

## 2.13 Organische Farbstoffe und Pigmente

### Lichtabsorption in Abhängigkeit von Molekülstrukturen

#### Der Unterschied von Pigment und Farbstoff

##### Pigmente

sind unlösliche färbige Stoffe (anorganisch oder organisch), die in einem Medium (Lackharz, Kunststoff) fein verteilt sind. Weißpigmente streuen das Licht nur, Schwarzpigmente absorbieren über das gesamte, Buntpigmente absorbieren nur Teile des sichtbaren Spektrums.

##### Farbstoffe

sind lösliche (meist wasserlösliche) organische Verbindungen. Bei der Textilfärbung müssen sie „aufziehen“, dh. von den Fasern adsorbiert werden. Im Falle der Lebensmittelfärbung müssen sie gesundheitlich unbedenklich sein. Ihr Zusatz wird durch **E-Nummern** auf der Verpackung angegeben.

#### Grundlagen der Lichtabsorption

Die Absorption bestimmter elektromagnetischer Quanten durch Atome ist bereits aus dem Kapitel über den Atombau bekannt. Ähnlich funktioniert die Absorption durch Moleküle. Auch hier werden Elektronen angeregt. Allerdings geschieht die Anregung nicht nur durch genau definierte einzelne Quanten, sondern es werden Quanten über einen weiteren Energiebereich (und daher Wellenlängenbereich) absorbiert (meist UV, aber auch sichtbares Licht).

Das hat seinen Grund in der Ausdehnung der Moleküle. Sie sind in der Lage zu schwingen. Deformationsschwingungen des Bindungswinkels und Schwingungen der Bindungslänge (verschiedene Schwingungszustände) sind durch verschiedene Energieniveaus getrennt. Die Anregung der Schwingungen erfolgt durch IR-Quanten, also viel energieärmeren als den zur Elektronenanregung nötigen.

Zusätzlich rotieren Moleküle auch. Die Rotationen werden durch Mikrowellen, also noch energieärmeren Quanten angeregt.

Dies hat zur Folge, dass Elektronenanregung mit allen Wellen eines bestimmten Wellenlängenbereiches (Absorptionsbande) möglich wird. (Abb. 089-1)

#### Molekülstrukturen, die Farbigekeit ermöglichen

Bei Farbstoffen muss die Absorptionsbande oder ein Teil davon im Bereich des sichtbaren Lichtes liegen. Dazu benötigt man leicht anregbare Elektronen. Solche sind in nicht bindenden Elektronenpaaren (n-Elektronen) und in Doppelbindungen ( $\pi$ -Elektronen) zu finden. Gruppen mit solchen Elektronen nennt man Chromophore (griech. Farbträger).

Auch Chromophore sind nicht mit sichtbarem Licht anregbar, sondern mit längerwelligem (energieärmeren) UV-Licht. Auch mehrere Chromophore in einem Molekül ändern daran nichts. Erst wenn die Chromophore ein gemeinsames konjugiertes System bilden (konjugierte Doppelbindungen und Aromaten), ist eine Anregung mit Quanten des sichtbaren Lichtes möglich.

Farbstoffe enthalten also immer konjugierte Chromophore. Der Einfluss der Konjugation ist beim Indikatorfarbstoff Phenolphthalein zu beobachten. Die nicht konjugierte saure Form ist farblos, die konjugierte basische ist färbig.

Meist sind in Farbstoffen noch Gruppen enthalten, die man Auxochrome (griech. Hilfsfärber) nennt. Es sind Gruppen mit nichtbindenden Elektronenpaaren, die ihr Elektronenpaar dem konjugierten System zu Verfügung stellen, also Elektronendonatoren.

In Abb. 089-2 ist dies gut sichtbar. Benzen ist als Chromophor noch farblos (Absorption im UV). Die Einführung einer Nitrogruppe, die mit dem Aromaten konjugiert ist, verschiebt die Absorption an den Rand des sichtbaren Bereiches (Absorption im langwelligeren UV und kurzwelligen blau, daher schwach gelblich). Die Aminogruppe in p-Stellung wirkt als Auxochrom und verschiebt die Absorption in den blauen Bereich. p-Nitroanilin ist daher tiefgelb (gelb als Komplementärfarbe zum absorbierten Blauanteil).

