



Chemical Education at School

Maturarbeit: Färbemittel und ihre Bedeutung für unsere Welt Geschichte, Theorie und Praxis hautnah

Nicole Steck*

*Correspondence: Frau N. Steck, Neuhusstrasse 33, CH-8630 Rüti
Tel.: +41 55 240 5143, E-mail: nicole.steck@gmx.net
Betreuende Lehrperson: Herr Peter Waser, Kantonsschule Zürcher Oberland, Wetzikon
Betreuender Professor: Prof. Dr. Jay Siegel, Organisch-chemisches Institut, Universität Zürich UZH

Abstract: This contribution is a very short excerpt of an extensive matura thesis by Nicole Steck. The original work consists of a careful description of the life and achievements of William Henry Perkin, some background on dyes and color perception, and the work and impressions of a high school student working for the first time in a university laboratory. This excerpt concentrates on two easily repeated pairs of syntheses. The fluorescent compounds are related to optical brighteners. They demonstrate how modifications may be systematically used to change the fluorescence properties of a lead compound.

Keywords: Dyes · Fluorescence · High school chemistry · Optical brighteners

Einleitung

Im ersten Teil habe ich die Geschichte der Farbenindustrie näher behandelt, wobei ich mich vor allem auf Sir William Henry Perkin gestützt habe, da er der Erste war, der einen Farbstoff künstlich hergestellt hat und ihn auch in industriellen Mengen produziert hat. Im zweiten Teil erkläre ich die Theorie möglichst kurz und einfach, dass jeder an der Chemie Interessierte verstehen sollte, wovon ich spreche. Im dritten Teil geht es dann um die Ergebnisse meiner sechswöchigen Laborarbeit. Anschliessend sind alle meine Laborberichte und sonstigen Informationen zu einzelnen Vorgehensweisen der Laborarbeit im Anhang enthalten.

Im April 2008 fragte ich Prof. Dr. Jay Siegel (Organisch-chemisches Institut, Universität Zürich) an, ob er meine Maturarbeitspatenschaft übernehmen würde. Er hat mir geholfen, geeignete Literatur zu meinem Thema zu finden und hat mir einiges erklärt. Zusätzlich gestattete er mir während den ganzen Sommerferien im Labor seiner Gruppe Experimente durchzuführen. Während der Arbeit im Labor hat mich die Doktorandin Anna Butterfield betreut. Sie hat mit mir geduldig alle Experimente durchgeführt und mich – so weit es ging – alles selbst ausprobieren lassen. Zusätzlich hat sie mir einiges über die Chemie und auch das Chemiestudium erzählt und erklärt.

Besonders interessant fand ich die Laborarbeit, da ich mich in dieser Zeit ganz als Chemikerin fühlen durfte. Durch diese Arbeit bin ich zu der Einsicht gelangt, dass mir ein Chemiestudium

gefallen würde, und die Kollegen an der Universität haben mich in meinem Entscheidungsprozess bestärkt. Meist begannen wir mit der Laborarbeit morgens um 10 Uhr, legten das Tagesziel fest und gingen erst nach Hause, wenn alles erledigt war. Einige Male wurde es dadurch recht spät. Gleichzeitig hatten wir während der Arbeit oft einige Stunden, in denen wir nichts machen konnten, ausser warten. Es war jedoch sehr hilfreich, einmal zu sehen, wie es wirklich ist, als Chemiker zu arbeiten.

Geschichte der Farbchemie

Zur Zeit von Aristoteles (384–322 v. C.) glaubte man, dass Farben durch eine Mischung von Schwarz und Weiss hervorgerufen werden. Die Phönizier hatten damals schon den ersten natürlichen Farbstoff (Ancient Purple) entdeckt. Den Grundstein zur modernen Forschung der Farben aber legte Isaac Newton im Jahre 1704 mit seinem Prismenversuch, durch den er zeigen konnte, dass weisses (durchsichtiges) Licht aus einer Mischung von verschiedenen Farben besteht. Zur gleichen Zeit widerspricht Goethe Newton und behauptet, Farben seien nicht im Licht enthalten, sondern im Auge.

