

Farbigkeit und Färbeverfahren

Farbige Stoffe

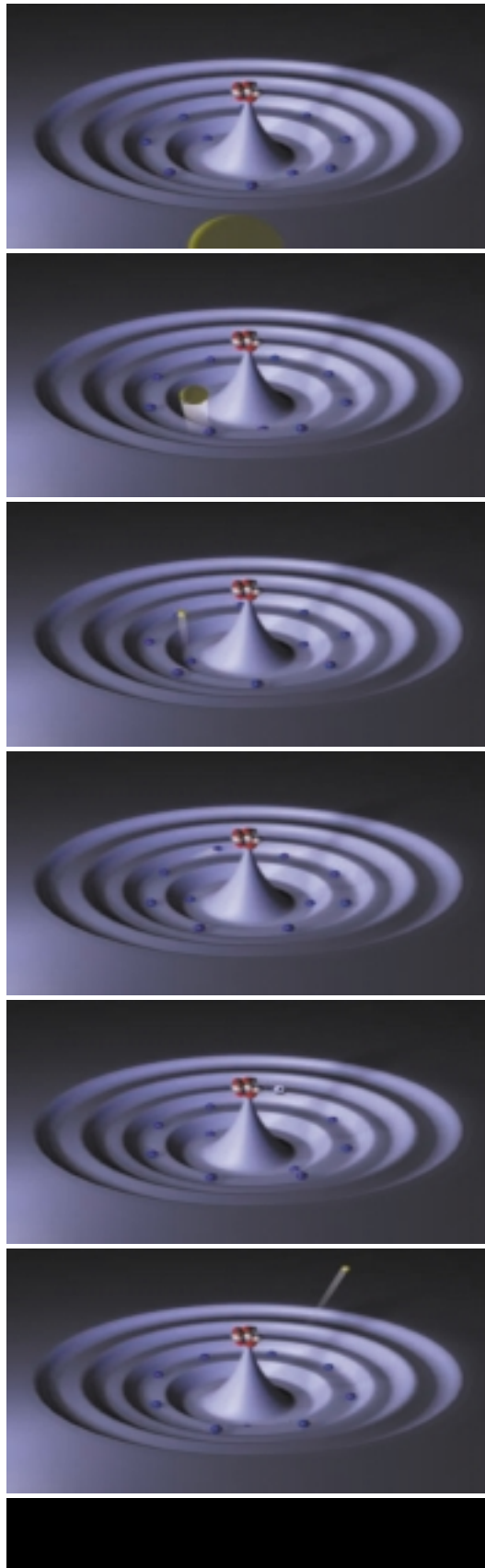
Weshalb sind manche Stoffe farbig, andere nicht?

Wenn Licht auf einen Gegenstand auftrifft, können generell drei Prozesse stattfinden:

- 1 Licht wird absorbiert
- 2 Licht wird reflektiert
- 3 transparente Stoffe lassen Licht passieren, wobei sich die Ausbreitungsrichtung abhängig vom Material ändern kann.

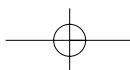
Stoffe erscheinen dann farbig, wenn reflektierte oder durchgelassenes Licht in unser Auge fällt, nachdem Teile des auftreffenden weißen Lichts absorbiert oder durch \triangleright Interferenz ausgelöscht worden sind. Die Farbe ergibt sich durch additive Mischung der zurückgestreuten Lichtanteile. So erscheinen etwa die meisten Blätter grün, weil sie diesen Spektralanteil des weißen Lichts am wenigsten aufnehmen können. Der physikalische Prozess der Lichtabsorption kann damit erklärt werden, dass ein auftreffendes Lichtteilchen (Lichtquant) ein Elektron in einem Atom oder Molekül von einem bestimmten Energiezustand in einen höher gelegenen Energiezustand überführt. Vergleichbar ist dies mit einem geschickt geworfenem Stein, der einen Ball ein Stück den Hügel hinaufrollen lassen kann.

