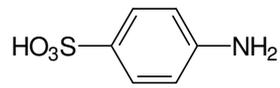
In die eisgekühlte Diazoniumlösung wird die 2-Naphthollösung eingerührt. Dabei fällt der Farbstoff aus und kann abfiltriert werden. Hautkontakt mit dem Azofarbstoff vermeiden. Welche Farben nimmt der Farbstoff im sauren bzw. alkalischen Medium an?

Entsorgung:

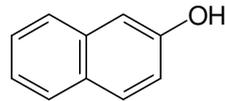
Der Farbstoff sowie das Filtrat werden in den Sammelbehälter „Organische Lösemittel“ entsorgt. Das Filterpapier soll im Behälter „feste Abfälle - organisch“ getrennt verpackt gesammelt werden. Die mit dem Farbstoff kontaminierten Glasgeräte werden mit Spiritus gespült und die Spülung in den Sammelbehälter „Organische Lösemittel“ gegeben.

Auswertung:

1. Welches Diazonium-Ion wird aus Sulfanilsäure gebildet?
2. Gib die Formel des entstehenden Azofarbstoffes Orange II (2-Naphtholorange) an.



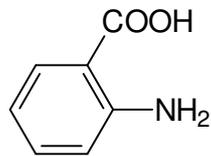
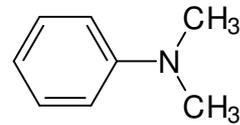
Sulfanilsäure



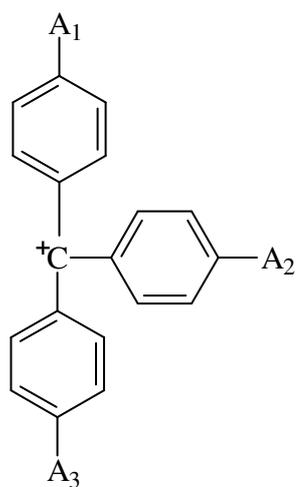
2-Naphthol

Übung:

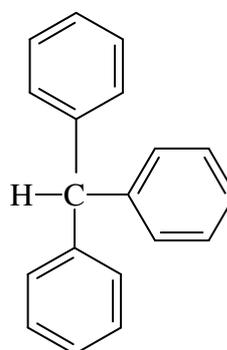
1. Formuliere die Synthese eines Farbstoffs aus Anthranilsäure und Dimethylanilin (Diazotierung und Azokupplung).

