minærva

SKRIPT

CL 8 Chemie in Wissenschaft, Forschung und Anwendung

Erklärskript

Die Aufgaben 368–397 zu diesem Skript stehen im Aufgabenskript, die Lösungen im Lösungsskript. Verweise auf Aufgaben sind Links.

Chemie – Leistungsfach Kursstufe

Pirmin Gohn

Nutzungshinweis: Dieses Skript darf nur im Rahmen des Unterrichts verwendet werden; insbesondere ist die eigenständige Weitergabe untersagt.

Skriptreihe CL · Chemie-Leistungsfach

CL0 Grundlagen | CL1 Energetik | CL2 Gleichgewicht | CL3 Säure-Base | CL4 Naturstoffe | CL5 Aromaten | CL6 Kunststoffe | CL7 Elektrochemie | CL8 Forschung | CL-K Kompakt

Lernen mit minærva

Dieses Skript ist ein Teil von minærva. Alles gehört zusammen: Jedes Thema führt von der Erklärung zum Üben, zum Ausprobieren und ins große Bild.

minaerva.de

Skripte Verstehen
Der Stoff zum Nachlesen: Erklärungen, Herleitungen, Beispiele und typische Fehler.
minaerva.de

noctua Üben
Fragen zu jedem Abschnitt, mit sofortiger Rückmeldung.
noctua.minaerva.de

fabrica Ausprobieren
Versuche und Anschauungen zum Selbermessen und Anfassen, ohne Konto, auch auf dem iPad.
fabrica.minaerva.de

tela Vernetzen
Das Wissensnetz: worauf ein Thema aufbaut und wohin es führt.
tela.minaerva.de

So greifen die Skripte ineinander

Erklärskripte	Chemie-Leistungsfach: CL0 mit den Grundlagen aus der Mittelstufe und acht Themenskripte CL1–CL8 nach den Themenbereichen des Bildungsplans, mit dem Stoff, aber ohne Aufgaben. Unter jeder Abschnittsüberschrift steht, zu welcher Teilkompetenz des Bildungsplans er gehört.
Aufgabenskript	Ein gemeinsames Aufgabenskript für alle Themen. Die Erklärskripte verweisen darauf; jede Aufgaben-, Abbildungs- und Tabellennummer gibt es in der Reihe nur einmal.
Lösungsskript	Die Lösungen zu allen Aufgaben, mit denselben Nummern.
Kompakt	CL-K: alle Formeln, Reaktionen und wichtigen Abbildungen auf wenigen Seiten, zum schnellen Wiederholen.

Am Ende vieler Abschnitte stehen Links zur passenden Übung, zum Versuch und ins Wissensnetz. In der PDF-Datei lassen sie sich direkt antippen.

Inhaltsverzeichnis

Worum es geht 4
1 Das Orbitalmodell des Atoms 5
1.1 Vom Bohr-Modell zur Quantenmechanik 5
1.2 Orbitale: Aufenthaltsräume der Elektronen 5
1.3 Formen und Energien: s-, p- und d-Orbitale 6
1.4 Die Besetzung der Orbitale 6
1.5 Ionisierungsenergien als Beleg 7
2 Chemische Bindung im Orbitalmodell 9
2.1 Überlappung von Orbitalen 9
2.2 Das Problem mit dem Kohlenstoff 9
2.3 Freie Elektronenpaare: Ammoniak und Wasser 10
2.4 Doppel- und Dreifachbindungen 10
2.5 Modell und Wirklichkeit 11
3 Delokalisierte Elektronen 12
3.1 Konjugierte Doppelbindungen 12
3.2 Benzol im Orbitalmodell 12
3.3 Die Mesomerieenergie 13
3.4 Graphit und Graphen 13
4 Die Nanodimension 14
4.1 Wie klein ist „nano“? 14
4.2 Oberfläche und Volumen 14
4.3 Neue Eigenschaften: Farbe und Quantenpunkte 15
4.4 Kohlenstoff in der Nanowelt 16
5 Oberflächen und Lotos-Effekt 18
5.1 Benetzung und Kontaktwinkel 18
5.2 Superhydrophobie durch Rauigkeit 18
5.3 Der Lotos-Effekt 18
5.4 Technische Nachbildung und Grenzen 19
6 Nanomaterialien: Chancen und Risiken 20
6.1 Anwendungen 20
6.2 Chancen 20
6.3 Risiken 20
6.4 Regeln und Vorsorge 21
6.5 Chancen und Risiken bewerten 21
7 Licht und Farbe 22
7.1 Licht, Spektrum und Komplementärfarbe 22
7.2 Absorption auf der Teilchenebene 22
7.3 Konjugierte Systeme und das Elektronengasmodell 23
7.4 Chromophore, Auxochrome und Antiauxochrome 24
7.5 Lambert-Beer und Fotometrie 24
8 Farbstoffklassen 26
8.1 Azofarbstoffe 26
8.2 Triphenylmethanfarbstoffe 27
8.3 Indigo und die Küpenfärberei 28
8.4 Carotinoide und andere Naturfarbstoffe 28
9 Farbstoffe in Forschung und Entwicklung 29
9.1 Wissenschaftsgeschichte: von der Pflanze zur Teerfarbe 29
9.2 Farbstoffe heute: Anwendungen und Probleme 29
9.3 Forschung für die Zukunft 30

Worum es geht

Ein Blatt der Lotuspflanze bleibt sauber, obwohl die Pflanze im Schlamm wächst: Wasser perlt in Kugeln ab und nimmt den Schmutz mit. Eine Sonnencreme schützt vor UV-Strahlung und ist trotzdem durchsichtig. Ein Glas mit Gold sieht nicht golden aus, sondern rubinrot. Eine Jeans ist blau, weil ihr Farbstoff vor dem Färben gelb und wasserlöslich gemacht und auf der Faser wieder blau und unlöslich wird. Hinter all dem stecken Elektronen: wie sie in Atomen und Molekülen verteilt sind, wie sie Licht aufnehmen und wie sich ihr Verhalten ändert, wenn ein Stoff nur noch wenige Nanometer groß ist.

Dieses Skript erweitert dein Bild vom Atombau und von der chemischen Bindung zum **Orbitalmodell**, dem Modell, mit dem Chemiker an der Universität arbeiten. Mit ihm lassen sich die Struktur von Ethen, Ethin und Benzol und die Farbigkeit von Farbstoffen verstehen. Dann geht es in die **Nanowelt**: Was ist an Teilchen von wenigen Nanometern anders, wie funktioniert der Lotos-Effekt, wo setzt man Nanomaterialien ein, und wie sind ihre Chancen und Risiken zu bewerten? Am Ende steht eine Stoffgruppe, an der sich die Geschichte der chemischen Industrie und aktuelle Forschung gleichermaßen zeigen lassen: die **Farbstoffe**, von Mauvein und Indigo über Azofarbstoffe bis zur Farbstoffsolarzelle.

> **Chemie in Wissenschaft, Forschung und Anwendung im Lehrplan.** Bildungsplan Chemie (Fassung 2022), Leistungsfach: 3.4.8 (1)–(4). Die Marken unter den Überschriften sagen genau, welcher Abschnitt zu welcher Teilkompetenz gehört.

Lehrplan-Marken. Unter jeder Abschnittsüberschrift steht, zu welcher Teilkompetenz des Bildungsplans Chemie (Baden-Württemberg, Fassung 2022, Leistungsfach, Abschnitt 3.4) der Abschnitt gehört, z. B. `BP 3.4.3 (5)`. In Chemie gibt es 2027 keine Schwerpunktthemen: Schriftlich geprüft wird der ganze Plan (Marke `Abi 2027`), nur Themenbereich 3.4.8 kommt allein in der mündlichen Prüfung dran (Marke `2027 nur mündlich`). Hilfsmittel im Abitur sind die Formelsammlung des IQB und der Taschenrechner. Ihr Anhang enthält ein Periodensystem, Tabellen mit pK_S-Werten, Indikatoren und Standardpotenzialen; Bildungsenthalpien und Standardentropien stehen nicht darin – diese Daten liefert die Aufgabe.

Die Aufgaben zu diesem Skript stehen im Aufgabenskript der Reihe, die Lösungen im Lösungsskript. Weil Themenbereich 3.4.8 nur mündlich geprüft wird, enthält es statt Aufgaben im Stil der schriftlichen Prüfung zwei Aufgaben im Stil der **mündlichen** Prüfung mit Präsentationsauftrag und Fragen für das Prüfungsgespräch. Jedes Kapitel endet mit einem Kasten der Fachbegriffe und einem Verweis auf passende Übungen in **noctua**.

1 Das Orbitalmodell des Atoms

BP 3.4.8 (1) 2027 nur mündlich

In der Mittelstufe hast du das Atom mit dem Kern-Hülle-Modell und dem Schalenmodell beschrieben: Elektronen sitzen in Schalen K, L, M …, die äußeren Elektronen bestimmen das chemische Verhalten. Das reicht für viele Fragen, etwa für Ionenladungen und die Zahl der Bindungen. Es erklärt aber nicht, warum die Bindungen im Methan-Molekül in die Ecken eines Tetraeders zeigen, warum Benzol so stabil ist oder warum Carotin orange ist. Dazu braucht man ein Modell, das die Elektronen als **Quantenobjekte** ernst nimmt.

1.1 Vom Bohr-Modell zur Quantenmechanik

Niels Bohr stellte sich 1913 vor, dass das Elektron im Wasserstoffatom den Kern auf bestimmten Kreisbahnen umläuft. Jede Bahn hat eine feste Energie; springt das Elektron von einer Bahn auf eine tiefere, sendet das Atom Licht genau einer Wellenlänge aus. So erklärte Bohr die Linien im Spektrum des Wasserstoffs. Für Atome mit mehreren Elektronen und für Moleküle versagt das Modell jedoch, und es widerspricht zwei Grunderkenntnissen der Quantenphysik:

- **Welle-Teilchen-Dualismus:** Elektronen zeigen Interferenz wie Wellen (Louis de Broglie 1924, Elektronenbeugung 1927). Ihre Wellenlänge ist $\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$.
- **Unschärferelation:** Ort und Impuls eines Elektrons lassen sich nicht zugleich beliebig genau angeben (Werner Heisenberg 1927). Eine Bahn, auf der das Elektron zu jedem Zeitpunkt einen bestimmten Ort und eine bestimmte Geschwindigkeit hat, gibt es deshalb nicht.

Erwin Schrödinger beschrieb das Elektron 1926 stattdessen durch eine **Wellenfunktion** ψ (psi). Sie ergibt sich als Lösung der **Schrödinger-Gleichung**, die du nicht lösen musst. Wichtig sind zwei Ergebnisse: Nur bestimmte Energien sind erlaubt, die Energie ist also **gequantelt**, wie bei Bohr. Und das Quadrat der Wellenfunktion ψ^2 gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit man das Elektron bei einer Messung an einem Ort antrifft.

1.2 Orbitale: Aufenthaltsräume der Elektronen

Definition

Ein **Orbital** ist ein durch eine Wellenfunktion ψ beschriebener Zustand eines Elektrons im Atom. Anschaulich ist es der Raum um den Kern, in dem man das Elektron mit hoher Wahrscheinlichkeit (meist 90 %) antrifft. ψ^2 ist die **Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte**. Jedes Orbital hat eine bestimmte Energie und kann höchstens **zwei** Elektronen aufnehmen.

Man kann sich das so vorstellen: Bestimmte man den Ort des Elektrons sehr oft hintereinander und markierte jedes Ergebnis mit einem Punkt, entstünde eine Punktwolke. Wo die Punkte dicht liegen, ist ψ^2 groß (Abbildung 181). Die Wolke ist kein verschmiertes Elektron und keine Bahn, sondern eine Statistik vieler Messungen. Die Oberfläche, die 90 % der Punkte einschließt, zeichnet man als Orbital.

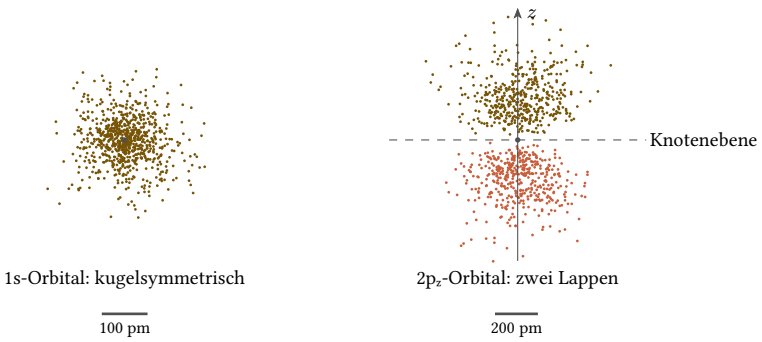


Abbildung 181: Punktwolken der Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Wasserstoffatom, berechnet aus ψ^2: 1s-Orbital (links) und 2p$_z$-Orbital (rechts, kleinerer Maßstab). Im 2p-Orbital ist die Wahrscheinlichkeit in der Ebene durch den Kern null (Knotenebene); die Farben zeigen das Vorzeichen von ψ.

Wie weit ein Elektron im Mittel vom Kern entfernt ist, zeigt die **radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit** (Abbildung 182): die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in einer dünnen Kugelschale im Abstand r zu finden. Für das 1s-Elektron des Wasserstoffs liegt ihr Maximum genau beim Bahnradius des Bohr-Modells, 52,9 pm. Das Bohr-Modell hat

also einen wahren Kern, nur dass das Elektron nicht auf diesem Radius „läuft“, sondern dort am wahrscheinlichsten anzutreffen ist. Das 2s-Elektron hält sich im Mittel deutlich weiter außen auf, sein Orbital ist größer und energiereicher.

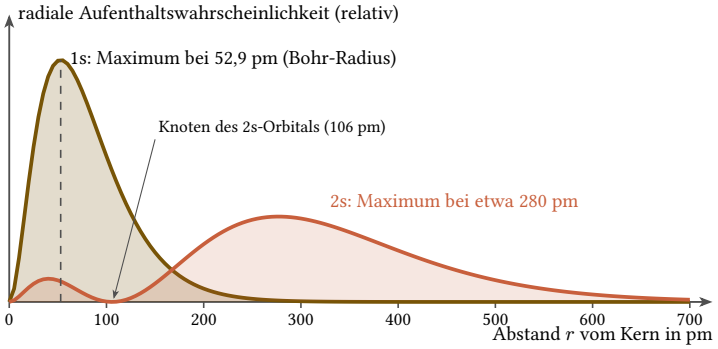


Abbildung 182: Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit für ein Elektron im 1s- und im 2s-Orbital des Wasserstoffatoms (berechnet aus den Wellenfunktionen). Das 2s-Orbital hat eine kugelförmige Knotenfläche im Abstand 106 pm.

1.3 Formen und Energien: s-, p- und d-Orbitale

Orbitale werden durch **Quantenzahlen** gekennzeichnet. Die **Hauptquantenzahl** $n = 1, 2, 3, \ldots$ entspricht der Schale des Schalenmodells (K, L, M, …) und bestimmt vor allem Größe und Energie. Innerhalb einer Schale gibt es Orbitale verschiedener Form, die man mit Buchstaben bezeichnet:

- **s-Orbitale** sind kugelsymmetrisch. Jede Schale hat genau eines (1s, 2s, 3s, …).
- **p-Orbitale** haben zwei Lappen beiderseits einer Knotenebene durch den Kern. Ab der 2. Schale gibt es drei davon, entlang der x-, y- und z-Achse (p_x, p_y, p_z). Sie haben gleiche Energie.
- **d-Orbitale** (fünf je Schale ab der 3. Schale) haben meist vier Lappen; sie spielen bei den Übergangsmetallen und Komplexen eine Rolle.