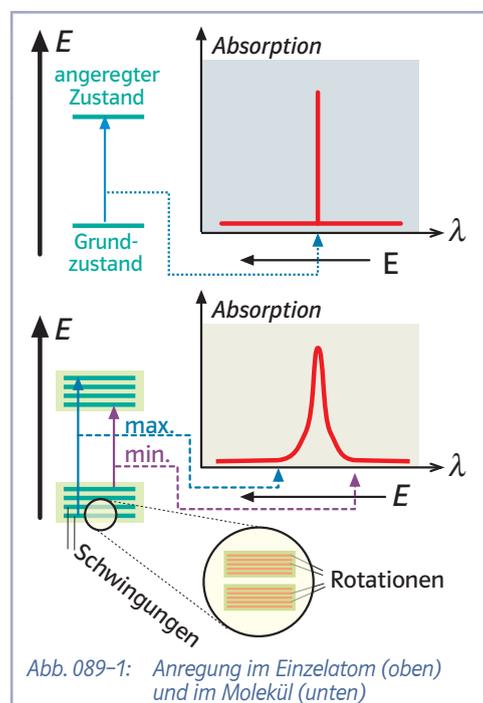


Abb. 089-1: Anregung im Einzelatom (oben) und im Molekül (unten)

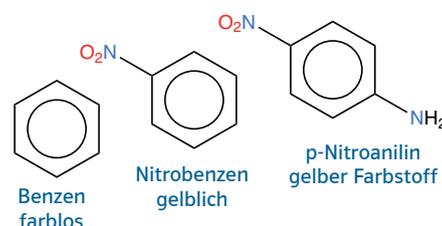


Abb. 089-2: Der Einfluss von chromophoren bzw. auxochromen Gruppen auf die Färbigkeit organ. Moleküle

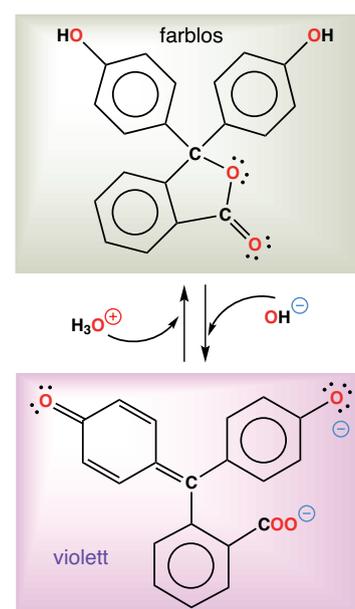


Abb. 089-3: Der Einfluss der Resonanz auf die Färbigkeit organ. Moleküle am Beispiel des Phenolphthaleins