Anthranilsäure
DiazoniumkomponenteDimethylanilin
Kupplungskomponente

Triphenylmethanfarbstoffe



B1

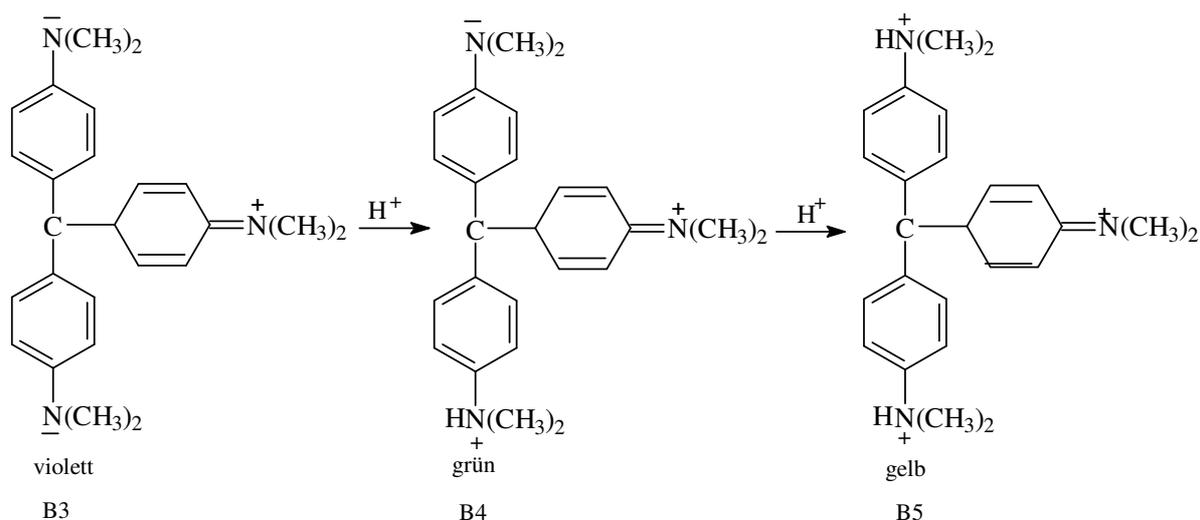


B2

B1 ist das gemeinsame Strukturmerkmal und Chromophor der Triphenylmethanfarbstoffe. Es leitet sich vom Triphenylmethan (B2) ab. Die Benzolringe (Kerne) der Triphenylmethanfarbstoffe sind immer mit einer Reihe funktioneller Gruppen substituiert. Das heisst; anstelle von H- Atomen setzt man elektronenliefernde Auxochrome (A_1 , A_2 u. A_3) ein. Je nach den vorhandenen Auxochromen sind einzelne Kerne stärker oder schwächer an der Mesomerie beteiligt. Dadurch wird das π - Elektronensystem, das sich über alle drei Kerne erstreckt, unterschiedlich beeinflusst und die Farbe der verschiedenen Verbindungen verändert. Nur, wenn alle drei Kerne mit denselben Auxochromen bestückt sind, wird ein energetisch niedriger Wert für die Lichtabsorption erreicht (z.B. bei Kristallviolett). Das Triphenylmethan selbst ist farblos.

Der Austausch von NH_2 gegen $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und Substitution eines Kernes mit Cl oder CH_3 führt in die Richtung der Bathochromie (Farbvertiefung). Die Farberscheinung von Malachitgrün und Methylgrün ruht z.B. daher, dass sich zwei Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich zeigen. Die Existenz zweier Absorptionsbanden ist auf die unterschiedliche Substitution bzw. das Fehlen von Auxochromen in den drei Kernen zurückzuführen.

Wenn man Kristallviolett (B3) leicht ansäuert, schlägt die Farbe von violett nach grün um, weil das Auxochrom des dritten Kernes seine elektronenliefernde Fähigkeit und somit seine Farbrelevanz durch die Addition eines Protons verloren hat (B4). Wenn man das Kristallviolett stärker ansäuert, schlägt es von violett nach gelb um, weil ein weiteres Auxochrom desaktiviert wurde (B5):



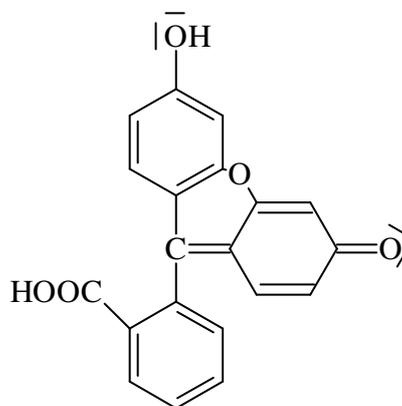
Die Triphenylmethanfarbstoffe sind wenig lichtecht, da Lichteinwirkung eine Oxidation hervorruft, die eine aromatische Gruppe aus dem Molekül verdrängt. Daher eignen sich nur wenige von den Triphenylmethanfarbstoffen zur Textilfärberei. Sie werden vorwiegend zum Papierfärben und zum Färben von Bürobedarf und kosmetischen Artikeln verwendet. Mit geeigneten Metallsalzen bilden sich Triphenylmethanfarbstoffe zu Farblacken.