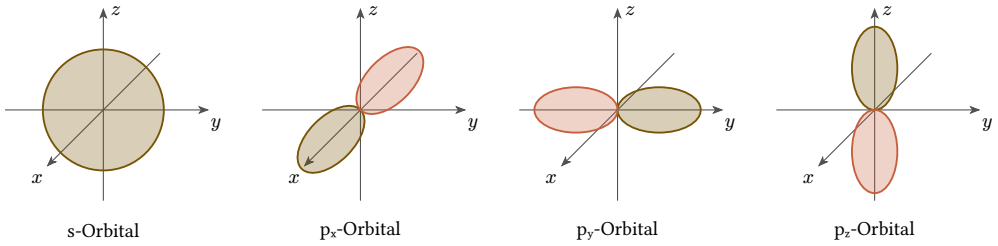


Abbildung 183: Grenzflächen der s- und p-Orbitale. Ein p-Orbital besteht aus zwei Lappen mit entgegengesetztem Vorzeichen der Wellenfunktion; dazwischen liegt eine Knotenebene.

Die n-te Schale enthält n^2 Orbitale und damit höchstens $2n^2$ Elektronen: die K-Schale 2, die L-Schale 8 (2s, 3 × 2p), die M-Schale 18 (3s, 3 × 3p, 5 × 3d). Diese Zahlen kennst du aus dem Schalenmodell; das Orbitalmodell begründet sie.

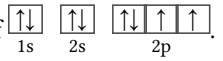
Jedes Elektron hat außerdem einen **Spin**, eine Eigenschaft ohne klassisches Gegenstück, die nur zwei Werte annehmen kann. Man symbolisiert sie durch Pfeile ↑ und ↓.

1.4 Die Besetzung der Orbitale

In Atomen mit mehreren Elektronen stoßen sich die Elektronen gegenseitig ab und schirmen die Kernladung voneinander ab. Deshalb haben die Orbitale einer Schale nicht mehr dieselbe Energie: s liegt tiefer als p, p tiefer als d. Ab der 4. Schale überlappen die Schalen sogar: 4s ist energieärmer als 3d (Abbildung 184). Die Elektronen besetzen die Orbitale nach drei Regeln:

Merksatz

a) **Energieprinzip** (Aufbauprinzip): Die Orbitale werden in der Reihenfolge steigender Energie besetzt: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, …
b) **Pauli-Prinzip**: Ein Orbital nimmt höchstens zwei Elektronen auf, und diese haben entgegengesetzten Spin (↑↓).
c) **Hund-Regel**: Orbitale gleicher Energie werden zuerst einzeln mit Elektronen gleichen Spins besetzt, erst dann doppelt.

Die Besetzung schreibt man als **Elektronenkonfiguration**, zum Beispiel Sauerstoff $1s^2 2s^2 2p^4$. Die hochgestellte Zahl ist die Zahl der Elektronen in dieser Unterschale. Kürzer schreibt man die abgeschlossene Edelgaskonfiguration in eckigen Klammern: Natrium $[Ne]3s^1$, Eisen $[Ar]4s^2 3d^6$. In der **Kästchenschreibweise** steht jedes Orbital für ein Kästchen: Sauerstoff 

.

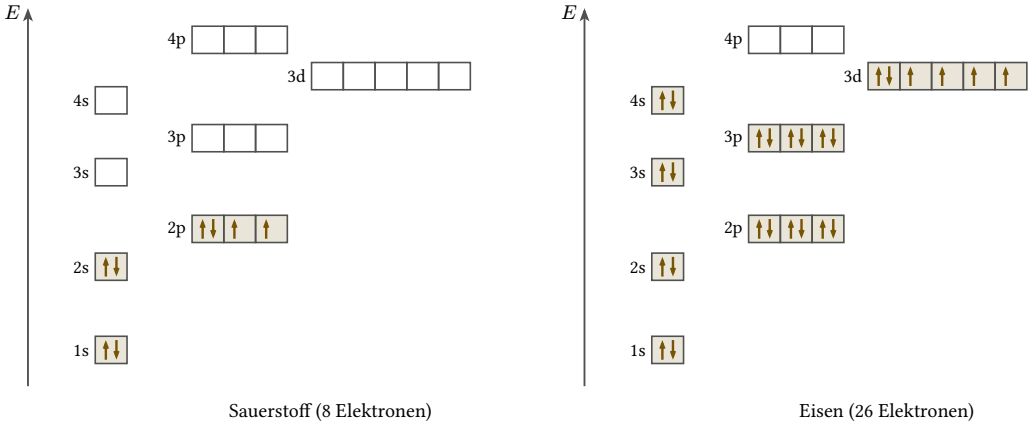


Abbildung 184: Energieschema der Orbitale (schematisch, nicht maßstäblich) mit der Besetzung für Sauerstoff und Eisen. Beim Sauerstoff bleiben nach der Hund-Regel zwei 2p-Orbitale einfach besetzt; beim Eisen wird 4s vor 3d besetzt.

Beispiel 1

Elektronenkonfiguration von Chlor und vom Chlorid-Ion. Chlor hat die Ordnungszahl 17, also 17 Elektronen. Nach dem Energieprinzip: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, kurz $[Ne]3s^2 3p^5$. Die drei 3p-Orbitale enthalten 5 Elektronen: zwei doppelt, eines einfach besetzt. Das einfach besetzte Orbital ist das, mit dem Chlor eine Atombindung eingehen kann (Kapitel 2). Das Chlorid-Ion Cl^- hat ein Elektron mehr: $[Ne]3s^2 3p^6$, die Konfiguration des Edelgases Argon.

Die Regeln haben Ausnahmen, die mit der besonderen Stabilität halb und ganz gefüllter d-Unterschalen zusammenhängen: Chrom hat $[Ar]4s^1 3d^5$ statt $4s^2 3d^4$, Kupfer $[Ar]4s^1 3d^{10}$.

1.5 Ionisierungsenergien als Beleg

Ob das Modell stimmt, kann man messen. Die **Ionisierungsenergie** ist die Energie, die man braucht, um einem Atom im Gaszustand das am schwächsten gebundene Elektron zu entreißen ($X_{(g)} \rightarrow X^+_{(g)} + e^-$). Abbildung 185 zeigt die ersten Ionisierungsenergien der Elemente Wasserstoff bis Kalium.

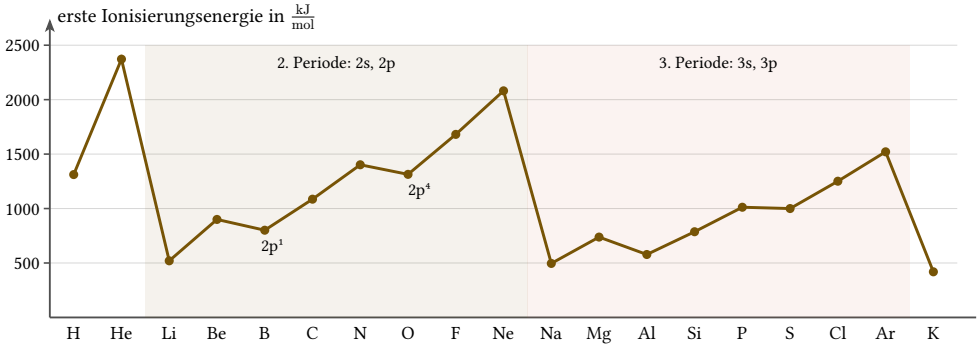


Abbildung 185: Erste Ionisierungsenergien der Elemente H bis K (Daten: NIST bzw. CRC Handbook, gerundet). Die Einbrüche nach den Edelgasen zeigen die Schalen, die kleinen Einbrüche bei B und O die Unterschalen und die Hund-Regel.

- **Schalen:** Nach jedem Edelgas (He, Ne, Ar) fällt die Ionisierungsenergie stark ab. Das nächste Elektron beginnt eine neue, weiter außen liegende Schale und ist durch die inneren Elektronen gut abgeschirmt.
- **Anstieg in der Periode:** Von Li bis Ne steigt die Kernladung, die Elektronen derselben Schale schirmen sich gegenseitig nur wenig ab, die Atome werden kleiner, die Elektronen sind fester gebunden.
- **Einbruch bei Bor:** Das fünfte Elektron besetzt das erste 2p-Orbital. Es ist energiereicher als die 2s-Elektronen und liegt im Mittel weiter außen, deshalb ist es leichter zu entfernen als ein 2s-Elektron des Berylliums.

- **Einbruch bei Sauerstoff:** Das achte Elektron muss sich ein 2p-Orbital mit einem anderen Elektron teilen (Hund-Regel). Die Abstoßung der beiden Elektronen im selben Orbital macht es leichter abtrennbar als die Elektronen des Stickstoffs, dessen drei 2p-Orbitale einfach besetzt sind.

Genau dieselben Stufen wiederholen sich in der 3. Periode. Das Schalenmodell erklärt nur den ersten Punkt, das Orbitalmodell alle vier.

Typischer Fehler

Falsch: Ein Orbital ist die Bahn, auf der das Elektron um den Kern kreist.

Richtig: Ein Orbital ist ein Zustand mit bestimmter Energie; seine Grenzfläche umschließt den Raum, in dem das Elektron mit 90 % Wahrscheinlichkeit angetroffen wird. Über einen Weg des Elektrons sagt es nichts.

Auch die Punktwolke ist keine Momentaufnahme eines Elektrons, sondern das Ergebnis vieler Ortsmessungen.

Fachbegriffe

Orbital: Zustand eines Elektrons mit bestimmter Energie, beschrieben durch eine Wellenfunktion; anschaulich der Raum mit 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; höchstens zwei Elektronen.
Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte: ψ^2; Wahrscheinlichkeit je Volumen, das Elektron an einem Ort anzutreffen.
Hauptquantenzahl: $n = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots$; Schale, bestimmt Größe und Energie des Orbitals.
s-, p-, d-Orbitale: Orbitalformen; 1, 3 bzw. 5 Orbitale je Schale.
Spin: Eigenschaft des Elektrons mit zwei möglichen Werten ($\uparrow$, $\downarrow$).
Energieprinzip, Pauli-Prinzip, Hund-Regel: Regeln für die Besetzung der Orbitale.
Elektronenkonfiguration: Verteilung der Elektronen auf die Orbitale, z. B. $1s^2 2s^2 2p^4$.
Ionisierungsenergie: Energie zur Abtrennung des am schwächsten gebundenen Elektrons von einem Atom im Gaszustand.

Üben: **noctua** ↗

2 Chemische Bindung im Orbitalmodell

BP 3.4.8 (1) 2027 nur mündlich

Im Lewis-Modell besteht eine Atombindung aus einem gemeinsamen Elektronenpaar, und das Elektronenpaarabstoßungsmodell (EPA-Modell) sagt die Form von Molekülen voraus. Das Orbitalmodell erklärt, **warum** ein gemeinsames Elektronenpaar die Atome zusammenhält, und es unterscheidet zwei Arten von Bindungen, die sich in Stabilität und Reaktivität deutlich unterscheiden.

2.1 Überlappung von Orbitalen

Nähern sich zwei Wasserstoffatome, durchdringen sich ihre 1s-Orbitale. Im Überlappungsbereich zwischen den Kernen steigt die Elektronendichte. Die beiden Elektronen werden dort von **beiden** Kernen angezogen; diese Anziehung überwiegt die Abstoßung der Kerne untereinander, solange die Atome nicht zu nahe kommen. Beim Abstand von 74 pm ist die Energie am kleinsten; dort liegt die Bindung. Die beiden Elektronen besetzen nun ein gemeinsames **Molekülorbital**, nach dem Pauli-Prinzip mit entgegengesetztem Spin.

Merksatz

Eine **Atombindung** entsteht durch **Überlappung** zweier einfach besetzter Atomorbitale. Die beiden Elektronen gehören dann einem Molekülorbital an, das sich über beide Atome erstreckt. Je stärker die Orbitale überlappen, desto stärker ist die Bindung.

Liegt die größte Elektronendichte auf der Verbindungslinie der Kerne, spricht man von einer **σ-Bindung** (sigma). Sie entsteht aus zwei s-Orbitalen (H_2), aus s und p (H–F) oder aus zwei p-Orbitalen, die sich mit der Spitze überlappen (F_2). Überlappen zwei parallele p-Orbitale seitlich, entsteht eine **π-Bindung** (pi): Die Elektronendichte liegt in zwei Bereichen über und unter der Kernverbindungsachse, auf der Achse selbst ist sie null (Abbildung 186).

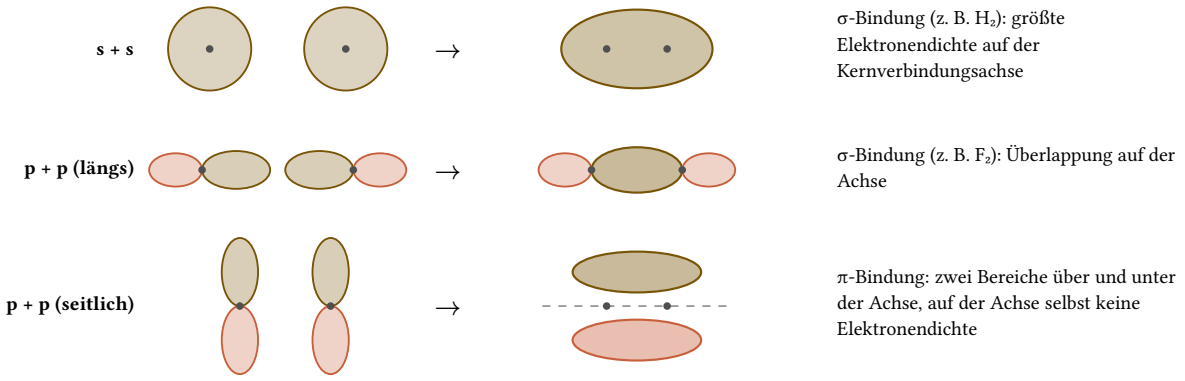


Abbildung 186: Überlappung von Atomorbitalen. σ-Bindungen sind rotationssymmetrisch um die Kernverbindungsachse, π-Bindungen haben eine Knotenebene, in der die Achse liegt.

Weil die seitliche Überlappung kleiner ist als die Überlappung auf der Achse, ist eine π-Bindung **schwächer** als eine σ-Bindung. Außerdem liegen die π-Elektronen weiter außen und sind leichter für angreifende Teilchen erreichbar. Das erklärt, warum Doppelbindungen reaktiv sind und Additionsreaktionen eingehen (CL5).

2.2 Das Problem mit dem Kohlenstoff

Das Kohlenstoffatom hat die Konfiguration $1s^2 2s^2 2p^2$: zwei einfach besetzte 2p-Orbitale. Danach sollte Kohlenstoff nur **zwei** Bindungen eingehen, etwa zu CH_2, und die Bindungen sollten im rechten Winkel zueinander stehen, weil die p-Orbitale senkrecht aufeinander stehen. Tatsächlich bildet Kohlenstoff in Methan CH_4 **vier gleichwertige** Bindungen, die in die Ecken eines Tetraeders zeigen, mit Bindungswinkeln von 109,5°.