Die Farbstoffforschung hat einen ihrer Ursprünge im Jahre 1856, als William Henry Perkin den Farbstoff Mauvein (Abb. 1) zufällig entdeckt. Bis anhin war das Purpur-Färben von Kleidung und anderen Materialien eine extrem kostspielige Angelegenheit, da die Färbungen aus natürlichen Rohstoffen extrahiert werden mussten. Aus 10'000 Purpurschnecken konnten zum Beispiel nur gerade 1,5 Gramm des purpurnen Farbstoffs (Ancient Purple) gewonnen werden.

Mit seiner Entdeckung kam Perkin genau zur richtigen Zeit, denn das Exportwachstum der britischen Textilindustrie erfuhr enormen Zuwachs. Perkin hörte von einer angesehenen Farbfabrik in Schottland und schickte dem Eigentümer einige Stoffproben zu und Mitte Juni erhielt er die ermutigende Antwort, dass dies eine der wichtigsten Entwicklungen wäre, wenn sie die Produktionskosten verbilligen würde. Nur eine Fabrik in Manchester war in der Lage, einen Farbstoff dieses Farbtons zu produzieren, der jedoch weder licht- noch waschecht war. Im Dezember des Jahres 1857 wurden schliesslich in der Färberei von Thomas Keith die ersten Seidenstoffe mit Mauvein gefärbt. Diese Pionierarbeit hatte auch eine grosse Ausstrahlung auf die chemische Forschung. Stand man bis dahin der organischen Chemie sehr kritisch gegenüber (sie hatte nur wenig Verwertbares geleistet), so wurde durch Perkins Entdeckung des Mauveins die organische Chemie plötzlich als spannend

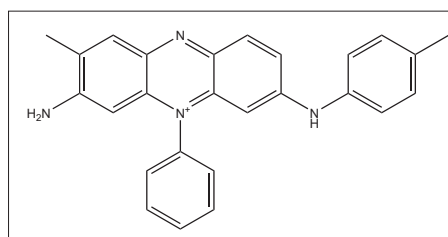


Abb. 1. Struktur des Mauvein A.

und nützlich angesehen. Kurz danach begannen junge Chemiker die Struktur von vielen Kohlenwasserstoffverbindungen zu entschlüsseln. So war Perkins Arbeit indirekt auch Auslöser von vielen Fortschritten für die Medizin, die Parfümindustrie und die Fotografie.

Fluoreszenz

Von einigen Farbstoffen wird Licht nicht nur selektiv absorbiert, sondern teilweise auch als Licht von gleicher oder häufiger grösserer Wellenlänge wieder emittiert. So zeigt z.B. der grüne Pflanzenfarbstoff Chlorophyll in alkoholischer Lösung eine rote Fluoreszenz. Dieser Effekt wird oft bei der Färbung von Badeprodukten verwendet.

Elektronen eines fluoreszierenden Moleküls werden durch Licht energetisch angeregt und gelangen so in ein höheres Energieniveau. Dieses ist jedoch nicht stabil und das Molekül fällt fast augenblicklich in den Ausgangszustand zurück. Das in diesem Moment emittierte Licht ist meist energieärmer als das aufgenommene Licht und hat deswegen eine grössere Wellenlänge.

Optische Aufheller

Optische Aufheller absorbieren Licht im unsichtbaren, ultravioletten Bereich und fluoreszieren im blauen Spektralbereich. Ein mit Aufhellern behandelter Gegenstand (z.B. Wäsche) erscheint somit weisser, als er ist. Eine andere Klasse von weissen Verbindungen wurde in Australien entwickelt, da dort der Hautkrebs ein grosses Problem war und ist. Im Sommer wird tendenziell eher hellere Kleidung getragen. Wird diese mit einer Verbindung imprägniert, welche ultraviolettes Licht absorbiert, so kann das Hautkrebsrisiko beim Tragen dieser Kleidung erheblich gesenkt werden.