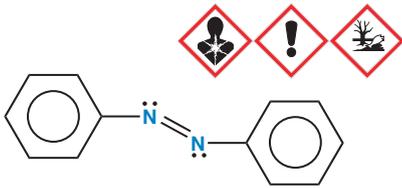


Abb. 090-1: Strukturformel des Azobenzens, dem Grundkörper der Azofarbstoffe

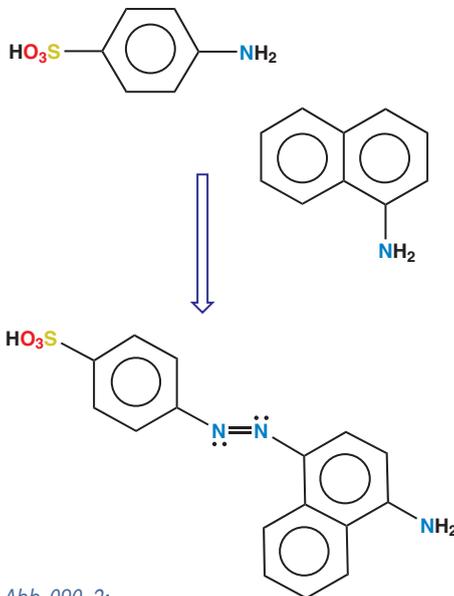


Abb. 090-2: Die Reaktion beim Nachweis von Nitrit

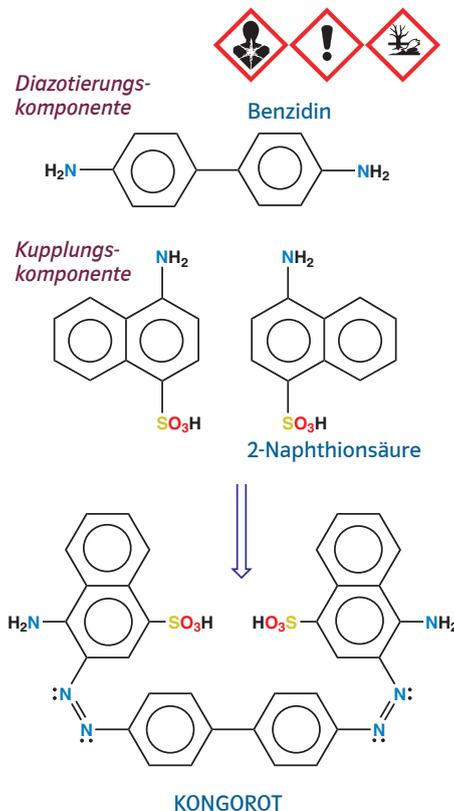


Abb. 090-3: Die Herstellung von Kongorot

## Wichtige Gruppen von Farbstoffen

Man kennt heute Zehntausende von Farbstoffen, etwa 7000 davon werden technisch genutzt. Mengenmäßig bedeutend sind etwa 500 Farbstoffe. Die meisten von ihnen gehören einer der im Folgenden besprochenen Farbstoffklassen an.

### Azofarbstoffe

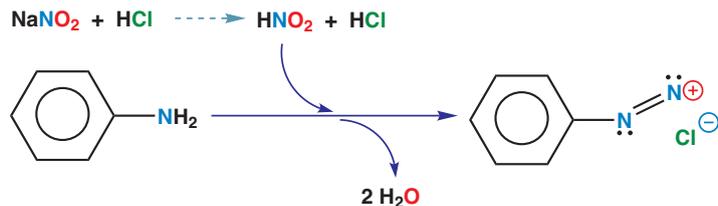
Die wichtigste Farbstoffgruppe sind die Azofarbstoffe. Es gibt mehr Azofarbstoffe als Farbstoffe aller anderen Typen zusammen. Etwa 70 % der Farbstoffproduktion entfällt auf diese Gruppe.

Das Chromophor der Azofarbstoffe ist die Azogruppe, konjugiert mit 2 aromatischen Ringen (Abb. 090.1). Weitere Chromophore und Auxochrome an den Ringen führen zu einer großen Zahl möglicher Variationen. Diese Gruppen sorgen auch für mögliche Stellen für Wasserstoffbrücken und damit für Haftungsfähigkeit an der Faser.

### Herstellung der Azofarbstoffe

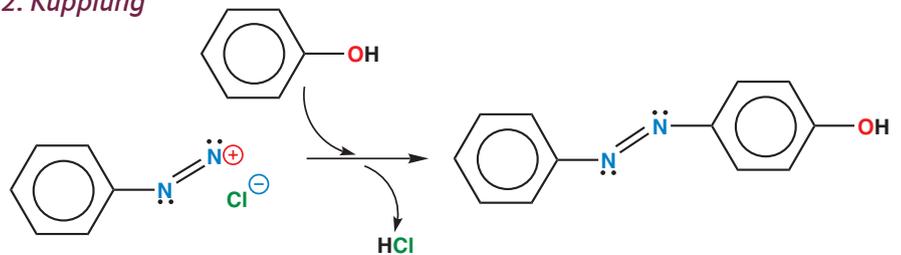
Die Herstellung der Azofarbstoffe erfolgt in 2 Schritten. Im ersten Schritt wird durch Kondensation zwischen einem aromatischen Amin und Salpetriger Säure ein Diazoniumsalz hergestellt. Dieser Reaktionsschritt heißt Diazotierung. In der Praxis erzeugt man die nur wenig stabile Salpetrige Säure aus Nitrit und Salzsäure. Die Reaktion verläuft über mehrere Schritte.