Die Lösung von Linus Pauling (1931) besteht aus zwei gedanklichen Schritten (Abbildung 187):

a) **Anregung:** Ein 2s-Elektron wird in das leere 2p-Orbital angehoben. Nun gibt es vier einfach besetzte Orbitale. Das kostet Energie, die aber mehr als zurückgewonnen wird, weil das Atom nun vier statt zwei Bindungen eingehen kann.

b) **Hybridisierung:** Das 2s-Orbital und die drei 2p-Orbitale werden rechnerisch zu vier gleichwertigen **Hybridorbitalen** gemischt. Sie heißen **sp^3-Hybridorbitale**, weil sie aus einem s- und drei p-Orbitalen entstehen. Ihre Energie liegt zwischen der von 2s und 2p.

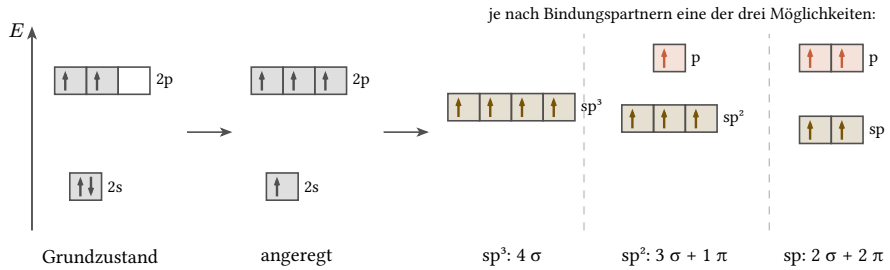


Abbildung 187: Energieschema der Hybridisierung am Kohlenstoffatom. Je nach Zahl der gemischten p-Orbitale entstehen vier sp³-, drei sp²- oder zwei sp-Hybridorbitale; die übrigen p-Orbitale bleiben unverändert und können π-Bindungen bilden.

Ein sp³-Hybridorbital hat einen großen und einen kleinen Lappen; der große Lappen überlappt besonders gut mit dem Orbital eines Partners. Die vier Hybridorbitale weichen sich so weit wie möglich aus und zeigen deshalb in die Ecken eines Tetraeders (Abbildung 188). Jedes überlappt mit dem 1s-Orbital eines Wasserstoffatoms zu einer σ-Bindung: So entsteht das tetraedrische Methan-Molekül.

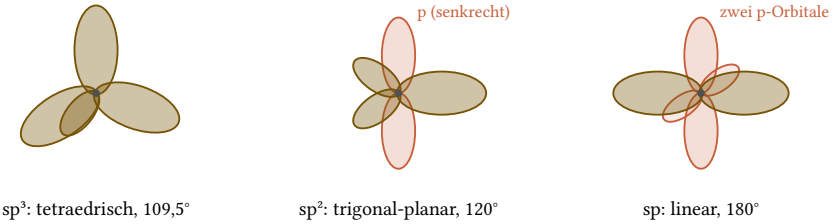


Abbildung 188: Räumliche Anordnung der Hybridorbitale (nur die großen Lappen gezeichnet): sp³ tetraedrisch, sp² in einer Ebene mit einem p-Orbital senkrecht dazu, sp linear mit zwei p-Orbitalen senkrecht dazu und zueinander.

Typischer Fehler

Falsch: Bei der Hybridisierung „verwandelt" sich das Atom tatsächlich erst in einen angeregten und dann in einen hybridisierten Zustand.

Richtig: Anregung und Hybridisierung sind Rechenschritte eines Modells. Sie beschreiben die Elektronenverteilung im fertigen Molekül; einen solchen zeitlichen Ablauf gibt es nicht.

2.3 Freie Elektronenpaare: Ammoniak und Wasser

Auch das Stickstoffatom im Ammoniak und das Sauerstoffatom im Wasser lassen sich als sp³-hybridisiert beschreiben. Beim Stickstoff ($2s^2 2p^3$) verteilen sich fünf Elektronen auf vier sp³-Orbitale: drei einfach besetzte bilden σ-Bindungen zu H-Atomen, eines enthält das freie Elektronenpaar. Beim Sauerstoff ($2s^2 2p^4$) sind es zwei Bindungen und zwei freie Elektronenpaare. Weil freie Elektronenpaare mehr Raum beanspruchen als bindende, sind die Bindungswinkel etwas kleiner als 109,5°: 107° im Ammoniak, 104,5° im Wasser. Das Orbitalmodell kommt hier zum selben Ergebnis wie das EPA-Modell, das du aus der Mittelstufe kennst.

2.4 Doppel- und Dreifachbindungen

Im **Ethen** $H_2C = CH_2$ ist jedes Kohlenstoffatom an nur drei Partner gebunden. Man mischt deshalb das 2s-Orbital nur mit zwei 2p-Orbitalen zu drei **sp²-Hybridorbitalen**. Sie liegen in einer Ebene und bilden Winkel von 120° (trigonal-planar). Mit ihnen bildet jedes C-Atom drei σ-Bindungen: zwei zu H-Atomen, eine zum anderen C-Atom. Das übrige p-Orbital steht senkrecht auf dieser Ebene. Die p-Orbitale der beiden C-Atome überlappen seitlich zu einer π-Bindung (Abbildung 189).

Merksatz

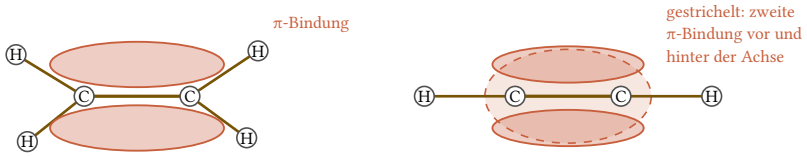
Eine **Doppelbindung** besteht aus einer σ-Bindung und einer π-Bindung, eine **Dreifachbindung** aus einer σ- und zwei π-Bindungen. Einfachbindungen sind immer σ-Bindungen.

Daraus folgen beobachtbare Eigenschaften:

- **Planarität und Rotationshemmung:** Die π-Bindung bleibt nur erhalten, wenn die p-Orbitale parallel stehen. Alle sechs Atome des Ethens liegen in einer Ebene, und um die Doppelbindung kann sich das Molekül nicht drehen, ohne die π-Bindung zu brechen. Deshalb gibt es bei Alkenen **cis-trans-Isomere** (bei den Fettsäuren in CL4 wichtig).

- **Bindungslänge und -energie:** Mehr Überlappung zieht die Atome näher zusammen (Tabelle 42). Die Doppelbindung ist aber weniger als doppelt so stark wie die Einfachbindung, weil die π-Bindung schwächer ist als die σ-Bindung.

Im **Ethin** HC ≡ CH ist jedes C-Atom an zwei Partner gebunden. Zwei **sp-Hybridorbitale** zeigen in entgegengesetzte Richtungen (linear, 180°) und bilden die σ-Bindungen. Die zwei übrigen p-Orbitale jedes C-Atoms stehen senkrecht aufeinander und bilden zwei π-Bindungen, die die C–C-Achse wie ein Zylinder umhüllen.



Ethen: σ-Gerüst (sp^2) und π-Wolke Ethin: σ-Gerüst (sp) und zwei π-Bindungen

Abbildung 189: Ethen und Ethin im Orbitalmodell. Die σ-Bindungen (Linien) entstehen aus Hybridorbitalen, die π-Bindungen (rot) aus der seitlichen Überlappung nicht hybridisierter p-Orbitale.

Molekül	Bindung	Hybridisierung	Winkel	Länge in pm	Bindungsenthalpie in $\frac{kJ}{mol}$
Ethan	C–C (σ)	sp^3	109,5°	154	348
Ethen	C=C (σ + π)	sp^2	120°	134	614
Ethin	C≡C (σ + 2 π)	sp	180°	120	839
Benzol	C–C im Ring	sp^2	120°	139	–

Tabelle 42: Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen. Bindungsenthalpien sind Mittelwerte über viele Verbindungen (Lehrbuchwerte).

Beispiel 2

Hybridisierung im Ethansäure-Molekül (CH_3COOH). Das C-Atom der Methylgruppe hat vier σ-Bindungen (drei zu H, eine zu C): sp^3, tetraedrisch. Das C-Atom der Carboxygruppe hat drei Partner (C, O, O) und eine Doppelbindung zum Sauerstoff: sp^2, trigonal-planar mit 120°. Die C=O-Doppelbindung besteht aus einer σ-Bindung (sp^2-Orbital des C mit einem Orbital des O) und einer π-Bindung (p-Orbital des C mit einem p-Orbital des O). Die Carboxygruppe ist daher eben.

2.5 Modell und Wirklichkeit

Das Hybridisierungsmodell erklärt die Geometrie organischer Moleküle sehr gut. Es ist aber ein Modell mit Grenzen. Ein Beispiel ist der Sauerstoff: Nach der Lewis-Formel O = O sind alle Elektronen gepaart. Flüssiger Sauerstoff wird jedoch von einem Magneten angezogen; er ist **paramagnetisch**, hat also ungepaarte Elektronen. Das erklärt erst die **Molekülorbitaltheorie**, die Orbitale über das ganze Molekül rechnet und dabei bindende und antibindende Molekülorbitale unterscheidet. Heute berechnen Chemiker die Elektronenverteilung von Molekülen mit Computern; Hybridorbitale sind dabei eine anschauliche Deutung der Ergebnisse, nicht ihre Grundlage.

Fachbegriffe

Überlappung: Durchdringung zweier Atomorbitale; Grundlage der Atombindung.
Molekülorbital: Orbital, das sich über mehrere Atome erstreckt.
σ-Bindung: Bindung mit größter Elektronendichte auf der Kernverbindungsachse.
π-Bindung: Bindung durch seitliche Überlappung paralleler p-Orbitale, Elektronendichte über und unter der Achse.
Hybridisierung: rechnerische Mischung von s- und p-Orbitalen zu gleichwertigen Hybridorbitalen.
sp^3, sp^2, sp: Hybridisierung bei vier, drei bzw. zwei Bindungspartnern; tetraedrisch (109,5°), trigonal-planar (120°), linear (180°).
Rotationshemmung: Doppelbindungen lassen keine Drehung zu, weil die π-Bindung sonst gebrochen würde.

Üben: **noctua** ↗

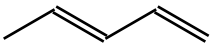
3 Delokalisierte Elektronen

BP 3.4.8 (1) 2027 nur mündlich

In Ethen gehören die π-Elektronen zu genau zwei Atomen: Sie sind **lokalisiert**. Liegen aber mehrere Doppelbindungen abwechselnd mit Einfachbindungen hintereinander, können sich die π-Elektronen über mehrere Atome ausbreiten. Solche **delokalisierten** Elektronen machen Benzol besonders stabil, Graphit elektrisch leitfähig und Farbstoffe farbig.

3.1 Konjugierte Doppelbindungen

Wechseln sich Doppel- und Einfachbindungen ab, spricht man von **konjugierten Doppelbindungen**. Das einfachste Beispiel ist Buta-1,3-dien:



Alle vier C-Atome sind sp^2-hybridisiert, ihre vier p-Orbitale stehen parallel nebeneinander. Das p-Orbital von C2 überlappt nicht nur mit dem von C1, sondern auch mit dem von C3. Die vier π-Elektronen gehören daher nicht zwei getrennten Doppelbindungen, sondern einem **π-Elektronensystem**, das sich über alle vier Atome erstreckt. Man sagt: Die Elektronen sind **delokalisiert**. Man misst das an der Länge der mittleren C–C-Bindung: Mit 148 pm ist sie kürzer als eine normale Einfachbindung (154 pm), sie hat also teilweise Doppelbindungscharakter.

3.2 Benzol im Orbitalmodell

Benzol C_6H_6 gab den Chemikern lange Rätsel auf. August Kekulé schlug 1865 einen Sechsring mit abwechselnden Einfach- und Doppelbindungen vor. Ein solches „Cyclohexatrien" müsste aber zwei verschiedene Bindungslängen haben und wie ein Alken leicht Brom addieren. Beides trifft nicht zu: Alle sechs C–C-Bindungen sind gleich lang (139 pm, zwischen Einfach- und Doppelbindung), das Molekül ist eben, alle Winkel betragen 120°, und Benzol reagiert mit Brom nur mit Katalysator, und dann durch Substitution statt Addition (CL5).

Das Orbitalmodell löst das Rätsel (Abbildung 190): Jedes C-Atom ist sp^2-hybridisiert und bildet drei σ-Bindungen (zu zwei C-Atomen und einem H-Atom). Das σ-Gerüst ist eben. An jedem C-Atom steht ein p-Orbital mit einem Elektron senkrecht zur Ringebene. Jedes p-Orbital überlappt **gleich gut mit beiden Nachbarn**. So entsteht ein ringförmiges π-Elektronensystem mit sechs Elektronen über und unter der Ringebene.

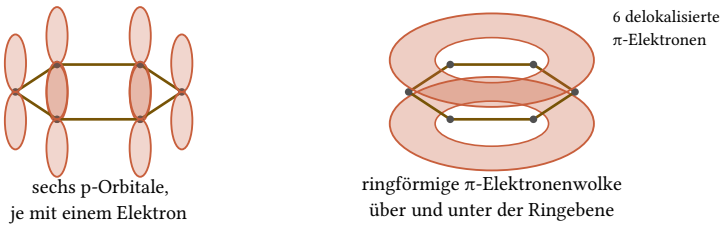
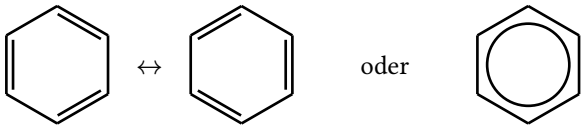


Abbildung 190: Benzol im Orbitalmodell. Links die sechs parallelen p-Orbitale am ebenen σ-Gerüst, rechts die daraus entstehende ringförmige Wolke der sechs delokalisierten π-Elektronen.

In der Strukturformel lässt sich eine solche Verteilung nicht mit Strichen darstellen. Man schreibt deshalb zwei **Grenzformeln** (mesomere Grenzstrukturen) mit dem Mesomeriepfeil ↔ dazwischen. Die wirkliche Elektronenverteilung liegt zwischen den Grenzformeln; diesen Sachverhalt nennt man **Mesomerie**. Oft zeichnet man stattdessen einen Kreis in den Sechsring.



Typischer Fehler

Falsch: Benzol wechselt ständig zwischen den beiden Kekulé-Strukturen hin und her.

Richtig: Es gibt nur **ein** Benzol-Molekül mit einer einzigen Elektronenverteilung. Die Grenzformeln sind Hilfsmittel, weil sich delokalisierte Elektronen nicht mit Strichen zeichnen lassen; keine von ihnen existiert für sich.

3.3 Die Mesomerieenergie

Wie viel stabiler Benzol durch die Delokalisierung ist, zeigt ein Vergleich der **Hydrierungsenthalpien** (Abbildung 191). Cyclohexen, ein Sechsring mit einer Doppelbindung, reagiert mit Wasserstoff zu Cyclohexan:

$$\mathrm{C_6H_{10} + H_2 \rightarrow C_6H_{12} \quad \Delta_r H = -120\ \frac{kJ}{mol}}$$

Ein Ring mit drei unabhängigen Doppelbindungen sollte demnach etwa $3 \cdot \left(-120\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}\right) = -360\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$ freisetzen. Gemessen werden für Benzol aber nur

$$\mathrm{C_6H_6 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{12} \quad \Delta_r H = -208\ \frac{kJ}{mol}}.$$

Benzol liegt also um etwa $152\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$ tiefer als das gedachte Cyclohexatrien. Diese Energie heißt **Mesomerieenergie** (Delokalisierungsenergie).