Das Prinzip der optischen Aufheller (Fluoreszenz) wird auch in Leuchtstiften, Bildschirmen, Beleuchtungskörpern (Leuchtstofflampen und LEDs) und in Fluoreszenzmarkern in der medizinischen Diagnostik und der biochemischen Forschung eingesetzt.

Beispielsynthesen

Die folgenden Synthesen wurden unmodifiziert der Literatur entnommen.^[2] Die elektronenziehende Wirkung der Nitrogruppe unterdrückt die Fluoreszenz des Ausgangsmaterials fast vollständig, was am leichtesten zu beobachten ist, wenn man das Reaktionsgemisch in einer Dünnschichtchromatographie analysiert und unter der UV-Lampe betrachtet. Das fast mit der Lösungsmittelfront mitwandernde Edukt ($R_f = 0.93$, Abb. 2) fluoresziert deutlich, während das Produkt nur als dunkler Fleck sichtbar ist.

Reduziert man die Nitrogruppe zu einer Aminogruppe (mit Zinnchlorid^[2]), so beobachtet man wieder Fluoreszenz, da die Aminogruppe, im Unterschied zur Nitrogruppe, ein Elektronendonator ist.

Dass dies sowohl bei Naphthalin als auch bei Pyren so ist zeigt, dass diese Akzeptor- respektive Donor-Eigenschaften und ihre

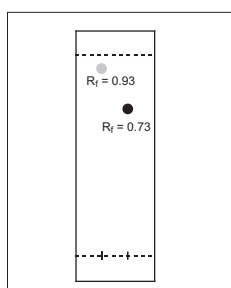


Abb. 2. SiO_2 -Dünnschichtchromatogramm des Reaktionsgemisches Naphthalen \rightarrow NO_2 -Naphthalen. Laufmittel 1:1 Hexan/Dichlormethan

Auswirkungen übertragbare Eigenschaften dieser sogenannten funktionellen Gruppen sind.

Silica-Gel Katalysator

Dieser Katalysator erlaubt es, Naphthalin und Pyren fast vollständig selektiv an Position 1 zu nitrieren. Dieser Katalysator ist hygroskopisch, bleibt jedoch längere Zeit aktiv, wenn er unter trockenem Stickstoff aufbewahrt wird. Pro 5 mMol zu nitrierenden Edukt werden 4 g Katalysator gebraucht.

Chemikalien

20 g Silica Gel, 40 ml H_2SO_4 (~70%v/v, 29 ml H_2SO_4 18M, 11 ml H_2O), trockener Stickstoff oder besser Argon als Schutzgas.

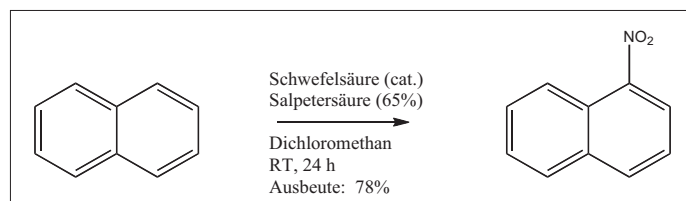
Material

150 ml Erlenmeyer, Trichter, Becherglas, Filternutsche und Saugflasche, Spatel, Magnetrührer, Trockenofen.

Vorgehen^[1]

Alle Operationen finden unter Schutzgas statt, um Luftfeuchtigkeit auszuschliessen. Das Silica Gel wird für etwa 10 Minuten in der Säure aufgeschlämmt, anschliessend filtriert und 5 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet. Nach weiterer Trocknung für mindestens 24 Stunden bei 130 °C ist der milchig-weiisse Katalysator bereit.