#### 1. Diazotierung



Das entstehende Diazoniumsalz ist eine instabile Verbindung mit starker Tendenz, Stickstoff abzuspalten. Die Diazoniumsalzlösung wird daher stark gekühlt und sofort in der Azokupplung weiterverarbeitet. Dabei reagiert das Diazoniumsalz in einer elektrophilen Substitution mit einem Aromaten. Meist verwendet man Phenole oder aromatische Amine.

#### 2. Kupplung



Da sowohl als Ausgangsstoffe für die Diazotierung als auch als Kupplungskomponenten verschiedene substituierte Aromaten, auch mehrkernige Aromaten mit verschiedenen chromophoren und auxochromen Gruppen eingesetzt werden können, ist die Zahl der zugängigen Azofarbstoffe riesengroß. Einige Beispiele sind in der Bildspalte angeführt.

Die starke Färbewirkung der Azofarbstoffe erlaubt auch einen äußerst empfindlichen Nachweis für Nitrit (Abb. 090-3). Die Lösung, in der Nitritspuren vermutet werden, wird dabei nacheinander mit einer essigsäuren Lösung von Sulfanilsäure (p-Aminobenzensulfonsäure) und 1-Naphthylamin versetzt. Ein intensiv roter Azofarbstoff entsteht, der bereits Spuren von Nitrit deutlich nachweist.



### Schüler-Experiment 2.5

#### Nachweis von Nitrit



## Carbonylfarbstoffe

Die chromophore Gruppe der Carbonylfarbstoffe besteht aus 2 Carbonylgruppen, die über eine Doppelbindung (eventuell aus einem Aromaten) miteinander konjugiert sind. Dazu kommt eine auxochrome Gruppe. Die wichtigsten Vertreter dieser Farbstoffgruppe sind die **Indigofarbstoffe** und die **Chinonfarbstoffe** (zB Anthrachinonfarbstoffe). (Abb. 091-1)

Carbonylfarbstoffe zeichnen sich durch hohe Licht- und Waschbarkeit aus und sind wichtige Textilfarbstoffe. Auch die schon seit Jahrhunderten bekannten Naturfarbstoffe Indigo und Purpur gehören zu dieser Gruppe. Heute werden auch diese natürlich vorkommenden Farbstoffe vollsynthetisch hergestellt.

## Triphenylmethanfarbstoffe

Der Grundbaustein der Triphenylmethanfarbstoffe ist das **Triphenylmethyl-Kation**. Dieses wird durch Auxochrome stabilisiert; es entstehen voll konjugierte mesomere Grenzstrukturen. Die Farbstoffe werden durch Alkylierungen aktivierter Aromaten mit Chloroform oder Tetrachlormethan hergestellt. Manchmal sind auch aromatische Säureanhydride reaktionsfähig genug, um elektrophil mit aktivierten Aromaten zu reagieren, wie die Synthese von Phenolphthalein zeigt. (Abb. 091-2)

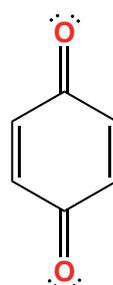
Die Farbstoffe dieser Gruppe sind nicht sehr lichtecht, spielen also nur eine geringe Rolle in der Textilfärbung. Sie werden zur Kunststofffärbung verwendet. Einige zeigen eine pH-abhängige Konjugation, sind also Säure-Base-Indikatoren. Phenolphthalein wurde schon erwähnt. Solche Farbstoffe werden in der farblosen Form im Papier eingebaut. In Kontakt mit basisch imprägniertem Papier entsteht der Farbstoff. So werden druckempfindliche Durchschreibepapiere hergestellt. Fluorescein zeigt eine sehr starke Fluoreszenz (Anregung durch UV-Licht und Emission von sichtbarem Licht) und ist damit noch in extremer Verdünnung nachweisbar.