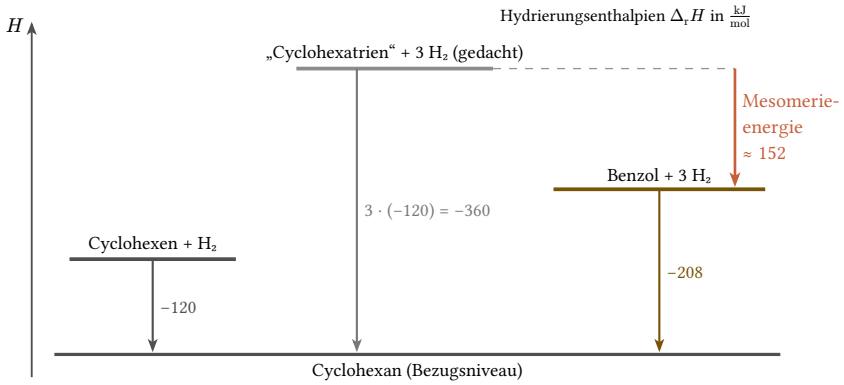


Abbildung 191: Hydrierungsenthalpien von Cyclohexen und Benzol, bezogen auf das gemeinsame Produkt Cyclohexan. Der Unterschied zum gedachten Cyclohexatrien ist die Mesomerieenergie.

Merksatz

Delokalisierte Elektronen senken die Energie eines Moleküls: Je größer der Raum, über den sich die Elektronen verteilen können, desto energieärmer und stabiler ist das System. Benzol ist um die Mesomerieenergie von etwa $150\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$ stabiler als ein Ring mit drei lokalisierten Doppelbindungen. Bei einer Addition ginge das aromatische System verloren; deshalb reagiert Benzol bevorzugt durch Substitution (CL5).

3.4 Graphit und Graphen

In **Graphit** bilden sp²-hybridisierte Kohlenstoffatome ebene Schichten aus Sechsringen, ein riesiges konjugiertes System. Die p-Elektronen jeder Schicht sind über die ganze Schicht delokalisiert und können sich in ihr frei bewegen: Graphit leitet den elektrischen Strom parallel zu den Schichten. Zwischen den Schichten wirken nur schwache Kräfte, deshalb lassen sie sich gegeneinander verschieben (Bleistift, Schmiermittel). Im **Diamant** dagegen sind alle C-Atome sp³-hybridisiert und durch σ-Bindungen in drei Raumrichtungen verknüpft: Er ist extrem hart und leitet nicht. Eine einzelne Graphitschicht heißt **Graphen**; sie gehört zu den Nanomaterialien (Kapitel 4).

Fachbegriffe

konjugierte Doppelbindungen: Doppelbindungen, die sich mit Einfachbindungen abwechseln.
delokalisierte Elektronen: Elektronen, die sich über mehr als zwei Atome verteilen (π-Elektronensystem).
Grenzformeln: Strukturformeln, zwischen denen die wirkliche Elektronenverteilung liegt; verbunden durch ↔.
Mesomerie: Beschreibung eines Moleküls mit delokalisierten Elektronen durch mehrere Grenzformeln.
Mesomerieenergie: Energiebetrag, um den ein Molekül durch Delokalisierung stabiler ist als eine Grenzformel; Benzol etwa $150\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$.

Üben: **noctua** ↗ Ausprobieren: **Farbe und Kettenlänge** ↗

4 Die Nanodimension

BP 3.4.8 (2) 2027 nur mündlich

Im Jahr 1857 stellte Michael Faraday in London eine rubinrote Flüssigkeit her, indem er Goldsalz mit Phosphor reduzierte. Er erkannte, dass die Farbe von winzigen Goldteilchen stammt, viel zu klein, um sie im Mikroskop zu sehen. Römische Glasmacher hatten den Effekt schon im 4. Jahrhundert genutzt, ohne ihn zu verstehen: Der berühmte Lykurgos-Becher im British Museum erscheint im Auflicht grün und im Durchlicht rot, weil sein Glas Gold- und Silberteilchen von einigen zehn Nanometern enthält. Heute weiß man: Stoffe verändern ihre Eigenschaften, wenn sie nur noch wenige Nanometer groß sind.

4.1 Wie klein ist „nano“?

Die Vorsilbe **nano** bedeutet ein Milliardstel: $1\ \text{nm} = 10^{-9}\ \text{m}$. Ein Goldatom hat einen Durchmesser von knapp 0,3 nm; ein Würfel von 10 nm Kantenlänge enthält rund 60 000 Goldatome. Als **Nanodimension** bezeichnet man den Größenbereich von etwa **1 bis 100 nm**, zwischen einzelnen Molekülen und den kleinsten Strukturen, die man im Lichtmikroskop noch erkennt (Abbildung 192).

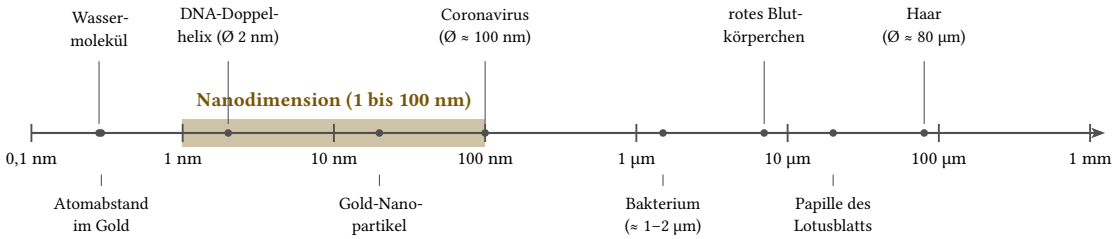


Abbildung 192: Größenskala von 0,1 nm bis 1 mm (logarithmisch: jeder Teilstrich ein Faktor 10). Der Nanobereich liegt zwischen der Größe von Molekülen und der von Bakterien.

Definition

Ein **Nanomaterial** ist nach der Empfehlung der EU-Kommission von 2022 ein Material aus Partikeln, von denen mindestens die Hälfte (der Anzahl nach) mindestens ein Außenmaß zwischen 1 nm und 100 nm hat. **Nanopartikel** sind in allen drei Raumrichtungen nanoskalig, Nanofasern und Nanoröhren in zwei, Nanoplättchen in einer. **Nanostrukturierte Oberflächen** tragen Strukturen im Nanobereich, ohne selbst aus Nanopartikeln zu bestehen.

Hergestellt werden Nanomaterialien **top-down** durch Zerkleinern oder Abtragen (Mahlen, Chipherstellung) oder **bottom-up** durch Aufbau aus Atomen und Molekülen, etwa durch Reduktion in Lösung wie bei Faradays Goldkolloid.

4.2 Oberfläche und Volumen

Zerteilt man einen Stoff, bleibt sein Volumen gleich, aber seine Oberfläche wächst. Bei Nanoteilchen wird die Oberfläche riesig.

Beispiel 3

Ein Würfel wird zerteilt. Ein Würfel von 1 cm Kantenlänge hat die Oberfläche $6 \cdot (1\ \text{cm})^2 = 6\ \text{cm}^2$. Zerteilt man ihn in Würfel von 1 nm Kantenlänge, so passen 10^7 Würfelchen auf jede Kante, insgesamt $(10^7)^3 = 10^{21}$ Würfelchen. Jedes hat die Oberfläche $6 \cdot (10^{-9}\ \text{m})^2 = 6 \cdot 10^{-18}\ \text{m}^2$. Zusammen:

$$A = 10^{21} \cdot 6 \cdot 10^{-18}\ \text{m}^2 = 6000\ \text{m}^2\ ,$$

fast die Fläche eines Fußballfelds. Die Oberfläche ist um den Faktor 10^7 gewachsen; allgemein ist das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen eines Würfels $\frac{A}{V} = \frac{6}{a}$, es wächst umgekehrt proportional zur Kantenlänge a.

Entscheidend für die Chemie ist, wie viele **Atome an der Oberfläche** sitzen. Oberflächenatome haben weniger Nachbarn als Atome im Inneren; ihre Bindungen sind nicht abgesättigt, sie sind energiereicher und reaktionsfreudiger. Bei einem Würfel mit n Atomen je Kante liegen $(n-2)^3$ Atome im Inneren, der Anteil der Oberflächenatome ist also $1 - \left(\frac{n-2}{n}\right)^3$. Bei einem Goldwürfel von 1 cm Kantenlänge ist das ein winziger Bruchteil, bei 3 nm Kantenlänge (10 Atome je Kante) die Hälfte aller Atome (Abbildung 193).

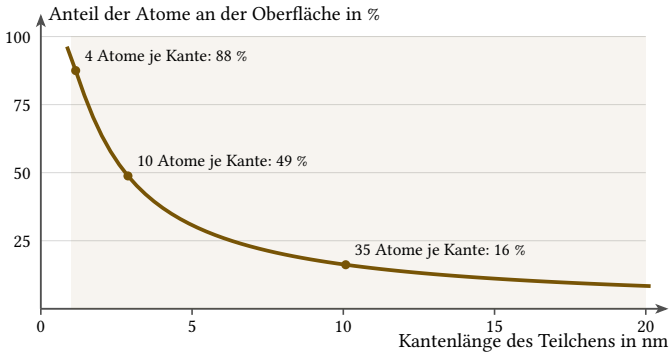


Abbildung 193: Anteil der Oberflächenatome an würfelförmigen Goldteilchen, berechnet aus $1 - \left(\frac{n-2}{n}\right)^3$ mit dem Atomabstand 0,288 nm. Unter etwa 10 nm wächst der Anteil steil an.

Daraus folgen typische Nano-Eigenschaften:

- **Reaktivität und Katalyse:** Kompaktes Gold ist edel und reaktionsträge. Goldteilchen von wenigen Nanometern katalysieren dagegen die Oxidation von Kohlenstoffmonooxid schon bei Raumtemperatur. Auch die Katalysatoren im Auto enthalten Platin und Palladium als Nanoteilchen, damit möglichst viel des teuren Metalls an der Oberfläche wirkt.
- **Schmelzpunkt:** Weil Oberflächenatome schwächer gebunden sind, schmelzen kleine Teilchen bei niedrigerer Temperatur. Goldteilchen von etwa 4 nm Durchmesser schmelzen schon bei rund 700 K, kompaktes Gold erst bei 1337 K (1064 °C).

4.3 Neue Eigenschaften: Farbe und Quantenpunkte

Gold-Nanopartikel sind nicht goldgelb, sondern je nach Größe rot bis violett. Die frei beweglichen Elektronen des Metalls werden vom elektrischen Feld des Lichts zu gemeinsamen Schwingungen angeregt. In einem Teilchen, das viel kleiner ist als die Wellenlänge des Lichts, haben diese Schwingungen eine bestimmte Eigenfrequenz (**Plasmonenresonanz**). Bei Goldteilchen von etwa 10 bis 50 nm liegt sie im grünen Licht bei rund 520 nm: Grünes Licht wird absorbiert, die Lösung erscheint in der Komplementärfarbe Rot (Kapitel 7). Ballen sich die Teilchen zusammen, verschiebt sich die Absorption zu längeren Wellenlängen, und die Farbe schlägt nach Violett und Blau um. Auch der rote Streifen vieler Schnelltests besteht aus Gold-Nanopartikeln.

Quantenpunkte sind Nanokristalle aus Halbleitern wie Cadmiumselenid, nur wenige Nanometer groß. Ihre Elektronen sind auf ein so kleines Volumen eingesperrt, dass sich ihre Energie wie die eines Teilchens in einem Kasten verhält: Je kleiner der Kasten, desto größer die Abstände der Energieniveaus. Kleine Quantenpunkte leuchten unter UV-Licht deshalb blau, größere grün, gelb oder rot (Abbildung 194). Dasselbe Prinzip erklärt in Kapitel 7 die Farbe von Farbstoffen. Für die Entdeckung und Herstellung von Quantenpunkten erhielten Moungi Bawendi, Louis Brus und Alexei Ekimov 2023 den Nobelpreis für Chemie.

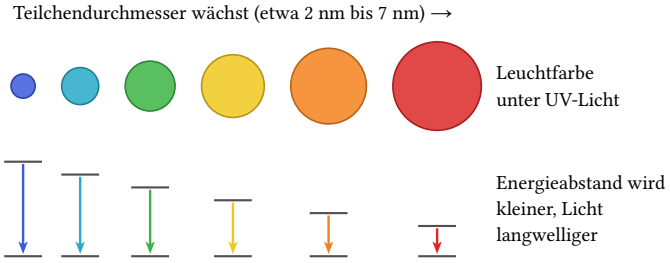
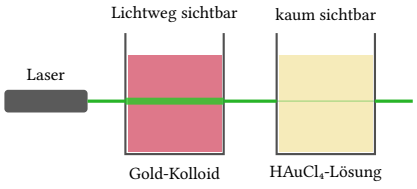


Abbildung 194: Quantenpunkte aus demselben Stoff, aber verschiedener Größe (schematisch). Mit wachsender Größe werden die Energieabstände kleiner; das ausgesandte Licht wird langwelliger.

Versuch: Herstellung eines Gold-Kolloids

Durchführung. 20 mL einer stark verdünnten Lösung von Tetrachloridogoldsäure ($HAuCl_4$, etwa 1 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$) werden in einem Erlenmeyerkolben unter Rühren zum Sieden erhitzt. Man gibt 2 mL einer Natriumcitrat-Lösung ($w = 1\%$) zu und erhitzt weiter, bis sich die Farbe nicht mehr ändert. Nach dem Abkühlen leuchtet man mit einem Laserpointer seitlich durch das Kolloid und zum Vergleich durch die Ausgangslösung. Zuletzt gibt man zu einer Probe einige Tropfen Kochsalzlösung.

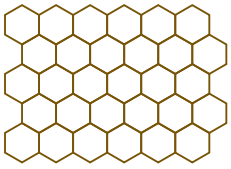


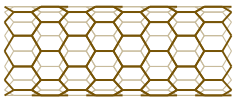
Beobachtung. Die blassgelbe Lösung wird über Grau und Violett rubinrot. Im Kolloid ist der Lichtweg des Lasers als leuchtender Strich sichtbar, in der Ausgangslösung kaum. Nach Zugabe von Kochsalz wird die Probe violett bis blau.
Deutung. Citrat reduziert die Gold(III)-Komplexe zu Goldatomen, die sich zu Nanopartikeln von etwa 15 nm zusammenlagern ($[AuCl_4]^- + 3e^- \rightarrow Au + 4Cl^-$). Citrat-Ionen auf der Oberfläche laden die Teilchen negativ und halten sie getrennt. Die Teilchen streuen Licht seitlich (**Tyndall-Effekt**) und absorbieren durch die Plasmonenresonanz grünes Licht. Kochsalz schirmt die Ladungen ab; die Teilchen ballen sich zusammen, die Absorption verschiebt sich zu größeren Wellenlängen.
Sicherheit. Tetrachloridogoldsäure ist ätzend und kann Hautallergien auslösen (GHS05, GHS07, je nach Hersteller auch GHS08, GHS09); Schutzbrille und Handschuhe, Lösungen sparsam ansetzen, Reste sammeln. Laserpointer nie auf Augen richten.