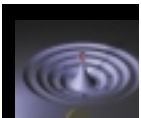
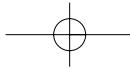
Die Energie des Lichtteilchens steht in direkter Beziehung zur Wellenlänge (Farbe) des Lichtes. Effektive Absorption von Licht ist nur dann möglich, wenn die Energie des Lichtquants recht genau der Energiedifferenz zweier möglicher Energiezustände eines Elektrons im Atom oder Molekül entspricht. Normalerweise fällt ein so angeregtes Elektron sehr bald (etwa 10^{-12} s) nach Absorption wieder direkt oder



2-1

Quantensprung. Die Bildfolge zeigt eine mechanistische Modellvorstellung der Energieniveaus in einem Atom. Elektronen haben auf der innersten Schale die geringste Energie. Ein Photon der richtigen Energie kann absorbiert werden und hebt ein Elektron auf eine unbesetzte höhere Schale. Dort verbleibt das Elektron jedoch nicht lange. Es fällt unter Abgabe seiner Energie wieder auf eine niedrigere Schale zurück, wobei es ein Photon emittiert. Beachten Sie bitte, dass das Elektron nach quantenmechanischen Vorstellungen direkt von dem einen in den anderen Zustand übergeht und sich nie wie in der zeichnerischen Darstellung „auf dem Weg“ zwischen zwei Zuständen befindet. (Die Höhe symbolisiert in der Grafik die Energie (das Potential) der Elektronen in den Schalen. Die zentrale Erhebung entspricht jedoch nicht dem realen Potentialverlauf.)





über Zwischenstufen in den niedrigeren Energiezustand zurück. Die Lichtenergie wird dabei wieder als Licht (nicht unbedingt in die gleiche Richtung) oder als Wärme frei.

Bei vielen Stoffen sind die Energiedifferenzen möglicher Elektronenübergänge so hoch, dass sie Lichtteilchen im Ultraviolettbereich entsprechen. Solche Substanzen absorbieren zwar UV-Licht, die Zusammensetzung von Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich ändern sie aber nicht – sie erscheinen farblos oder aber weiß, wenn sie das Licht streuen. Übergänge mit Energiedifferenzen im sichtbaren Spektralbereich finden sich besonders häufig bei komplexen organischen Molekülen, sie können aber z. B. auch bei bestimmten Metallionen auftreten. ■

Was sind organische Stoffe?

Der bunte Sumpf des Lebens

Die wichtigste Verbindungsklasse in der Chemie, der auch die allermeisten natürlichen wie synthetischen Farbstoffe angehören, sind die „organischen Verbindungen“. Wodurch sind sie gekennzeichnet?

Lange Zeit nahm man an, organische Stoffe seien nur von Lebewesen herstellbar, ihnen wohne eine mythische „Lebenskraft“ inne. Erst Friedrich Wöhler bewies 1828 mit seiner Harnstoffsynthese aus anorganischen Ausgangsstoffen, dass dies ein Irrtum war und hob damit die Organische Chemie“ aus der Taufe. Sie beschäftigt sich mit Verbindungen, in denen als wesentliche Komponente Kohlenstoff (Formelzeichen: C) vorkommt. Kohlenstoffatome haben ganz bestimmte Eigenschaften, die es ihnen ermöglicht, diese Sonderrolle in der Chemie zu spielen:

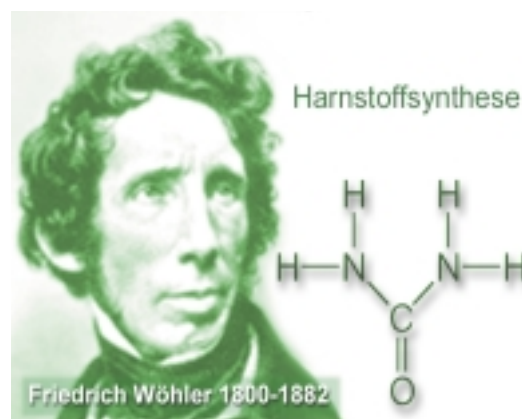
- 1 Sie können sich sehr leicht untereinander zu stabilen langen Ketten- und Ringstrukturen verbinden.
- 2 Sie können gleichzeitig Bindungen mit bis zu vier direkten Nachbarn eingehen und damit in größeren Molekülen Verzweigungen bilden.