1-Nitro-naphthalin



Chemikalien

1,9227 g (15 mMol) Naphthalin, 12 g Katalysator, 1 ml (15 mMol) Salpetersäure, 75 ml Methylenchlorid (Lösungsmittel), 200 g Silica für Säulenchromatographie, Mischung von Methylenchlorid:Hexan 1:1 für Säulenchromatographie.

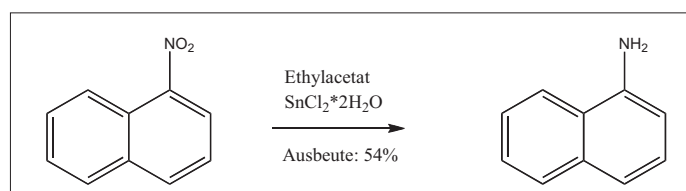
Material

150 ml Rundkolben, Magnetrührer, Pasteurpipetten, Filternutsche, Rotovap (wenn möglich), Chromatographiesäule, Dünnschichtzubehör für die Reaktionskontrolle.

Vorgehen^[1]

In einem Rundkolben werden 12 g Katalysator und eine Lösung von 15 mMol Naphthalin in 75 ml Methylenchlorid zugegeben. Die Lösung verfärbt sich dabei leicht grünlich. Unter Rühren werden nun 15 mMol Salpetersäure zugetropft und über Nacht bei Raumtemperatur weiter gerührt. Dann wird die Reaktionslösung durch Filtration vom Katalysator getrennt und eingedampft. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Silicagel mit einer 1:1-Mischung von Hexan und Methylenchlorid (R_f des Produkts ~0.71).

1-Aminonaphthalin



Chemikalien

1 g (5,78 mMol) 1-Nitronaphtalin, 4,384 g (23,12 mMol) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Argon als Schutzgas um die Reaktion vor Luftsauerstoff zu schützen, 50 ml Ethylacetat (Lösungsmittel), Silica für Säulenchromatographie, Mischung von Methylenchlorid:Hexan 1:2 für Säulenchromatographie.

Material

100 ml Rundkolben, Magnetrührer, Filternutsche, Rotovap (wenn möglich), Chromatographiesäule, Dünnschichtzubehör für die Reaktionskontrolle.

Vorgehen^[2]

Alle Operationen finden unter Schutzgas statt, um Sauerstoff auszuschliessen. 5,78 mMol 1-Nitro-naphtalin und 23,12 mMol $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden in einen Rundkolben eingewogen und unter Rühren 50 ml Acetylacetat zugegeben. Nach 12–24 Stunden wird mittels Dünnschichtchromatographie geprüft, ob alles Edukt in fluoreszierendes Produkt überführt worden ist. Falls nicht, wird weiter Zinnchlorid zugegeben und weiter gerührt. Die Reaktionslösung wird abfiltriert und eingedampft. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Silicagel mit einer 2:1-Mischung von Hexan und Methylenchlorid.

1-Nitropyren und 1-Aminopyren

Diese zwei Verbindungen werden vollständig analog zu den Naphtalinderivaten synthetisiert. Die Ausbeute für die Nitrierung

beträgt 80%, für die Reduktion 40%. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Silicagel zuerst mit einer 2:1-, dann mit einer 1:2-Mischung von Hexan und Methylenchlorid.

Danksagung

Zunächst einmal möchte ich meinem Chemielehrer aus Australien, Mr. Paul Hogan, danken, denn er war es, der mir Freude an der Chemie vermittelte.

Als Nächstes danke ich meinem Chemielehrer, Herrn Peter Waser, der mich die ganze Zeit begleitete, forderte und diese Maturitätsarbeit betreute.

Ich danke Prof. Dr. Jay Siegel dafür, dass er meine Maturarbeitspatenschaft übernahm.