4.4 Kohlenstoff in der Nanowelt

Kohlenstoff bildet nicht nur Diamant und Graphit, sondern auch Nanostrukturen, die alle aus sp²-hybridisierten Atomen mit delokalisierten Elektronen bestehen (Abbildung 195):

- **Graphen** ist eine einzelne, nur ein Atom dicke Graphitschicht. Andre Geim und Konstantin Novoselov gewannen es 2004 mit einem Klebestreifen von Graphit und erhielten dafür 2010 den Nobelpreis für Physik. Graphen ist extrem reißfest, durchsichtig und leitet Strom und Wärme sehr gut.
- **Kohlenstoff-Nanoröhren** (Sumio Iijima 1991) sind zu Röhren aufgerollte Graphenschichten mit Durchmessern von etwa 1 bis einigen zehn Nanometern. Sie dienen als Verstärkung in Verbundwerkstoffen und als leitfähiger Zusatz in Batterieelektroden.
- **Fullerene** sind käfigartige Kohlenstoffmoleküle. Das bekannteste, C_{60}, hat die Form eines Fußballs aus 12 Fünf- und 20 Sechsringen und einen Durchmesser von etwa 0,7 nm. Seine Entdeckung 1985 brachte Robert Curl, Harold Kroto und Richard Smalley 1996 den Nobelpreis für Chemie.


Graphen: eine Lage sp²-C-Atome


Kohlenstoff-Nanoröhre

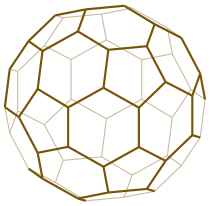

Fulleren C_{60} (Ø ≈ 0,7 nm)

Abbildung 195: Nanoformen des Kohlenstoffs: Graphen, eine Nanoröhre (aufgerolltes Graphen) und das Fulleren C_{60} (berechnete Projektion, dunkle Kanten vorne). In allen sind die C-Atome sp²-hybridisiert.

Merksatz

Im Nanobereich (1 bis 100 nm) hängen die Eigenschaften eines Stoffs von der **Teilchengröße** ab. Ursachen sind der hohe Anteil an Oberflächenatomen (Reaktivität, Katalyse, Schmelzpunkt) und Quanteneffekte, wenn Elektronen auf sehr kleinen Raum beschränkt sind (Farbe von Quantenpunkten und Metall-Nanopartikeln).

Fachbegriffe

Nanodimension: Größenbereich von etwa 1 bis 100 nm.
Nanomaterial: Material, dessen Partikel zur Hälfte (der Anzahl nach) mindestens ein Außenmaß von 1 bis 100 nm haben (EU-Empfehlung 2022).
Nanopartikel: Teilchen, die in allen drei Dimensionen nanoskalig sind.
Top-down, Bottom-up: Herstellung durch Zerkleinern bzw. durch Aufbau aus Atomen und Molekülen.
Kolloid: Verteilung von Teilchen der Größe 1 nm bis 1 µm in einem anderen Stoff.
Tyndall-Effekt: seitliche Streuung von Licht an kolloidalen Teilchen.
Quantenpunkt: Halbleiter-Nanokristall, dessen Leuchtfarbe von der Größe abhängt.
Graphen, Nanoröhre, Fulleren: Nanoformen des Kohlenstoffs aus sp²-hybridisierten Atomen.

Üben: **noctua** ↗

5 Oberflächen und Lotos-Effekt

BP 3.4.8 (2) 2027 nur mündlich

Die Lotospflanze gilt in Asien als Symbol der Reinheit: Ihre Blätter wachsen aus schlammigem Wasser und bleiben doch sauber. Der Bonner Botaniker Wilhelm Barthlott untersuchte die Blätter in den 1970er-Jahren mit dem Rasterelektronenmikroskop und fand den Grund nicht in einer besonders glatten, sondern in einer besonders **rauen** Oberfläche. 1997 veröffentlichte er mit Christoph Neinhuis den „Lotus-Effekt“; der Name ist heute als Marke geschützt.

5.1 Benetzung und Kontaktwinkel

Ein Wassertropfen auf einer Oberfläche nimmt eine Form an, die von zwei Kräften bestimmt wird: der **Kohäsion** zwischen den Wassermolekülen (Wasserstoffbrücken, sie bewirken die Oberflächenspannung) und der **Adhäsion** zwischen Wasser und Oberfläche. Ein Maß dafür ist der **Kontaktwinkel** θ (theta): der Winkel zwischen der Oberfläche und der Tangente an den Tropfenrand, gemessen durch den Tropfen hindurch (Abbildung 196).

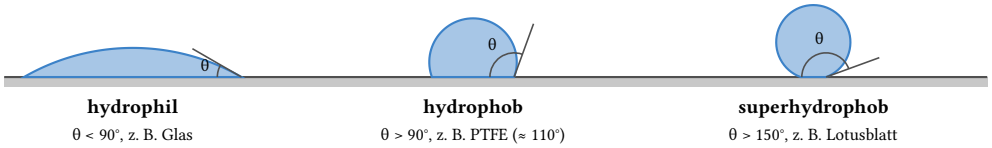


Abbildung 196: Kontaktwinkel θ von Wassertropfen gleichen Volumens auf verschiedenen Oberflächen (aus der Tropfengeometrie berechnet). Je kleiner die Adhäsion, desto kugeliger der Tropfen.

- **Hydrophil** („wasserliebend“, $\theta < 90°$): Die Oberfläche trägt polare Gruppen oder Ionen, etwa Glas mit seinen Si–OH-Gruppen. Wasser bildet Wasserstoffbrücken zur Oberfläche, die Adhäsion ist groß, der Tropfen breitet sich aus.
- **Hydrophob** („wasserscheu“, $\theta > 90°$): Die Oberfläche ist unpolar, etwa Wachs, Paraffin oder PTFE (Teflon). Zwischen Wasser und Oberfläche wirken nur schwache Van-der-Waals-Kräfte; die Wassermoleküle bleiben lieber unter sich. Mehr als etwa 120° erreicht man auf glatten Flächen mit keinem Stoff.
- **Superhydrophob** ($\theta > 150°$, und der Tropfen rollt schon bei wenigen Grad Neigung ab): Das erreicht man nur durch eine besondere Struktur der Oberfläche.

5.2 Superhydrophobie durch Rauigkeit

Auf einer rauen, hydrophoben Oberfläche kann sich ein Wassertropfen nicht in die Vertiefungen hineinschmiegen; das würde zu viel energiereiche Wasseroberfläche erfordern. Er liegt wie ein Fakir auf den Spitzen, darunter bleibt Luft eingeschlossen. Der Tropfen berührt den Festkörper nur auf einem kleinen Flächenanteil f, auf dem Rest berührt er Luft, die ihn gar nicht anzieht. Die Haftung sinkt, der Kontaktwinkel steigt.

Vertiefung: Wie viel Rauigkeit braucht man?

Für einen Tropfen auf Luftpolstern gilt näherungsweise die **Cassie-Baxter-Gleichung** $\cos(\theta^*) = f \cdot (\cos(\theta) + 1) - 1$. Dabei ist θ der Kontaktwinkel auf der glatten Fläche desselben Stoffs und θ^* der auf der rauen. Beispiel: Ein Wachs mit $\theta = 110°$ wird so strukturiert, dass der Tropfen nur noch 10 % der Fläche berührt ($f = 0{,}1$):

$$\cos(\theta^*) = 0{,}1 \cdot (\cos(110°) + 1) - 1 = 0{,}1 \cdot 0{,}658 - 1 = -0{,}934 \quad \Rightarrow \quad \theta^* \approx 159°$$

Aus einer hydrophoben wird eine superhydrophobe Oberfläche.

5.3 Der Lotos-Effekt

Die Oberfläche des Lotusblatts hat eine **Doppelstruktur** (Abbildung 197): Die Zellen der Blattoberseite bilden Noppen (Papillen) von 10 bis 20 µm Höhe, und diese sind dicht mit winzigen Wachsröhrchen von etwa 100 nm Durchmesser besetzt. Das Wachs ist hydrophob, die Strukturen auf zwei Größenebenen lassen fast nur Luft unter dem Tropfen. Der Kontaktwinkel erreicht 160° und mehr, Tropfen rollen schon bei geringster Neigung ab.

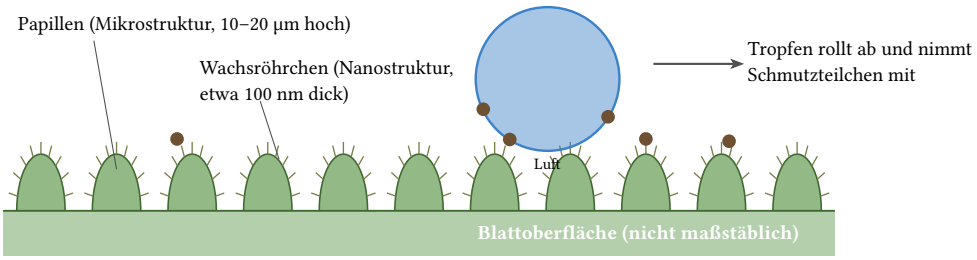


Abbildung 197: Lotos-Effekt (schematisch, nicht maßstäblich). Der Tropfen liegt auf den Spitzen der mit Wachsröhrchen besetzten Papillen. Schmutzteilchen haften am Tropfen stärker als an der Blattoberfläche und werden mitgenommen.

Die **Selbstreinigung** entsteht so: Auch Schmutzteilchen liegen nur auf den Spitzen auf und haften schlecht. Rollt ein Tropfen über sie hinweg, haften sie an der Wasseroberfläche stärker als am Blatt und werden aufgenommen und abtransportiert. Der Effekt ist in der Natur verbreitet, etwa bei Kapuzinerkresse, Kohlrabi und Schilf und bei Insektenflügeln; er hält die Atmungsöffnungen frei und schützt vor Pilzsporen.

Versuch: Superhydrophobe Oberflächen untersuchen

Durchführung. Man tropft mit einer Pipette Wasser (eventuell mit Lebensmittelfarbe) auf ein Blatt der Kapuzinerkresse, auf ein Blatt des Efeus, auf eine Glasplatte und auf einen Objektträger, der kurz in die Flamme einer Kerze gehalten wurde, bis er mit Ruß überzogen ist. Danach streut man etwas Kreidepulver als „Schmutz“ auf die Flächen, neigt sie leicht und tropft erneut Wasser auf. Zuletzt reibt man mit dem Finger über das Kressenblatt und wiederholt den Versuch.

Beobachtung. Auf Kressenblatt und Rußschicht bilden sich fast kugelrunde Tropfen, die bei leichter Neigung abrollen und das Kreidepulver mitnehmen. Auf dem Efeublatt sind die Tropfen flacher und bleiben hängen, auf Glas zerfließen sie. Wo man über das Kressenblatt gerieben hat, bleibt Wasser haften.

Deutung. Kressenblatt und Ruß sind hydrophob und auf der Mikro- und Nanoskala rau: superhydrophob mit Selbstreinigung. Das Efeublatt ist hydrophob, aber glatt. Glas ist hydrophil. Reiben zerstört die empfindliche Wachsstruktur; der Effekt beruht auf der Struktur, nicht allein auf dem Stoff.

Sicherheit. Beim Berußen den Objektträger mit einer Holzklammer halten (heiß); nicht bei offenen Haaren arbeiten. Keine Gefahrstoffe.

5.4 Technische Nachbildung und Grenzen

Nach dem Vorbild der Natur gibt es selbstreinigende Fassadenfarben (seit Ende der 1990er-Jahre), Sprays für Textilien und Schuhe, wasserabweisende Gläser und Beschichtungen gegen Vereisung. Die Technik hat Grenzen: Die feinen Strukturen werden durch Abrieb zerstört, und Pflanzen erneuern ihr Wachs ständig, eine Beschichtung nicht. Öle und Tenside (Spülmittel) benetzen auch hydrophobe Flächen, weil sie die Oberflächenspannung des Wassers senken. Und der Effekt braucht Wasser: Eine Fassade reinigt sich nur, wenn es regnet.

Den umgekehrten Weg geht man bei **superhydrophilen** Oberflächen: Eine dünne Schicht aus Titandioxid-Nanopartikeln wird unter UV-Licht so hydrophil, dass Wasser einen geschlossenen Film bildet. Spiegel und Scheiben beschlagen dann nicht, weil sich keine Tröpfchen bilden. Zugleich zersetzt Titandioxid im Licht organischen Schmutz (**Photokatalyse**), der Wasserfilm spült die Reste ab.

Typischer Fehler

Falsch: Selbstreinigende Oberflächen sind besonders glatt, damit der Schmutz nicht haften kann.

Richtig: Superhydrophobe Oberflächen sind auf der Mikro- und Nanoskala besonders **rau**. Die Rauigkeit verringert die Kontaktfläche zu Wasser und Schmutz; erst zusammen mit einem hydrophoben Material entsteht der Lotos-Effekt.

Fachbegriffe

Kohäsion, Adhäsion: Anziehung zwischen Teilchen desselben Stoffs bzw. verschiedener Stoffe.
Kontaktwinkel: Winkel zwischen Oberfläche und Tropfenrand-Tangente, gemessen durch den Tropfen.
hydrophil, hydrophob: wasserliebend ($\theta < 90°$) bzw. wasserabweisend ($\theta > 90°$).
superhydrophob: Kontaktwinkel über 150°, Tropfen rollen schon bei geringer Neigung ab.
Lotos-Effekt: Selbstreinigung superhydrophober Oberflächen mit hydrophobem Material und Mikro-Nano-Doppelstruktur.
Photokatalyse: Beschleunigung einer Reaktion durch einen Katalysator, der Licht absorbiert (z. B. Titandioxid).

Üben: **noctua** ↗

6 Nanomaterialien: Chancen und Risiken

BP 3.4.8 (3) 2027 nur mündlich

Nanomaterialien stecken längst in Alltagsprodukten: in Sonnencremes, Zahnpasta, Autoreifen, Lacken, Textilien, Batterien und Impfstoffen. Gerade die besonderen Eigenschaften, die sie nützlich machen, werfen aber auch die Frage auf, ob sie Mensch und Umwelt anders schaden können als derselbe Stoff in kompakter Form.

6.1 Anwendungen

Tabelle 43 zeigt eine Auswahl. In fast allen Fällen nutzt man entweder die große Oberfläche oder eine größenabhängige Eigenschaft.

Nanomaterial	genutzte Eigenschaft	Anwendung
Titandioxid, Zinkoxid	absorbieren und streuen UV-Strahlung; Teilchen unter etwa 100 nm streuen sichtbares Licht kaum	mineralische UV-Filter in Sonnencremes, die nicht weiß aussehen
Titandioxid	Photokatalyse, Superhydrophilie	selbstreinigende Scheiben und Fliesen, beschlagfreie Spiegel
Silber	gibt antibakteriell wirkende Silber-Ionen ab; große Oberfläche	Wundauflagen, Textilien gegen Geruch, Beschichtungen in Kühlschränken
Siliciumdioxid, Industrieruß	große Oberfläche, bilden Netzwerke	Verdickungsmittel in Lacken und Zahnpasta; Verstärkung von Autoreifen
Platin, Palladium, Rhodium	großer Anteil an Oberflächenatomen	Abgaskatalysatoren, Brennstoffzellen
Kohlenstoff-Nanoröhren, Graphen	Festigkeit, elektrische Leitfähigkeit	Verbundwerkstoffe (Sportgeräte), Elektroden von Lithium-Ionen-Akkus
Lipid-Nanopartikel	umhüllen und schützen empfindliche Wirkstoffe, werden von Zellen aufgenommen	mRNA-Impfstoffe (seit 2020), Arzneimittel
Quantenpunkte	größenabhängige Leuchtfarbe	Bildschirme, Markierung von Zellen in der Medizin

Tabelle 43: Anwendungen von Nanomaterialien (Auswahl).