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

E	Energie des Lichtteilchens	[J]
h	PLANCK-Konstante	$6,626\ 076 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
ν	Frequenz	$[\text{s}^{-1}]$
c	Vakuumlichtgeschwindigkeit	$2,997\ 924\ 58 \cdot 10^8 \text{ m/s}$
λ	Wellenlänge	[m]

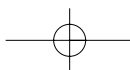
2-2

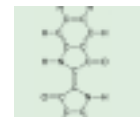
Energie E eines Lichtquants der Wellenlänge λ nach der Einsteinschen Gleichung (A. Einstein, 1905).



2-3

Harnstoff. 1828 konnte Friedrich Wöhler Harnstoff als erste synthetisch zugängliche „organische“ Verbindung herstellen. Zuvor galt dies als unmöglich. In allen organischen Verbindungen wurde eine mystische „Lebenskraft“ vermutet, diese Stoffe sollten der Naturphilosophie zufolge nur von Organismen hergestellt werden können. Harnstoff wird heute großtechnisch aus Kohlendioxid (CO_2) und Ammoniak (NH_3) gewonnen und dient als wichtiges Zwischenprodukt bei chemischen Prozessen.





- 3 Die C-Atome organischer Verbindungen können untereinander und zu anderen Atomen nicht nur Einfachbindungen, sondern auch Doppel- und Dreifachbindungen aufbauen.

Bei keinem anderen chemischen Element sind diese Fähigkeiten so ausgeprägt wie beim Kohlenstoff. Damit erschließt sich eine riesige Zahl möglicher Verbindungen mit jeweils charakteristischen Eigenschaften. Neben Kohlenstoff enthalten organische Stoffe in der Regel Wasserstoffatome (H) und werden dann als Kohlenwasserstoffe bezeichnet. Sehr häufig treten als sogenannte Heteroatome in den Molekülen auch die Elemente Sauerstoff (O), Stickstoff (N), Phosphor (P), seltener einige andere auf.

Organische Stoffe zeigen in der Regel eine relativ geringe Temperaturstabilität, sie verbrennen bei Sauerstoffzutritt hauptsächlich zu Kohlenstoffdioxid und Wasser. Bei Erhitzen unter Sauerstoffausschluss zersetzen sich organische Stoffe zu Kohlenstoff und komplexen Verbindungsgemengen, die als Ausgangsprodukte für die Teerchemie dienen können (► Teerfarben, Seite 203).

Strukturformeln

Die Geheimsprache der Chemiker

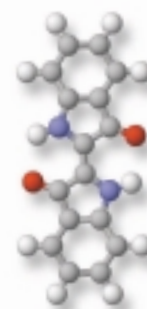
Bei der Beschäftigung mit Farbmitteln aus dem Reich der Natur und der Retorte werden wir immer wieder auf die chemische Struktur dieser Verbindungen und deren Darstellung stoßen. Für die Eigenschaften einer Verbindung ist die räumliche Anordnung ihrer Bestandteile nämlich genauso wichtig wie die am Aufbau beteiligten chemischen Elemente. Die Struktur kann insbesondere bei organischen Verbindungen recht komplex sein.

Je nach dem Zweck der Darstellung wählen Chemiker mehr oder weniger vereinfachte Zeichnungen bzw. Schreibweisen für Moleküle. Formeln sind eine kompakte Darstellung dessen, was man über den Aufbau einer Verbindung weiß und in einem bestimmten Kontext zum Ausdruck bringen will.

Ausgangspunkt sind immer die Vorstellungen über das wirkliche Aussehen der Moleküle. Natürlich kann man Moleküle nicht einfach so fotografieren, dazu sind sie viel zu klein. Bedingt durch seine Wellennatur (► Welle-Teilchen-Dualismus, Seite 277) kann sichtbares Licht nur Objekte abbilden, die etwa in der Größenordnung seiner Wellenlänge (380 – 780 nm) liegen, also Objekte ab ca. 1/1000 mm (10^{-6} m) Größe. Typische Einzelmoleküle haben Größen von nur wenigen Nanometern (10^{-9} m), sie sind also für eine optische Abbildung viel zu klein. Mit raffinierten Methoden wie etwa einem Feldemissionsmikroskop (FEM) oder einem Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscope, AFM) können heute jedoch einzelne Atome und Moleküle tatsächlich abgebildet werden, wenn auch etwas indirekter.



2-5 Kalottenmodell. Das raumfüllende Modell stellt die Atome in ungefähr realen Größenverhältnissen dar.