## Porphin- und Phthalocyaninfarbstoffe

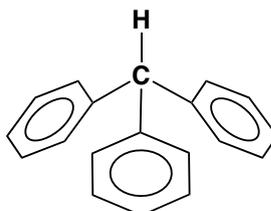
Die Grundstruktur dieser Farbstoffgruppe ist das Porphin, ein Heterocyclus, der auch im Häm, dem roten Blutfarbstoff, vorkommt. Dort ist der Farbstoff mit Eisen(II) komplexiert. Auch das Chlorophyll enthält eine ähnliche Grundstruktur – einen einfach hydrierten Porphinring, der mit einem Magnesium-Ion einen Komplex bildet.

Die Phthalocyanine zeigen einen ähnlichen Aufbau. Nur 4 C-H-Brücken des Porphins sind durch Stickstoff ersetzt.

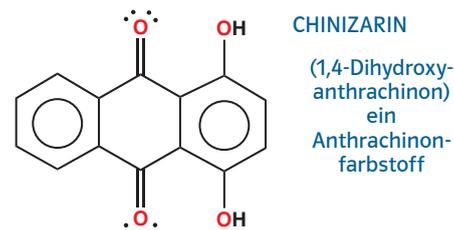
Sie werden aus Phthalsäureanhydrid und Harnstoff synthetisiert. Phthalocyanine werden als Metallkomplexe eingesetzt. Sie sind meist als Pigmente von höchster Licht-, Wasch- und Temperaturbeständigkeit in Verwendung. Durch die Temperaturbeständigkeit eignen sie sich hervorragend zum Massefärben von Kunststoffen, als Lackpigmente und Pigmente für den Textildruck. Aber auch in der Textilfärbung spielen durch Sulfonsäuregruppen lösliche Phthalocyanin-Metallkomplexe eine große Rolle. (Abb. 091-3)



Chinon

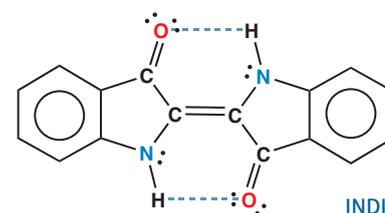


Triphenylmethan



CHINIZARIN

(1,4-Dihydroxyanthrachinon) ein Anthrachinonfarbstoff



INDIGO

Abb. 091-1: Strukturformel zweier Carbonylfarbstoffe

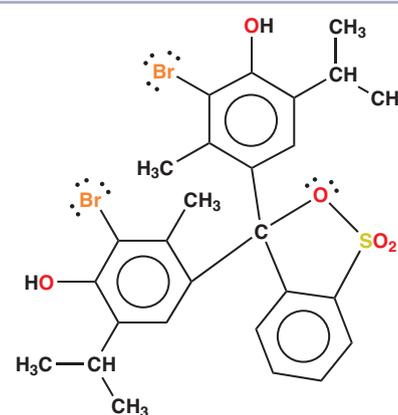
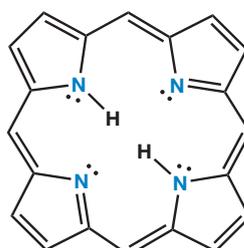


Abb. 091-2: Strukturformel von Bromthymolblau, einem Triphenylmethanfarbstoff, der als Indikator Verwendung findet.