6.2 Chancen

- **Ressourcen und Energie:** Katalysatoren mit Nanoteilchen sparen Edelmetall; leichte Verbundwerkstoffe sparen Treibstoff; Nanomaterialien verbessern Akkus und Solarzellen (Kapitel 9).
- **Gesundheit:** Mineralische UV-Filter schützen die Haut ohne organische Filtersubstanzen, die Allergien auslösen können. Lipid-Nanopartikel haben die schnelle Entwicklung von mRNA-Impfstoffen ermöglicht. Nanopartikel können Wirkstoffe gezielt zu kranken Zellen bringen.
- **Umwelt:** Selbstreinigende Oberflächen sparen Reinigungsmittel und Wasser.

6.3 Risiken

Ob ein Nanomaterial gefährlich ist, hängt vom **Stoff**, von Größe, Form, Oberfläche und Löslichkeit und vor allem von der **Exposition** ab: Gefährlich kann nur werden, was in den Körper oder in die Umwelt gelangt. Das kann in jeder Phase des Lebenswegs eines Produkts geschehen (Abbildung 198).

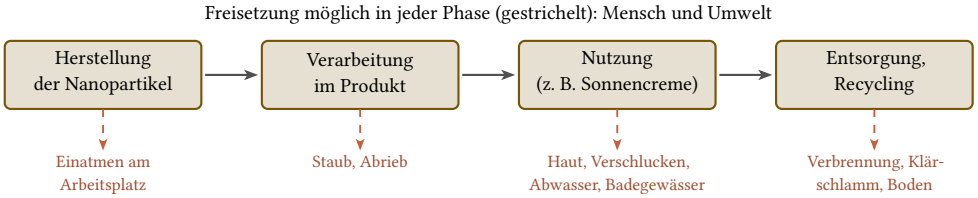


Abbildung 198: Lebensweg eines Nanoprodukts mit möglichen Wegen der Freisetzung. Am höchsten ist die Belastung meist für Beschäftigte, die Nanopulver herstellen und verarbeiten.

- **Aufnahme in den Körper:** Freie Nanopartikel in der Luft gelangen beim Einatmen bis in die Lungenbläschen, wo sie von Fresszellen schlechter beseitigt werden als größere Staubteilchen. Einige können ins Blut übertreten. Über gesunde Haut gelangen die Partikel aus Sonnencremes nach heutigem Kenntnisstand nicht in nennenswerter Menge in den Körper; in eine Creme eingebunden, sind sie nicht frei beweglich.

- **Reaktivität:** Die große Oberfläche kann reaktive Sauerstoffverbindungen erzeugen, die Zellen schädigen.
- **Form:** Lange, starre Kohlenstoff-Nanoröhren wirken in Tierversuchen ähnlich wie Asbestfasern.
- **Umwelt:** Silber-Nanopartikel aus Textilien gelangen beim Waschen ins Abwasser; Silber-Ionen schaden Bakterien auch dort, wo sie nützlich sind, etwa in Kläranlagen. Wie sich Nanopartikel in Boden und Gewässern verhalten, ist schwer zu messen und noch unvollständig erforscht.

6.4 Regeln und Vorsorge

In der EU gibt es kein eigenes Nano-Gesetz; Nanomaterialien werden in den bestehenden Regelwerken gesondert erfasst:

- Die **Definition** von 2022 (siehe Kapitel 4) legt fest, was als Nanomaterial gilt.
- Seit 2013 müssen Kosmetika Nanomaterialien in der Liste der Inhaltsstoffe mit dem Zusatz „(nano)“ kennzeichnen, zum Beispiel „Titanium Dioxide (nano)“.
- Seit 2020 verlangt die Chemikalienverordnung REACH für Nanoformen eines Stoffs eigene Angaben zu Eigenschaften und Gefahren.
- Der Lebensmittelfarbstoff Titandioxid (E 171), der zu einem Teil aus Nanopartikeln besteht, ist in der EU seit 2022 verboten. Die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit hatte 2021 festgestellt, dass eine erbgutschädigende Wirkung nicht ausgeschlossen werden kann. Ein Schaden war nicht nachgewiesen; das Verbot folgt dem **Vorsorgeprinzip**: Bei begründetem Verdacht und unsicherer Datenlage handelt man vorsorglich, statt auf den Beweis eines Schadens zu warten.

6.5 Chancen und Risiken bewerten

Eine Bewertung verlangt mehr als eine Liste von Vor- und Nachteilen. Ein bewährtes Vorgehen:

Merksatz

a) **Sachverhalt klären:** Welches Material, welche Anwendung, welche Eigenschaft wird genutzt?
b) **Handlungsoptionen nennen:** zum Beispiel Nanoprodukt, herkömmliches Produkt, Verzicht.
c) **Kriterien festlegen und gewichten:** Nutzen, Gesundheit (Verbraucher, Beschäftigte), Umwelt, Kosten, Nachhaltigkeit, Wissenslücken.
d) **Optionen anhand der Kriterien vergleichen,** mit Belegen; Unsicherheiten offen benennen.
e) **Begründetes Urteil fällen** und die eigene Gewichtung offenlegen; Bedingungen nennen (z. B. „vertretbar, solange …“).

Beispiel 4

Sonnencreme mit Nano-Titandioxid. *Optionen:* Creme mit Nano-TiO_2 (durchsichtig), mit organischen UV-Filtern oder mit grobem TiO_2 (weiß). *Kriterien:* Schutz vor Hautkrebs (hoch gewichtet), Aufnahme in den Körper, Umwelt, Akzeptanz. *Abwägung:* Die Partikel dringen nach heutigem Wissen nicht durch gesunde Haut; riskanter ist das Einatmen, also ein Spray. Organische Filter können Allergien auslösen, eine weiße Creme wird oft zu dünn aufgetragen. *Urteil:* Als Creme vertretbar, als Spray nicht; die Kennzeichnung „(nano)“ ermöglicht eine informierte Entscheidung.

Fachbegriffe

Exposition: Ausmaß, in dem Mensch oder Umwelt einem Stoff ausgesetzt sind; Voraussetzung jeder Gefährdung.
Vorsorgeprinzip: bei begründetem Verdacht und unsicherem Wissen vorbeugend handeln, ohne den Nachweis eines Schadens abzuwarten.
Kennzeichnung „(nano)“: Pflicht für Nanomaterialien in Kosmetika (EU, seit 2013).
Lebensweg: Herstellung, Verarbeitung, Nutzung und Entsorgung eines Produkts.

Üben: **noctua** ↗

7 Licht und Farbe

BP 3.4.8 (4), 3.4.8 (1) 2027 nur mündlich

Warum ist eine Karotte orange, eine Jeans blau und Wasser farblos? Die Antwort verbindet Physik und Chemie: Ein Stoff ist farbig, wenn seine Elektronen einen Teil des sichtbaren Lichts aufnehmen können. Welcher Teil das ist, hängt davon ab, wie die Elektronen im Molekül verteilt sind, und hier hilft das Orbitalmodell.

7.1 Licht, Spektrum und Komplementärfarbe

Sichtbares Licht ist elektromagnetische Strahlung mit Wellenlängen von etwa 380 nm (violett) bis 750 nm (rot). Licht besteht aus Photonen; jedes trägt die Energie

$$E = h \cdot f = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

mit der Planck-Konstante $h = 6{,}626 \cdot 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s}$ und der Lichtgeschwindigkeit $c = 2{,}998 \cdot 10^{8}\ \frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}$. Kurzwelliges Licht ist energiereicher als langwelliges.

Weißes Licht enthält alle Wellenlängen. Absorbiert ein Stoff einen Teil davon, sieht das Auge die übrigen Wellenlängen. Der Farbeindruck ist dann die **Komplementärfarbe** der absorbierten Farbe. Komplementärfarben liegen sich im Farbkreis gegenüber (Abbildung 199, Tabelle 44): Ein Stoff, der blaues Licht absorbiert, erscheint gelb bis orange; ein Stoff, der gelbes Licht absorbiert, erscheint blau bis violett.

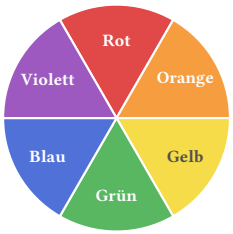


Abbildung 199: Farbkreis: gegenüberliegende Farben sind komplementär.

absorbiert (nm)	absorbierte Farbe	Farbeindruck
400–435	Violett	Gelbgrün
435–480	Blau	Gelb
480–490	Grünblau	Orange
490–500	Blaugrün	Rot
500–560	Grün	Purpur
560–580	Gelbgrün	Violett
580–595	Gelb	Blau
595–605	Orange	Grünblau
605–750	Rot	Blaugrün

Tabelle 44: Absorbierte Farbe und Farbeindruck (gerundete Bereiche).

7.2 Absorption auf der Teilchenebene

Ein Photon wird absorbiert, wenn seine Energie genau dem Abstand zwischen einem besetzten und einem unbesetzten Energieniveau eines Elektrons entspricht ($\Delta E = h \cdot \frac{c}{\lambda}$). Am leichtesten anzuregen sind die Elektronen im höchsten besetzten Orbital, dem **HOMO** (highest occupied molecular orbital); sie gehen in das niedrigste unbesetzte Orbital über, das **LUMO** (lowest unoccupied molecular orbital). Der Molekülzustand mit dem angeregten Elektron heißt **angeregter Zustand**; die aufgenommene Energie wird meist sofort als Wärme abgegeben, manchmal als Licht (Fluoreszenz).

Die Elektronen von σ-Bindungen sind fest gebunden; ihr HOMO-LUMO-Abstand ist groß und entspricht UV-Strahlung. Deshalb sind Alkane, Alkohole und Wasser farblos. Auch eine isolierte C=C-Doppelbindung absorbiert erst im UV (Ethen bei etwa 170 nm). Erst ausgedehnte π-Elektronensysteme haben so kleine Energieabstände, dass sichtbares Licht absorbiert wird. β-Carotin, der Farbstoff der Karotte, hat elf konjugierte Doppelbindungen und absorbiert blaues Licht um 450 nm (Abbildung 200).

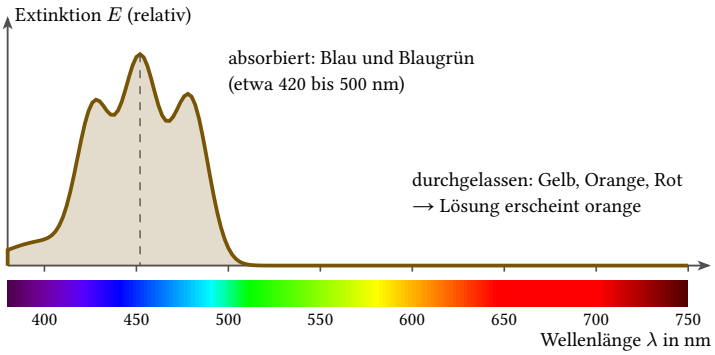


Abbildung 200: Absorptionsspektrum einer β-Carotin-Lösung (Form schematisch nach den bekannten Maxima). Absorbiert wird blaues und blaugrünes Licht; die Lösung erscheint in der Komplementärfarbe Orange.

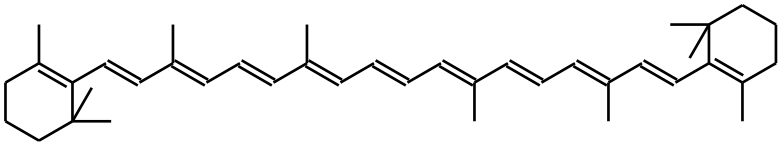


Abbildung 201: β-Carotin: neun konjugierte Doppelbindungen in der Kette und je eine in den beiden Ringen, zusammen elf.

7.3 Konjugierte Systeme und das Elektronengasmodell

Je länger das konjugierte System, desto langwelliger das absorbierte Licht. Das lässt sich mit einem einfachen Modell verstehen, dem **Elektronengasmodell** von Hans Kuhn (1948): Die delokalisierten π-Elektronen bewegen sich frei entlang der Kette wie Teilchen in einem eindimensionalen Kasten der Länge L, den sie nicht verlassen können (Abbildung 202).

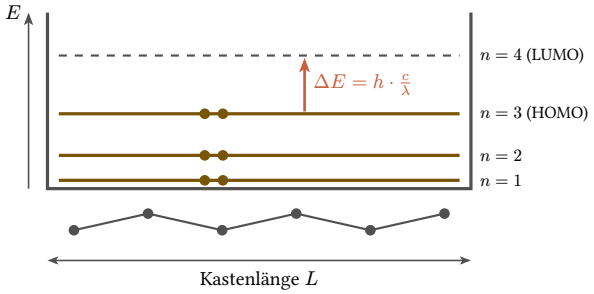


Abbildung 202: Elektronengasmodell für ein System mit sechs π-Elektronen. Die Elektronen füllen die drei untersten Niveaus paarweise; Licht hebt ein Elektron vom HOMO ins LUMO.

Herleitung. Ein Elektron in einem Kasten verhält sich wie eine Welle (de Broglie: $\lambda = \frac{h}{p}$). An den Wänden muss die Welle Knoten haben; es passen also nur stehende Wellen mit $L = n \cdot \frac{\lambda}{2}$, das heißt $\lambda_n = \frac{2L}{n}$ mit $n = 1, 2, 3, \ldots$ Für die Energie gilt $E = \frac{p^2}{2m}$ mit $p = \frac{h}{\lambda_n} = \frac{nh}{2L}$:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

Die Energie ist gequantelt und wächst mit n^2. Hat das System N π-Elektronen (gerade Zahl), so besetzen sie paarweise die Niveaus $n = 1$ bis $n = \frac{N}{2}$; das HOMO hat $n = \frac{N}{2}$, das LUMO $n = \frac{N}{2} + 1$. Der Abstand ist

$$\Delta E = E_{\frac{N}{2}+1} - E_{\frac{N}{2}} = \frac{h^2}{8mL^2} \cdot \left(\left(\frac{N}{2} + 1 \right)^2 - \left(\frac{N}{2} \right)^2 \right) = \frac{h^2 (N+1)}{8mL^2}.$$

Mit $\Delta E = h \cdot \frac{c}{\lambda}$ folgt für die Wellenlänge des absorbierten Lichts

$$\lambda = \frac{8mcL^2}{h(N+1)}.$$

Weil L quadratisch und N nur linear eingeht, wird λ mit wachsender Kettenlänge größer: **Längere konjugierte Systeme absorbieren langwelligeres Licht.**

Beispiel 5

Ein Polymethin-Farbstoff. Im Kation $(CH_3)_2N{-}(CH{=}CH)_2{-}CH{=}N^+(CH_3)_2$ liegen zwischen den beiden Stickstoffatomen $p = 5$ Kohlenstoffatome. Das π-System enthält $N = p + 3 = 8$ Elektronen (je eines von den fünf C-Atomen, drei von den beiden N-Atomen). Nach Kuhn reicht der Kasten um eine Bindungslänge über jedes N-Atom hinaus: $L = (p+3)\cdot l = 8 \cdot 139\ \text{pm} = 1112\ \text{pm}$ (l: mittlere Bindungslänge im konjugierten System).

$$\lambda = \frac{8 \cdot 9{,}109 \cdot 10^{-31}\ \text{kg} \cdot 2{,}998 \cdot 10^{8}\ \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot \left(1{,}112 \cdot 10^{-9}\ \text{m}\right)^2}{6{,}626 \cdot 10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s} \cdot 9} = 4{,}53 \cdot 10^{-7}\ \text{m} = 453\ \text{nm}$$

Der Farbstoff absorbiert blaues Licht und erscheint gelb. Mit einer CH=CH-Gruppe mehr ($p = 7$, $N = 10$, $L = 1390$ pm) ergibt das Modell 579 nm, also eine Verschiebung um 126 nm. Gemessen wird bei solchen Farbstoffen eine Verschiebung von etwa 100 nm je CH=CH-Gruppe: Das Modell gibt den Trend richtig wieder.