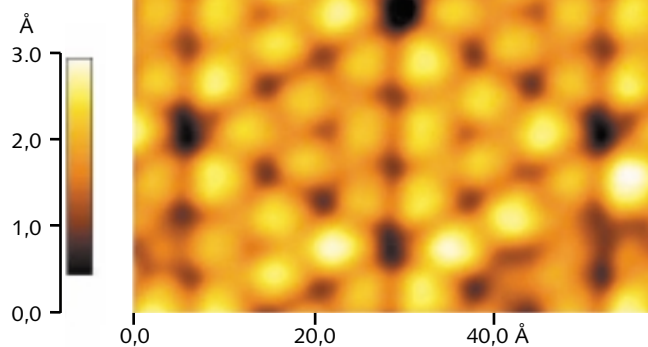
2-6 Kugelstabmodell. Die Atome sind im Verhältnis zum Kalottenmodell kleiner dargestellt, um die Struktur des Moleküls besser erkennbar werden zu lassen.

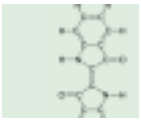
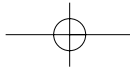
2-4

Atomare Strukturen abbilden. Ein Rasterkraftmikroskop tastet die Probe in atomaren Auflösungen ab. Die gewonnenen Daten können zur Erzeugung eines Bildes herangezogen werden.

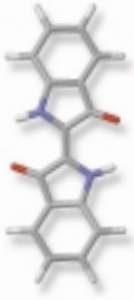
Beispiel: Bild eines ca. 5,8 nm x 5,8 nm großen Bereichs der Oberfläche eines Siliciumkristalls.

Bild freundlicherweise zur Verfügung gestellt von F. J. Gießibl, Universität Augsburg



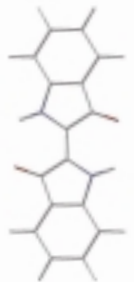


KAPITEL 2 Farbigeit und Färbeverfahren



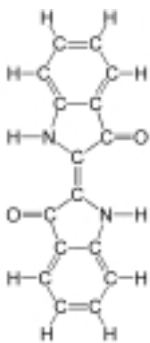
2-7

Stabmodell. Beim Stabmodell werden nur noch die Bindungen dargestellt, die Art der beteiligten Atome ergibt sich aus den Färbungen der Stabsegmente.



2-8

Drahtgittermodell. Wird die Räumlichkeit weiter reduziert, kommt man zur Darstellung des Bindungsgerüsts, die einer Strukturformel bereits sehr ähnelt



2-9

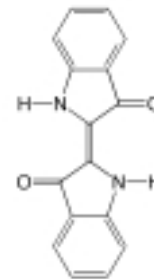
Strukturformel. Die Atome werden durch die Elementsymbole gekennzeichnet, Striche symbolisieren bindende Elektronenpaare. Auch Doppelbindungen sind gut erkennbar.

Die auf diese Weise gewonnene Abbildung eines Moleküls zeigt die Ladungsverteilung der Hüllenelektronen um die Atomrümpfe. Dabei überlappen sich die Aufenthaltsbereiche der Elektronen so stark, dass ein an eine Weintraube erinnerndes Gebilde entsteht, bei der allerdings die einzelnen Beeren fließend ineinander übergehen. Werden diese Verhältnisse in einem Modell quasi 1:1 dargestellt, spricht man von einem **Kalottenmodell**. Es gibt ganze Baukästen, aus denen Chemiker Moleküle aus Kugelteilen über Druckknöpfe zusammenstecken können. Solche Darstellungen eignen sich vor allem dann, wenn es darum geht, die Form eines Moleküls oder seine Passform in Enzymreaktionen zu beurteilen. Für die Betrachtung der an einer Verbindung wie einem Farbstoff beteiligten Atome und deren Bindungsverhältnissen haben die Chemiker übersichtlichere Darstellungsweisen gefunden, welche die realen Verhältnisse zunehmend abstrahieren. Deshalb gibt es zur Darstellung des selben Moleküls verschiedene Möglichkeiten. Häufig entscheidet der Anwendungszweck, welche davon zum Einsatz kommt. Es ist einfach nicht sinnvoll, in allen Fällen die volle Information darzustellen. Im **Kugelstabmodell** werden die Elektronenhüllen nicht mehr gezeigt, vielmehr repräsentieren verschieden große und je nach chemischem Element unterschiedlich gefärbte Kugeln die Atome. Chemische Bindungen werden durch Stäbchen dargestellt. Um den inneren Aufbau besser erkennbar zu machen, werden die Radien der Kugeln kleiner gewählt, als den Atomradien entsprechen würde, bzw. die Bindungen werden im Verhältnis überlang dargestellt.