Porphin

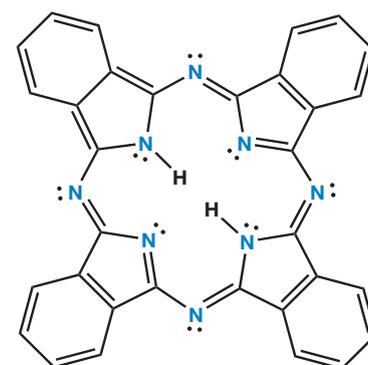


Abb. 091-3: Strukturformel des Phthalocyanins



### Schüler-Experiment 2.6

Herstellung von Phenolphthalein



### Schüler-Experiment 2.6

Herstellung von Fluorescein



### Übung 91.1



1. Entscheide in den Farbstoffformeln in den Bildspalten jeweils, welche Gruppen chromophor und welche auxochrom wirken!

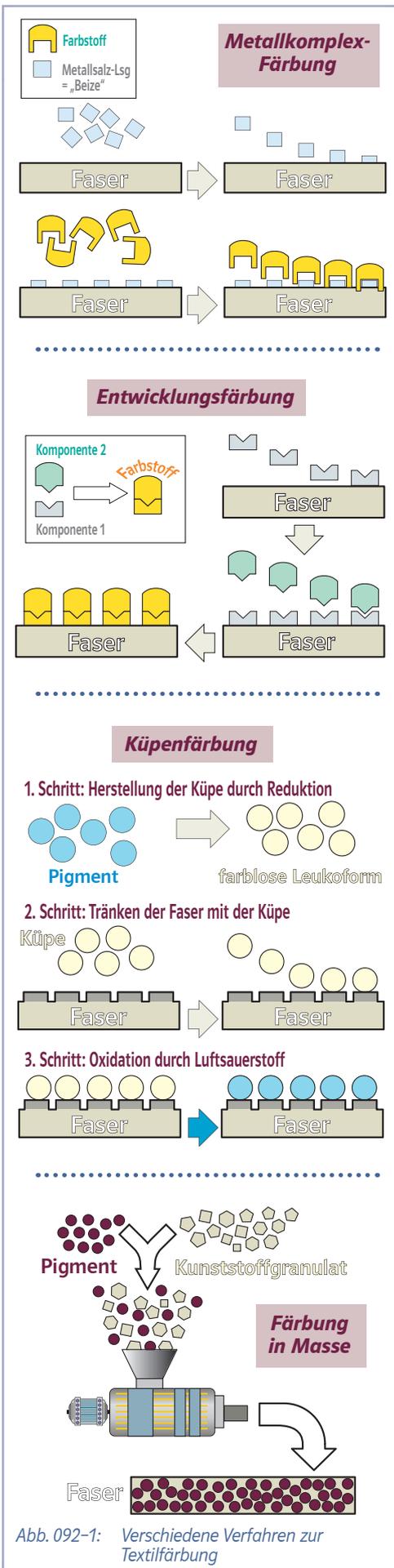


Abb. 092-1: Verschiedene Verfahren zur Textilfärbung

## Textilfärbung

Zum dauerhaften Färben von Textilfasern muss ein Farbstoff einige wichtige Bedingungen erfüllen. Die Haftung auf der Faser muss den Waschprozess überdauern (**waschecht**), der Farbstoff muss gegen die Bleichmittel der stabil sein (Peroxid waschecht), er darf von Schweiß nicht angegriffen werden (**schweißecht**). Der Farbstoff soll von pH-Schwankungen in bestimmten Bereichen nicht verändert werden (**alkali- und säureecht**), um die Einwirkung von basischen Waschmitteln oder sauren Getränken auszuhalten. Die **Lichtechtheit** gibt die Stabilität gegen die Einwirkung von Sonnenlicht, vor allem gegen dessen UV-Anteil, an.

Für den Färbeprozess kommt noch eine weitere Forderung dazu. Der Farbstoff soll gleichmäßig und möglichst vollständig aus der Lösung auf der Faser aufziehen. So wird der Farbstoff vollständig ausgenutzt und man vermeidet Abwässer, die mit Farbstoff belastet sind. Dies gelingt nicht immer vollständig, daher wurden für Färbereiabwässer moderne Reinigungsmethoden (zB Umkehrosmose) entwickelt.

Um all die Forderungen zu erfüllen, existieren verschiedene Methoden des Färbeprozesses. Eine kleine Auswahl davon soll hier vorgestellt werden.

### Direktfärbung

Direktfärbung ist eine Färbemethode für Cellulosegewebe. Der wasserlösliche Farbstoff lagert sich in die Hohlräume der Faserbündel der Cellulose ein und aggregiert dort, wobei er nicht mehr auswaschbar ist.