Grenzen des Modells. Das Modell vernachlässigt die Abstoßung der Elektronen untereinander und nimmt alle Bindungen als gleich lang an. Das trifft auf symmetrische Polymethin-Farbstoffe gut zu, deren Grenzformeln gleichwertig sind. Bei Polyenen wie β-Carotin wechseln sich kurze und lange Bindungen ab; dort steigt λ mit der Kettenlänge viel langsamer, als das Modell vorhersagt.

7.4 Chromophore, Auxochrome und Antiauxochrome

Den Teil eines Moleküls, der für die Lichtabsorption verantwortlich ist, nennt man **Chromophor**. Das ist in organischen Farbstoffen ein ausgedehntes konjugiertes System, oft mit Gruppen wie –N=N– (Azogruppe), $>C=O$ oder aromatischen Ringen. Die Farbe lässt sich durch Substituenten gezielt verändern:

- **Auxochrome** sind Elektronendonatoren mit freien Elektronenpaaren, die sie ins π-System einbringen: $-OH$, $-OR$, $-NH_2$, $-NR_2$, $-O^-$.
- **Antiauxochrome** sind Elektronenakzeptoren, die Elektronendichte aus dem π-System abziehen: $-NO_2$, $>C=O$, $-COOH$, $-C\equiv N$.

Sitzen ein Donator und ein Akzeptor an den beiden Enden eines konjugierten Systems (**Push-pull-System**), lassen sich Grenzformeln mit getrennten Ladungen formulieren; das π-System wird effektiv verlängert, die Elektronen werden leichter angeregt. Die Absorption verschiebt sich zu größeren Wellenlängen; das nennt man eine **bathochrome Verschiebung** („zum Tiefen hin“: gelb → rot → blau). Eine Verschiebung zu kleineren Wellenlängen heißt **hypsochrom**. Auch Änderungen des pH-Werts können Donatoren oder Akzeptoren erzeugen oder entfernen; darauf beruhen Säure-Base-Indikatoren (Kapitel 8 und CL3).

7.5 Lambert-Beer und Fotometrie

Je mehr Farbstoff eine Lösung enthält, desto mehr Licht absorbiert sie. In einem **Fotometer** wird Licht einer Wellenlänge durch eine Küvette mit der Lösung geschickt und seine Intensität vorher (I_0) und nachher (I) gemessen (Abbildung 203). Die **Extinktion** ist $E = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right)$. Für verdünnte Lösungen gilt das **Lambert-Beer-Gesetz** in der Schreibweise der Formelsammlung:

Merksatz

$$E_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot d$$

E_λ: Extinktion bei der Wellenlänge λ; ε_λ: molarer Extinktionskoeffizient (Stoffkonstante, Einheit $\frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{cm}}$); c: Stoffmengenkonzentration; d: Schichtdicke der Küvette. Die Extinktion ist proportional zur Konzentration; gemessen wird im Absorptionsmaximum.

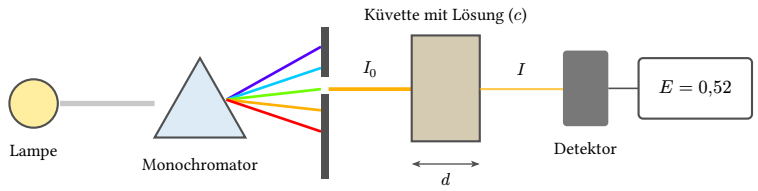


Abbildung 203: Aufbau eines Fotometers (schematisch). Der Monochromator zerlegt das Licht; nur eine Wellenlänge fällt durch die Küvette auf den Detektor.

Versuch: Fotometrische Bestimmung eines Lebensmittelfarbstoffs

Durchführung. Aus einer Stammlösung von Brillantblau FCF (E 133) stellt man Kalibrierlösungen von 1 bis 6 $\frac{\mu mol}{L}$ her. Man nimmt das Absorptionsspektrum einer Lösung auf und bestimmt das Maximum. Bei dieser Wellenlänge misst man die Extinktion aller Kalibrierlösungen und eines blauen Getränks in Küvetten mit $d = 1$ cm; als Nullwert dient Wasser.

Beobachtung. Das Maximum liegt bei 630 nm. Messwerte: siehe Abbildung 204; das Getränk hat $E_{630} = 0{,}455$.

Deutung. Die Messpunkte liegen auf einer Ursprungsgeraden mit der Steigung $0{,}130\ \frac{L}{\mu mol}$; daraus folgt $\varepsilon_{630} = 0{,}130\ \frac{L}{\mu mol \cdot cm} = 1{,}30 \cdot 10^5\ \frac{L}{mol \cdot cm}$. Das Getränk enthält $c = \frac{0{,}455}{0{,}130\ \frac{L}{\mu mol}} = 3{,}5\ \frac{\mu mol}{L}$, mit $M = 792{,}85\ \frac{g}{mol}$ also $\beta = 3{,}5 \cdot 10^{-6}\ \frac{mol}{L} \cdot 792{,}85\ \frac{g}{mol} = 2{,}8\ \frac{mg}{L}$.

Sicherheit. Lebensmittelfarbstoffe sind keine Gefahrstoffe; Getränke im Labor nicht trinken.

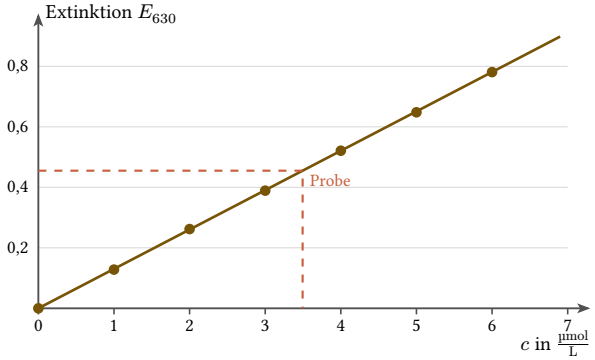


Abbildung 204: Kalibriergerade für Brillantblau FCF bei 630 nm und $d = 1$ cm (Messwerte aus dem Versuch). Die Konzentration der Probe liest man an der Geraden ab oder berechnet sie aus der Steigung.

Typischer Fehler

Falsch: Eine rote Lösung absorbiert rotes Licht.

Richtig: Eine rote Lösung lässt rotes Licht durch und absorbiert die Komplementärfarbe, hier Blaugrün. Gemessen wird deshalb im Absorptionsmaximum, nicht bei der Wellenlänge der sichtbaren Farbe.

Fachbegriffe

Komplementärfarbe: Farbeindruck, der entsteht, wenn eine Farbe aus weißem Licht entfernt wird; im Farbkreis gegenüber.
HOMO, LUMO: höchstes besetztes und niedrigstes unbesetztes Orbital; ihr Abstand bestimmt die Lichtabsorption.
Elektronengasmodell: delokalisierte π-Elektronen als Teilchen in einem Kasten; $\lambda = \frac{8mcL^2}{h(N+1)}$.
Chromophor: farbgebendes konjugiertes System eines Moleküls.
Auxochrom, Antiauxochrom: Elektronendonator bzw. -akzeptor am Chromophor; verschieben die Absorption.
bathochrome Verschiebung: Verschiebung der Absorption zu größeren Wellenlängen.
Extinktion: $E = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right)$; nach Lambert-Beer $E_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot d$.
Fotometer: Gerät zur Messung der Extinktion bei einer Wellenlänge.

Üben: **noctua** ↗ Ausprobieren: **Farbe und Kettenlänge** ↗

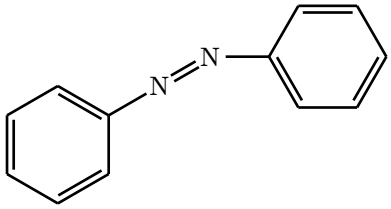
8 Farbstoffklassen

BP 3.4.8 (4) 2027 nur mündlich

Ein **Farbstoff** ist ein farbiger Stoff, der sich im Anwendungsmedium löst und sich an das zu färbende Material bindet, etwa an eine Faser. Ein **Pigment** dagegen ist im Anwendungsmedium unlöslich und wird als feines Pulver in Lacke oder Kunststoffe eingebettet. Man ordnet Farbstoffe nach ihrem Chromophor in Klassen. Vier davon zeigen die wichtigsten Prinzipien.

8.1 Azofarbstoffe

Mehr als die Hälfte aller technisch genutzten Farbstoffe sind **Azofarbstoffe**. Ihr Chromophor ist die **Azogruppe** –N=N– zwischen zwei aromatischen Ringen, die zusammen ein ausgedehntes konjugiertes System bilden. Das einfachste Beispiel, Azobenzol, ist orangegelb:



Azofarbstoffe entstehen in zwei Schritten, die Peter Griess 1858 entdeckte:

1. Diazotierung. Ein aromatisches Amin wird in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit umgesetzt. Aus Nitrit und Säure entsteht salpetrige Säure, die die Aminogruppe in eine Diazoniumgruppe überführt:

$$\mathrm{Ar{-}NH_2 + NO_2^- + 2H_3O^+ \rightarrow Ar{-}N^+{\equiv}N + 4H_2O}$$

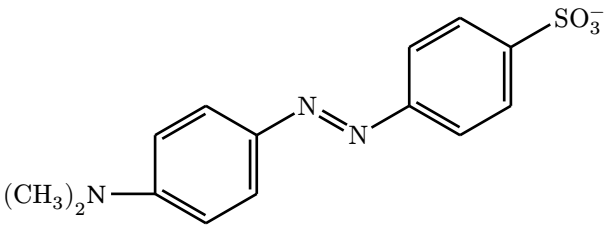
Das **Diazonium-Ion** ist nur bei 0 bis 5 °C beständig; bei höherer Temperatur spaltet es Stickstoff ab und zersetzt sich zum Phenol. Man arbeitet deshalb im Eisbad.

2. Azokupplung. Das Diazonium-Ion ist ein schwaches **Elektrophil**. Es greift nur aromatische Ringe an, die durch einen starken Elektronendonator aktiviert sind, also Phenolate oder aromatische Amine, und zwar meist in para-Stellung. Die **Azokupplung** ist eine elektrophile aromatische Substitution wie die Bromierung von Benzol (CL5): Das Elektrophil bildet mit dem π-System ein Arenium-Ion, das ein Proton abgibt und so das aromatische System zurückgewinnt.

$$\mathrm{Ar{-}N^+{\equiv}N + C_6H_5{-}O^- \rightarrow Ar{-}N{=}N{-}C_6H_4{-}O^- + H^+}$$

Beispiel 6

Methylorange. Diazotiert man Sulfanilsäure (4-Aminobenzolsulfonsäure) und kuppelt das Diazonium-Ion mit N,N-Dimethylanilin, entsteht der Indikator Methylorange. Die Sulfonatgruppe macht ihn wasserlöslich, die Dimethylaminogruppe ist ein starkes Auxochrom.



In saurer Lösung (unterhalb von pH 3,0) wird ein Stickstoffatom der Azogruppe protoniert. Dabei entsteht ein Kation, dessen positive Ladung über die Azogruppe bis zur Dimethylaminogruppe delokalisiert ist; in der einen Grenzformel trägt der Stickstoff der Aminogruppe die Ladung, der benachbarte Ring hat eine chinoide Struktur. Das Push-pull-System ist stärker ausgeprägt, die Absorption verschiebt sich bathochrom: Die Lösung wird rot. Oberhalb von pH 4,4 liegt die gelborange Form vor (Umschlagsbereich 3,0 bis 4,4 laut Formelsammlung; Anwendung bei Titrationen in CL3).

Versuch: Synthese des Azofarbstoffs Orange II

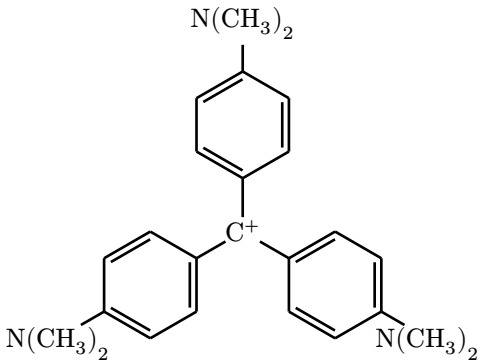
Durchführung. In einem Becherglas im Eisbad löst man 1 g Sulfanilsäure in 10 mL Natriumcarbonat-Lösung ($w = 2{,}5\%$) und gibt 0,4 g Natriumnitrit zu. Diese Lösung tropft man unter Rühren in 10 mL kalte Salzsäure ($c = 1\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$) mit

etwas Eis; es fällt das Diazoniumsalz aus. In einem zweiten Becherglas löst man 0,8 g 2-Naphthol in 10 mL Natronlauge ($c = 2\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) und kühlt im Eisbad. Die Diazonium-Suspension wird langsam zur Naphthol-Lösung gegeben. Ein Stück Baumwoll- und ein Stück Wollstoff werden 5 min in die Farbstofflösung gelegt und gespült.
Beobachtung. Bei der Kupplung färbt sich die Mischung sofort tief orangerot. Die Wolle wird kräftig orange gefärbt, Baumwolle nur blass.
Deutung. Sulfanilsäure wird diazotiert; das Diazonium-Ion kuppelt mit dem Naphtholat-Ion (aktivierter Aromat) in einer elektrophilen Substitution zu Orange II. Die Sulfonatgruppe des Farbstoffs bindet über Ionenbindungen an die protonierten Aminogruppen der Wolle (einer Proteinfaser, CL4); Baumwolle (Cellulose) hat keine solchen Gruppen.
Sicherheit. Natriumnitrit ist giftig, brandfördernd und umweltgefährlich (u. a. GHS03, GHS06, GHS09); 2-Naphthol ist gesundheitsschädlich und umweltgefährlich (u. a. GHS07, GHS09); Natronlauge ($c = 2\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) ist ätzend (GHS05). Schutzbrille, Handschuhe, Reste gesammelt entsorgen.

Azofarbstoffe sind preiswert und in allen Farben von Gelb bis Schwarz herstellbar. Manche lassen sich im Körper oder auf der Haut reduktiv an der Azogruppe spalten; dabei entstehen wieder aromatische Amine. Einige dieser Amine sind krebserzeugend. Textilien, die Azofarbstoffe enthalten, aus denen solche Amine entstehen können, dürfen in der EU nicht verkauft werden. Für sechs Lebensmittelfarbstoffe, darunter fünf Azofarbstoffe wie Tartrazin (E 102), gilt seit 2010 der Warnhinweis „Kann Aktivität und Aufmerksamkeit bei Kindern beeinträchtigen“.

8.2 Triphenylmethanfarbstoffe

In **Triphenylmethanfarbstoffen** trägt ein zentrales Kohlenstoffatom drei aromatische Ringe. Ein Beispiel ist das tiefviolette **Kristallviolett**, das in der Mikrobiologie zur Gram-Färbung von Bakterien und früher in Tinten diente:



Das zentrale Kohlenstoffatom ist sp²-hybridisiert: Seine drei Bindungen liegen in einer Ebene, die drei Ringe sind wie die Blätter eines Propellers nur wenig gegen diese Ebene verdreht, und sein leeres p-Orbital verbindet die π-Systeme aller drei Ringe. Die positive Ladung ist über das zentrale Atom, die drei Ringe und die drei Stickstoffatome delokalisiert; man kann Grenzformeln zeichnen, in denen jeweils ein N-Atom die Ladung trägt ($=\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ an einem chinoiden Ring). Das ausgedehnte System absorbiert gelbes Licht um 590 nm, der Farbstoff ist violett.