Lässt man die Atome einfach weg, kommt man zum **Stabmodell** eines Moleküls, das häufig in Computergrafiken verwendet wird. Die Bindungen selbst werden hier je nach den an der Bindung beteiligten Atomsorten jeweils zur Hälfte eingefärbt. Nun ist es nur noch ein kleiner Schritt zum **Drahtgittermodell**. Die Bindungen werden in diesem Fall nur noch als dünne Striche entsprechender Farbe angedeutet. Muss eine Formel in der Ebene wiedergegeben werden, so können die räumlichen Bindungen natürlich nicht mehr korrekt dargestellt werden. Man beschränkt sich auf die Verknüpfungsstruktur zwischen den Atomen und spricht von einer **Strukturformel**. Die Bindungen werden auch in der Regel nur noch in einheitlicher Farbe gezeigt. Um trotzdem die wichtige Information über Atomsorten zu erhalten, werden die Atome durch ihr chemisches

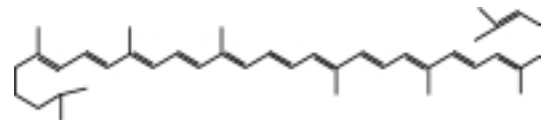
Kurzzeichen identifiziert. Durch einige weitere Regeln kann die Darstellung zusätzlich vereinfacht werden, ohne an Informationsgehalt zu verlieren, es ergeben sich die **vereinfachten Strukturformeln**, wie sie in vielen Büchern auftauchen.

Was bedeuten nun aber die auf den ersten Blick verwirrenden einfachen und doppelten Striche, Sechsecke und Buchstaben in den Strukturformeln? Zunächst geht man davon aus, dass jede Stelle in der Formel, an der Striche zusammenstoßen oder enden, die Position eines Atoms markiert. Wird ein Atom nicht näher bezeichnet, gilt es als Kohlenstoffatom oder als Wasserstoffatom. Die Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten ergibt sich immer klar daraus, dass Wasserstoff nur eine Bindung ausbildet, Kohlenstoff aber in der Regel mit vier anderen Atomen verbunden ist. Eine zusätzliche Regel besagt, die Bindungen Wasserstoffatomen an Kohlenstoffatomen auch weggelassen werden dürfen; ihre Existenz ergibt sich einfach aus der geforderten Vierbindigkeit des Kohlenstoffatoms. Alle Atome, die weder Wasserstoff noch Kohlenstoff sind, müssen durch ihr Kurzzeichen kenntlich gemacht sein, sie heißen auch Heteroatome. Kohlenstoffatome und einige Heteroatome können untereinander auch Mehrfachbindungen eingehen, die dann durch zwei oder drei Striche symbolisiert werden. Treten bei größeren Molekülen abwechselnd Einfach- und Doppelbindungen auf, so spricht man von konjugierten Doppelbindungen, in ringförmigen,



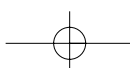
2-10

vereinfachte Strukturformel. C-Atome werden nicht mehr bezeichnet, H-Atome an C-Atomen werden mit ihren Bindungen weggelassen.



2-11

Strukturformel des organischen Farbstoffs „Lycopin“. Organische Verbindungen werden häufig über ihre Strukturformeln charakterisiert. Chemiker können aus der Strukturformel Rückschlüsse auf die Zusammensetzung und sogar auf das ungefähre Verhalten eines Stoffes ziehen.





Alles so schön bunt hier!

meist sechseckigen Strukturen von Aromatizität. Beide Strukturelemente zeigen die Erscheinung der Mesomerie, die Lage der Doppelbindungen kann dann nicht mehr eindeutig festgelegt werden, das Molekül kommt in mehreren sogenannten mesomeren Grenzstrukturen vor. Betrachtet man die beteiligten Bindungselektronen, so stellt man fest, dass ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit über einen größeren Bereich des Moleküls verteilt ist, man spricht von delokalisierten Elektronen. Insbesondere für Farbstoffe sind diese sehr wichtig, denn Elektronen in solchen Systemen lassen sich bereits durch Licht geringer Energie anregen. Das dabei absorbierte Licht ist die eigentliche Ursache der Farbigkeit.