### Ionenaustauschfärbung

Dies ist eine Färbemethode für Polyamid- und Proteinfasern. Die Farbstoffe sind wasserlöslich und enthalten ionische Gruppen wie Sulfonsäure- oder Carboxylgruppen. Diese binden an die Ammoniumgruppen der Eiweißfaser.

### Metallkomplexfärbung (früher: Beizenfärbung)

Geeignet für Gewebe, die Metall-Ionen komplexieren. Dies sind zB die OH-Gruppen der Cellulose oder die  $\text{NH}_2$ -Gruppen der Eiweißfasern. Das Gewebe wird mit der Metallsalzlösung (meist  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Chromsalze) getränkt (gebeizt), die Metallsalze binden koordinativ an der Faser. Die freien Valenzen der Metall-Ionen werden dann zur Ausbildung eines Metall-Farbstoffkomplexes genutzt. Der Farbstoff muss natürlich zur Komplexbildung befähigt sein, was bei vielen Azofarbstoffen der Fall ist.

### Entwicklungsfärbung

Hier wird ein Azofarbstoff direkt auf der Faser entwickelt. Die Faser wird mit einer Kupplungskomponente getränkt, die durch Nebervalenzen auf der Faser haftet. Danach wird in einem Bad eines Diazoniumsalzes gekuppelt. Es entsteht ein wasserunlöslicher Azofarbstoff, also eigentlich ein Pigment, das nun durch die Unlöslichkeit nicht mehr abgewaschen werden kann.

### Küpenfärbung

Auch die Küpenfärbung ist eine Methode, wasserunlösliche organische Pigmente aufzuziehen. Das Farbpigment – meist aus der Gruppe der Indigo- oder Anthrachinonfarbstoffe – wird in wässriger Suspension mit dem Reduktionsmittel Natriumdithionit reduziert (Verküpfung). Die reduzierte Form ist wasserlöslich und meist nicht färbig. Sie zieht auf der Faser auf wie ein Farbstoff. Das in der Küpe gefärbte Gewebe wird nun dem Luftsauerstoff ausgesetzt, der den Farbstoff wieder zum unlöslichen Pigment oxidiert. Nach dieser Methode funktioniert auch das Färben von Bluejeans mit Indigo.

### Färbung in Masse

wird für schwer färbbare Kunstfasern angewandt. Hier haben die temperaturbeständigen **Phthalocyanin-Metallkomplexe** ihr wichtigstes Aufgabengebiet.

### Reaktivfärbung

Ist eine moderne Färbemethode, bei der der Farbstoff durch Knüpfen einer echten Atombindung an der Faser fixiert wird. Dies ergibt besonders waschechte Färbungen. Reaktivfarbstoffe enthalten daher zusätzlich zur farbtragenden Gruppe eine reaktive Gruppe, die zB durch eine  $\text{S}_\text{N}$ -Reaktion mit nucleophilen Gruppen der Faser wie OH-Gruppen bei Cellulose oder Amino-Gruppen bei Polyamid- und Polypeptidfasern reagiert.

## SELBSTTEST

Wenn Du den Stoff des letzten Kapitels gut durchgearbeitet hast, kannst Du folgende Fragen sicher schnell beantworten:

- Warum entstehen bei der Aufnahme von Molekülspektren keine Linien (wie bei den Atomspektren) sondern breite Banden?
  - Weil durch die vielen Bewegungsmöglichkeiten des Moleküls viele verschiedene Energieniveaus zustande kommen.
  - Weil für jedes Atom des Moleküls eine einzelne Linie entsteht und alle zusammen eine Bande ergeben.
  - Weil Moleküle Energie in Form von Vibrations- und Rotationsenergie speichern können, wodurch der Abstand zwischen dem Grund- und angeregten Zustand etwas variabler wird.
- Chromophore Gruppen sind solche, die
  - $\pi$ -Elektronen enthalten.
  - $\sigma$ -Elektronen enthalten.
  - n-Elektronen enthalten.
  - ein konjugiertes System aus Doppelbindungen enthalten.
- Welche Eigenschaften haben Auxochrome?
  - Sie haben mindestens ein nicht bindendes Elektronenpaar.
  - Sie üben einen -M-Effekt auf das konjugierte System aus.
  - Sie üben einen +M-Effekt auf das konjugierte System aus.
  - Sie sind Elektronenpaardonatoren.
- Die Bathochromverschiebung ist die Verschiebung des Absorptionsmaximums in Richtung
  - des kürzerwelligen Bereichs.
  - des längerwelligen Bereichs.
  - des UV-Bereichs.
  - des IR-Bereichs.
- In welchen natürlich vorkommenden Substanzen kommt der Grundkörper der Porphinfarbstoffe noch vor?
  - Carotin
  - Chlorophyll
  - Häm
  - Isopren
- Zu welcher Farbstoffgruppe gehören die bekannten Naturfarbstoffe Indigo und Purpur?
  - Triphenylmethanfarbstoffe
  - Carbonylfarbstoffe
  - Porphin- und Phthalocyaninfarbstoffe
  - Azofarbstoffe
- Was versteht man unter der „Leukoform“ eines Pigments?
  - Die oxidierte, farblose Form des Pigments.
  - Die reduzierte, farblose Form des Pigments.
  - Die oxidierte, färbige Form des Pigments.
  - Die reduzierte, färbige Form des Pigments.

Lösungen: 1: a, c – 2: d – 3: c, d – 4: b, d – 5: b, c – 6: b – 7: b

## GLOSSAR

**Auxochrom:** Gruppen mit +M-Effekt, die ein Elektronenpaar zum konjugierten System beitragen und die Absorption in den längerwelligen Bereich verschieben (Bathochromverschiebung).

**Azofarbstoffe:** Wichtigste Farbstoffgruppe aus Aromaten, die durch eine Azogruppe (2 Stickstoffatome mit Doppelbindung) verbunden und konjugiert sind.

**Carbonylfarbstoffe:** Farbstoffgruppe mit einem Chromophor aus konjugierten Carbonylgruppen.

**Chromophor (Farbträger):** Gruppen mit einem ausgedehnten konjugierten  $\pi$ -Elektronensystem, die die Farbigekeit verursachen.

**Farbdruck:** Druck mit den Komplementärfarben (Gelb, Magenta, Cyan) der Grundfarben (Rot, Grün und Blau)

**Farbstoffe:** Färbige Verbindungen, die in einem Lösungsmittel gelöst werden können

**Pigmente:** Unlösliche färbige Stoffe

**Porphin- und Phthalocyaninfarbstoffe:** Farbstoffgruppe, deren Chromophor ein Porphin- oder Phthalocyaninsystem ist.

**Triphenylmethanfarbstoffe:** Farbstoffgruppe mit einem Chromophor aus Triphenylmethan, in dem durch ein Auxochrom die Aromaten miteinander konjugiert sind.

## THEMENBEREICHE

### – vernetzte Inhalte und Begriffe

Die Inhalte und Schlagworte folgender Themen können als Grundlage zur Beantwortung von Prüfungsfragen und Referaten aus der Chemie herangezogen werden.

### 4 Farbstoffe – Lichtabsorption in organischen Molekülen

Absorption von Licht, konjugierte  $\pi$ -Elektronensysteme, Chromophor, Auxochrom, Bathochromverschiebung. Beispiele für Chromophore – Farbstoffgruppen.

### 5 Farbstoffe und Färben – Textilfärbung

Synthetische Farbstoffe und ihre chemische Einteilung - Triphenylmethanfarbstoffe, Chinon - Küpenfarbstoffe (Indanthren) und Azofarbstoffe, jeweils Vertreter und ihre Verwendung. Methoden zur Textilfärbung.

### 6 Azofarbstoffe – die wichtigste Farbstoffgruppe

Herstellung der wichtigen Farbstoffgruppe Azofarbstoffe - Diazotierung, Azokupplung.