Phthaleine

Phthaleine sind strukturell nah mit den Triphenylmethanfarbstoffen verwandt. Phthaleine sind in Phenolphthalein als Indikatorfarbstoff, Fluoreszein und Eosin zu unterteilen:

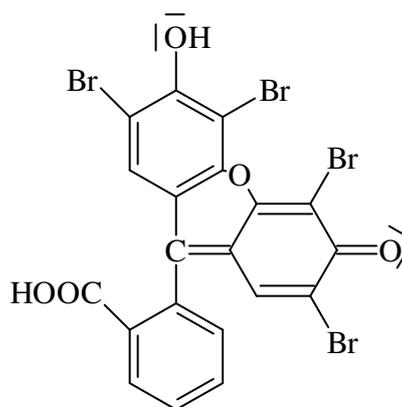
Wenn man die CO_2 -Gruppe von Phenolphthalein durch eine SO_3 -Brücke ersetzt, erhält man Phenolrot. Ansonsten ist Phenolphthalein farblos. Die Verbindung von Phenolrot gehört zu den Triphenylmethanfarbstoffen. Durch eine alkoholische Lösung von Phenolphthalein mit konzentrierter H_2SO_4 erhält man eine orange Färbung.

Fluoreszein ist gelbrot (orange). Das Natriumsalz von Fluoreszein zeigt in einer wässrigen Lösung eine stark grüne Fluoreszenz. In der Geologie gebraucht man es zum Nachweis von unterirdischen Gewässern.



Fluoreszein

Eosin entsteht aus der Bromierung des Fluoreszeins. Das Natriumsalz ist rot gefärbt und dient hauptsächlich zur Herstellung roter Tinten, aber auch zur Papierfärbung und Kosmetika.



Eosin

Experiment zum Thema Triphenylmethanfarbstoffe

Darstellung von Fluoreszein

Versuch

Geräte: <ul style="list-style-type: none">• Porzellantiegel• Dreifuss• Tondreieck• Bunsenbrenner• 1000ml-Becherglas	Chemikalien: <ul style="list-style-type: none">• Phthalsäureanhydrid• Resorcin• Zinkchlorid wasserfrei• Verdünnte Natronlauge	Sicherheit:  Schülerversuch
--	---	---

Durchführung:

Im Porzellantiegel werden 1,5g Phthalsäureanhydrid, 2,2g Resorcin und 1g Zinkchlorid geschmolzen. Nach dem Abkühlen wird verdünnte Natronlauge dazugegeben und das ganze in ein Becherglas geschüttet.

Um das Phänomen der Fluoreszenz neben der Lichtabsorption zu verdeutlichen, stellt man das Becherglas auf die Projektionsfläche eines Overheadprojektors. Auf dem projizierten Bild erscheint die gelbrote Eigenfarbe des Fluoreszeins infolge Lichtabsorption. Im Becherglas beobachtet man eine grüne Fluoreszenz.

Besonders zu beachten: Es empfiehlt sich den Versuch unter einem Abzug durchzuführen.

Entsorgung: Organischer Abfallbehälter

Quellenangabe

- 1) Georg Wittke: Farbstoffchemie; Frankfurt a.M. 1984, 2.Auflage
[Diesterweg / Salle / Sauerländer]
- 2) M. Tausch / M. von Wachtendonk: Chemie SII Stoff-Formel-Umwelt;
Bamberg 1997, 1.Auflage [C.C.Buchner]
- 3) W. Asselborn: Chemie heute Sekundarbereich II; Hannover 1999
[Schroedel]
- 4) W. Eisner et al.: elemente Chemie II; Stuttgart 2000, 1. Auflage [Klett]
- 5) Flörke, Wolff: Chemie Sekundarstufe II; Köln 2000, 4. Auflage
[Dümmler]
- 6) Internetadresse: [http://www.goethe.li/Weitere Infos.html](http://www.goethe.li/Weitere_Infos.html)
- 7) J.W. Goethe: Zur Farbenlehre; Band I - IV