Setzt man Natronlauge zu, entfärbt sich Kristallviolett langsam. Ein Hydroxid-Ion lagert sich als Nucleophil an das zentrale Kohlenstoffatom an. Dieses wird sp³-hybridisiert und tetraedrisch; die drei Ringe sind nun durch eine σ-Bindung voneinander getrennt, die Delokalisierung ist unterbrochen. Die entstehende **Carbinolbase** absorbiert nur im UV und ist farblos. Weil die Entfärbung messbar langsam abläuft, eignet sie sich zur Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Fotometer (CL2, Aufgaben).

Nach demselben Prinzip arbeitet der Indikator **Phenolphthalein**: In saurer und neutraler Lösung ist sein zentrales Kohlenstoffatom sp³-hybridisiert (farblos). Ab etwa pH 8,2 entsteht durch Deprotonierung und Ringöffnung ein Dianion mit sp²-hybridisiertem Zentralatom und durchgehend delokalisierten Elektronen: Die Lösung wird pink.

Merksatz
Farbig ist ein Molekül nur, solange sein π-System durchgehend konjugiert ist. Wird ein Kohlenstoffatom im Chromophor durch eine Anlagerung von sp² zu sp³ umhybridisiert, ist die Delokalisierung unterbrochen, und die Farbe verschwindet.

8.3 Indigo und die Küpenfärberei

Indigo ist der Farbstoff der Jeans und einer der ältesten Farbstoffe der Menschheit; man gewann ihn aus der tropischen Indigopflanze oder in Europa aus dem Färberwaid. Sein Molekül ist eben und enthält zwei Carbonylgruppen als Akzeptoren und zwei NH-Gruppen als Donatoren, verbunden durch ein konjugiertes System mit einer zentralen C=C-Doppelbindung:

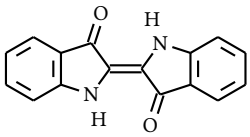


Abbildung 205: Strukturformel von Indigo (trans-Form). Zwischen den N–H-Gruppen und den Carbonyl-Sauerstoffatomen bilden sich innerhalb des Moleküls Wasserstoffbrücken.

Indigo ist in Wasser unlöslich, und zwar wegen seiner Wasserstoffbrücken und der flachen, dicht packbaren Moleküle. Man färbt deshalb nach dem Prinzip der **Küpenfärberei**:

a) **Verküpen:** In alkalischer Lösung wird Indigo mit einem Reduktionsmittel, heute Natriumdithionit ($Na_2S_2O_4$), zu **Leukoindigo** („weißes Indigo“) reduziert. Die Carbonylgruppen werden zu Enolat-Gruppen $-O^-$; die Lösung ist gelb und wasserlöslich, weil die Konjugation verändert ist und das Molekül Ladungen trägt.
b) **Färben:** Die Faser wird in die gelbe Küpe getaucht und nimmt Leukoindigo auf.
c) **Oxidieren:** An der Luft oxidiert der Sauerstoff Leukoindigo zurück zu Indigo, das in der Faser unlöslich festsitzt. Der Stoff wird vor den Augen von Gelbgrün zu Blau.

Weil Indigo nur in den äußeren Schichten der Baumwollfaser sitzt, reibt es sich ab: Jeans verblassen an den Knien („used look“).

8.4 Carotinoide und andere Naturfarbstoffe

Carotinoide wie β-Carotin (Karotte, Lebensmittelfarbstoff E 160a) und Lycopin (Tomate) sind lange Polyene. In Pflanzen fangen sie als Antennenpigmente Licht für die Photosynthese ein und schützen das Chlorophyll vor zu viel Licht. **Anthocyane** färben Rotkohl, Kirschen und viele Blüten; ihre Farbe hängt vom pH-Wert ab, weil Protonierung und Deprotonierung die Donator- und Akzeptorgruppen am konjugierten System verändern (Rotkohlsaft als Indikator, CL3). **Chlorophyll** und der rote Blutfarbstoff Häm enthalten ein großes ringförmiges konjugiertes System mit einem Metall-Ion in der Mitte; sie sind Komplexverbindungen.

Fachbegriffe

Farbstoff, Pigment: im Anwendungsmedium löslicher bzw. unlöslicher farbiger Stoff.
Azofarbstoff: Farbstoff mit der Azogruppe –N=N– zwischen aromatischen Ringen.
Diazotierung: Umsetzung eines aromatischen Amins mit Nitrit in saurer Lösung zum Diazonium-Ion (0–5 °C).
Azokupplung: elektrophile aromatische Substitution eines Diazonium-Ions an einem aktivierten Aromaten.
Triphenylmethanfarbstoff: Farbstoff mit drei aromatischen Ringen an einem sp^2-hybridisierten Zentralatom (z. B. Kristallviolett).
Küpenfärberei: Färben mit einem unlöslichen Farbstoff, der zur löslichen Leukoform reduziert und auf der Faser wieder oxidiert wird (z. B. Indigo).
Carotinoide: Polyen-Farbstoffe der Pflanzen, z. B. β-Carotin.

Üben: **noctua** ↗

9 Farbstoffe in Forschung und Entwicklung

BP 3.4.8 (4) 2027 nur mündlich

Die Farbstoffchemie ist ein Lehrstück dafür, wie Grundlagenforschung, Industrie und Gesellschaft zusammenwirken. Sie begann als Zufallsfund eines Studenten, machte Deutschland im 19. Jahrhundert zum Zentrum der chemischen Industrie, brachte die ersten synthetischen Arzneimittel hervor und liefert heute Werkstoffe für Solarzellen, Bildschirme und die medizinische Forschung (Abbildung 206).

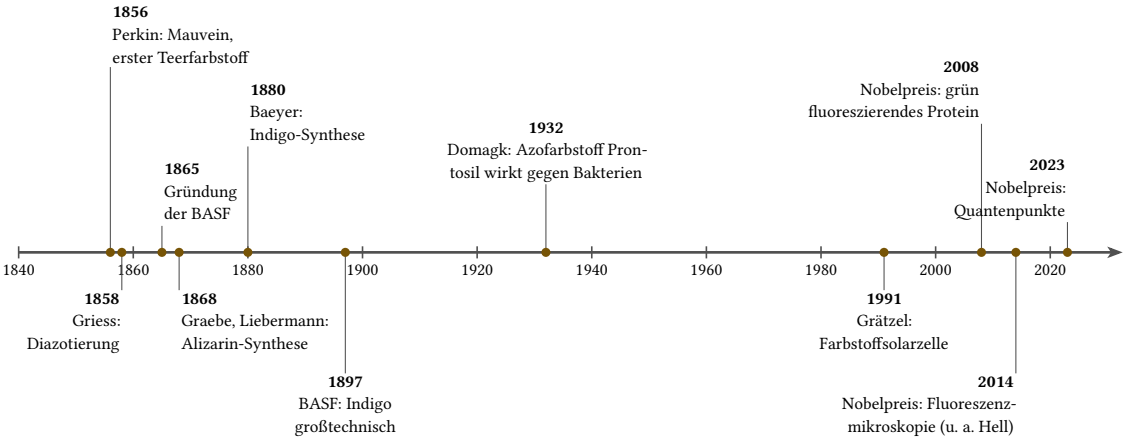


Abbildung 206: Stationen der Farbstoffchemie von 1856 bis heute.

9.1 Wissenschaftsgeschichte: von der Pflanze zur Teerfarbe

Bis Mitte des 19. Jahrhunderts färbte man mit Naturstoffen: Rot aus der Wurzel des Krapps (Wirkstoff Alizarin), Blau aus Indigopflanzen oder Färberwaid, Purpur aus Meeresschnecken, das für ein Gramm Farbstoff Tausende Schnecken verbrauchte. Farbige Kleidung war teuer.

1856 versuchte der 18-jährige William Henry Perkin in London, das Malariamittel Chinin zu synthetisieren. Er erhielt stattdessen aus Anilin, einem Bestandteil des Steinkohlenteers, einen violetten Farbstoff, das **Mauvein**. Perkin gründete eine Fabrik, und Mauve wurde zur Modefarbe. In den folgenden Jahrzehnten entstanden aus dem Abfallprodukt Steinkohlenteer Hunderte neuer „Teerfarben“. In Deutschland wurden Unternehmen gegründet, die heute noch Weltkonzerne sind, darunter 1865 in Mannheim die **Badische Anilin- und Soda-Fabrik** (BASF) mit dem Werk in Ludwigshafen.

Zwei Synthesen zeigen, wie die Wissenschaft die Natur einholte:

- **Alizarin:** Carl Graebe und Carl Liebermann klärten 1868 die Struktur auf und synthetisierten es aus Anthracen, ebenfalls einem Teerbestandteil. Innerhalb weniger Jahre ersetzte das synthetische Alizarin den Krapp. Der Krappanbau, etwa in Südfrankreich und den Niederlanden, brach zusammen; ganze Landstriche verloren ihre Einnahmequelle.
- **Indigo:** Adolf von Baeyer arbeitete fast zwei Jahrzehnte an Indigo; 1880 gelang ihm die Synthese, 1883 die Strukturaufklärung. Die erste Synthese war für die Industrie zu teuer. Erst ein Verfahren nach Karl Heumann ermöglichte der BASF 1897 die großtechnische Herstellung, nach jahrelanger Entwicklung und mit enormen Investitionen. Um 1913 stammte der größte Teil des weltweit verbrauchten Indigos aus deutschen Fabriken, und der Indigoanbau in Indien verlor seine Bedeutung. Baeyer erhielt 1905 den Nobelpreis für Chemie.

Aus der Farbstoffchemie wuchs die **Pharmazie**. Paul Ehrlich beobachtete, dass manche Farbstoffe bestimmte Zellen und Krankheitserreger selektiv färben, und suchte nach Stoffen, die Erreger ebenso gezielt angreifen. 1932 fand Gerhard Domagk bei der Bayer AG, dass der rote Azofarbstoff **Prontosil** Mäuse vor Streptokokken-Infektionen schützt; wirksam ist ein Spaltprodukt, das Sulfanilamid. Die Sulfonamide waren die ersten breit wirksamen synthetischen Mittel gegen Bakterien; Domagk erhielt 1939 den Nobelpreis für Medizin.

9.2 Farbstoffe heute: Anwendungen und Probleme

Heute werden jährlich Millionen Tonnen Farbstoffe und Pigmente hergestellt, überwiegend in Asien. Der größte Teil dient dem Färben von Textilien, weitere Anwendungen sind Papier, Leder, Kunststoffe, Lebensmittel, Kosmetika, Druckfarben und Haarfarben. Die Farbstoffchemie steht vor mehreren Herausforderungen:

- **Abwasser:** Beim Färben gelangt ein Teil der Farbstoffe ins Abwasser. Gefärbtes Wasser lässt weniger Licht durch und stört die Photosynthese in Gewässern; manche Farbstoffe und ihre Abbauprodukte sind giftig. Moderne Färbereien reinigen ihr Abwasser, in vielen Herstellerländern ist das nicht selbstverständlich.
- **Gesundheit:** Problematische Azofarbstoffe (Kapitel 8) und Schwermetall-Pigmente sind in der EU verboten oder beschränkt.

9.3 Forschung für die Zukunft

Farbstoffsolarzellen. Michael Grätzel und Brian O'Regan stellten 1991 eine Solarzelle vor, die die Photosynthese nachahmt (Abbildung 207): Eine poröse Schicht aus Titandioxid-Nanopartikeln ist mit einem Farbstoff überzogen. Der Farbstoff absorbiert Licht, ein angeregtes Elektron geht in das Titandioxid über und fließt durch den äußeren Stromkreis zur Gegenelektrode. Dort nimmt ein Elektrolyt mit Iodid und Triiodid die Elektronen auf und gibt sie an den Farbstoff zurück. Die Nanostruktur ist entscheidend: Sie bietet eine riesige Oberfläche für den Farbstoff. Farbstoffsolarzellen sind farbig und halbdurchsichtig, funktionieren auch bei schwachem Licht und können in Fenster und Fassaden integriert werden; ihr Wirkungsgrad und ihre Haltbarkeit sind bisher geringer als bei Siliciumzellen.

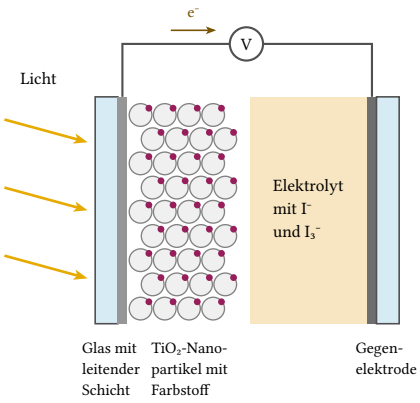


Abbildung 207: Farbstoffsolarzelle (Grätzel-Zelle), schematisch.

Fluoreszenzfarbstoffe in der Medizin. Fluoreszierende Farbstoffe und Proteine markieren Zellbestandteile, sodass man Vorgänge in lebenden Zellen beobachten kann. Für das grün fluoreszierende Protein (GFP) gab es 2008 den Nobelpreis für Chemie, 2014 für die superauflösende Fluoreszenzmikroskopie, die Strukturen weit unter der Auflösungsgrenze des Lichtmikroskops sichtbar macht, unter anderem an Stefan Hell in Göttingen.

Organische Leuchtdioden (OLED). In vielen Smartphone-Bildschirmen leuchten dünne Schichten organischer Moleküle mit konjugierten Systemen, wenn Strom hindurchfließt. Die Leuchtfarbe wird, wie die Absorption, über die Größe des π-Systems und über Donator- und Akzeptorgruppen eingestellt.

Nachhaltige Farbstoffe. Forschungsgruppen und Unternehmen entwickeln Verfahren, Indigo mit gentechnisch veränderten Bakterien aus Zucker herzustellen, Farbstoffe aus Pflanzenresten zu gewinnen oder Textilien ohne Wasser in überkritischem Kohlenstoffdioxid zu färben.

Für die mündliche Prüfung: einen Vortrag zu Themenbereich 8 vorbereiten

In der mündlichen Prüfung hast du etwa 20 Minuten Vorbereitungszeit für einen Vortrag von etwa 10 Minuten. Bewährt hat sich:

a) **Einstieg** über ein Phänomen oder das Material (1 min): Was ist zu erklären?
b) **Fachlicher Kern** (5–6 min): Teilchenebene mit Orbitalmodell, Oberflächen- oder Farbmodell; eine Skizze oder Strukturformel an der Tafel; Fachbegriffe sicher verwenden.
c) **Anwendung und Bewertung** (2–3 min): Chancen und Risiken, historische oder aktuelle Einordnung, mit Kriterien und eigenem Urteil.
d) **Fazit** (1 min): Kernaussage in zwei Sätzen.

Im Prüfungsgespräch werden oft Querbezüge gefragt, etwa vom Farbstoff zur elektrophilen Substitution (CL5), zum Indikator (CL3) oder zur Kinetik (CL2).

Fachbegriffe

Mauvein: erster synthetischer Teerfarbstoff (Perkin 1856).
Alizarin: roter Farbstoff des Krapps; Synthese 1868, verdrängte den Krappanbau.
Farbstoffsolarzelle: Solarzelle, in der ein Farbstoff auf Titandioxid-Nanopartikeln Licht absorbiert (Grätzel 1991).
Fluoreszenzfarbstoff: Farbstoff, der absorbiertes Licht teilweise als langwelligeres Licht wieder aussendet.
OLED: Leuchtdiode aus organischen Molekülen mit konjugierten π-Systemen.

Üben: **noctua** ↗