Interessiert man sich nur für die wichtigsten Zusammenhänge, lassen sich vereinfachte Strukturformeln weiter zu **Halbstrukturformeln** reduzieren. Dabei werden nur noch die Bindungen zwischen den wichtigsten Molekülteilen gezeichnet, einzelne Molekülteile werden nur noch durch summarische Aufzählung der Atome erwähnt. In Ausdrücken wie CH_3 -, $-\text{C}_2\text{H}_5$ - oder C_6H_5 - erkennt der Chemiker leicht typische Strukturelemente wie die Methyl-, Ethyl- oder Benzylgruppe, deren Struktur ihm bekannt ist. Diese Darstellungsweise bildet den Übergang zur reinen **Summenformel**. Diese einfachste Formel für chemische Verbindungen ist am stärksten abstrahiert. Hier werden lediglich die an der Verbindung beteiligten Atome erwähnt. Die Anzahl mehrfach vorkommender Atome werden über kleine tiefgestellte Zahlen hinter den Buchstaben notiert. Ein typisches Beispiel ist die Summenformel von Indigo ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$). ■

Summenformel

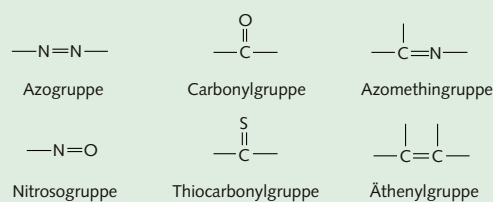
Wird nur die Elementarzusammensetzung einer Verbindung betrachtet, ist die reine Summenformel angegeben. Zuerst werden die C- und H-Atome genannt, dann die Heteroatome. Oft werden aber nicht alle Atome aufaddiert, sondern man erwähnt die für das chemische Verhalten der Substanz wichtigen funktionellen Gruppen getrennt in einer für sie typischen Schreibweise (etwa bei CH_3COOH für Essigsäure, hier steht $-\text{COOH}$ für die Carbonsäuregruppe).

Wann sind organische Stoffe farbig?

Alles so schön bunt hier!

Üblicherweise existieren in kleineren organischen Molekülen mit Einfachbindungen oder wenigen und isolierten Mehrfachbindungen keine Energieniveaus, die zur Absorption von Licht im sichtbaren Bereich geeignet wären. Diese Substanzen sind daher farblos oder weiß (wenn sie das Licht durch ihre Oberflächenstruktur oder Körnung in verschiedene Richtungen streuen). Sie absorbieren Strahlung im energiereicheren ultravioletten Spektralbereich (UV). Mehr Energieniveaus mit geringeren Energieunterschieden bilden sich in organischen Molekülen dann aus, wenn sich Elektronen über einen größeren Bereich des Moleküls relativ frei bewegen können. Dies ist z. B. dann der Fall, wenn mehrere ebene (aromatische) Sechsringe und abwechselnde (konjugierte) Doppel- und Einfachbindungen zusammenkommen (man spricht dann von einem „delokalisierten π -System“). Für die Bindungselektronen entstehen dadurch viele mögliche Energiezustände, die energetisch nur wenig über dem Grundzustand liegen. Die erforderlichen Anregungsenergien für Übergänge zwischen solchen niedrig liegenden Niveaus sind relativ gering, es genügt bereits die Absorption des längerwelligen sichtbaren Lichtes.

Die genaue Lage der Absorptionsmaxima bestimmt die Farbe der Stoffe. So kann ein erfahrener Chemiker bereits an der Strukturformel einer Substanz erkennen, welche Farbe sie haben könnte. Farbvarianten organischer Stoffe lassen sich in gewissem Rahmen durch gezielte Änderungen in der Molekülstruktur erreichen. ■



2-12

Typische Chromophore (griech. Farbträger). Kommen eine oder mehrere solcher Atomgruppen in einem Molekül vor, so werden dessen Absorptionsbanden mehr und mehr in den längerwelligen Bereich verschoben.