Anna Butterfield betreute mich an der Universität und ich danke ihr dafür, dass sie geduldig mit mir alle Experimente durchführte. Auch allen anderen der Gruppe Siegel möchte ich herzlich danken, Karla Arias, Roman Maag, Dr. Eoin Quinlan und Davide Banderas.

Auch möchte ich meinen Eltern danken, die mich während der Arbeit unterstützten.

Nun möchte ich auch noch all meinen Freunden danken, die mir zur Seite standen. Sie haben mir immer wieder die Kraft gegeben weiterzumachen, obwohl sich viele andere immer wieder über die Dimension meiner Arbeit lustig gemacht haben.

Original Received: July 5, 2009

- [1] A. C. Smith, L. D. Narvaez, B. G. Akins, M. M. Langford, T. Gary, V. J. Geisler, F. A. Khan, *Syn. Commun.* **1999**, 29, 4187.
 [2] F. D. Bellamy, K. Ou, *Tet. Let.* **1984**, 25, 839.



AHA!-Frage von SimplyScience

Warum ist der Himmel blau?

Weil das Sonnenlicht beim Eintritt in die Erdatmosphäre mit den Luftteilchen wechselwirkt und dabei blaues Licht gestreut wird.

Wenn keine Wolken vorhanden sind, ist der Himmel am Tag blau und in der Nacht schwarz. Im Weltraum ist es aber immer schwarz. Was also macht den Himmel blau?

Eine Täuschung – Der Himmel an sich ist gar nicht blau. Oder zumindest nicht mehr, als der Inhalt einer leeren Flasche. Für den blauen Eindruck sind die Sonnenstrahlen und die Teilchen in der Luft verantwortlich.

Beim Eintritt der Sonnenstrahlen in unsere Atmosphäre wechselwirkt das Licht mit den Sauerstoff- und Stickstoff-Teilchen in der Luft und dadurch scheint der Himmel für uns blau.

Aber wie funktioniert das nun genau?

Licht und Energie – Um zu verstehen, wieso ein blauer Farbeindruck entsteht, muss man wissen, dass das Sonnenlicht – also weisses Licht – aus ganz vielen Farben zusammengesetzt ist. Das weisse Licht enthält also alle Farben des Farbspektrums. Wichtig ist auch, dass jede Farbe des Spektrums eine bestimmte Energie hat. Violette und blaues Licht sind beispielsweise energiereicher als grünes und rotes.



Die Abendsonne erscheint meistens gelb-rot. (Bild: Shutterstock)

Streuung – Trifft nun das Sonnenlicht auf die Teilchen in der Atmosphäre, so wird es gestreut. Dies bedeutet, dass das Licht in alle Himmelsrichtungen verteilt wird. Streuung ist also auch der Grund, wieso es im Schatten nicht einfach dunkel ist, sondern nur etwas weniger hell.

Die Streuung an den Teilchen ist umso stärker, je grösser die Energie der Strahlen ist, d.h. dass blaues Licht stärker gestreut wird als rotes. Das Ergebnis: Das blaue Licht überstrahlt alle anderen Farben und wir sehen den Himmel in blau!

Weitere AHA! und Storys zum Thema Farben gibt's auf SimplyScience.ch.

SimplyScience die Website für Naturwissenschaften und Technik

Auf SimplyScience gibt es alles rund um Naturwissenschaften und Technik. Geheimnisse des Alltags und wissenschaftliche Phänomene werden hier auf spannende Weise erklärt. Ob interessante Storys, faszinierende Kolumnen, coole Quiz mit tollen Preisen oder ausführliche Hintergrundinformationen in spannenden Dossiers. Auf SimplyScience ist man immer auf dem Laufenden. Neben vielen Inputs für den Schulunterricht gibt es auch ausführliche Informationen zu naturwissenschaftlichen oder technischen Berufen oder Studienrichtungen. Ausserdem erzählen dir Fachkräfte und Studierende aus ihrem spannenden Alltag. Weitere Informationen: www.simplyscience.ch