

SEK II

CHEMIE

ARBEITSPAPIER für die KURSE ch- 3/CH - 3

Thomas Hapke

FÄRBEN

mit KRAPP und ALIZARIN

in themendifferenzierter
Gruppenarbeit

PÄDAGOGISCHES ZENTRUM BERLIN

Referat II D

Naturwissenschaften

830 TUB-HH 3205-567 0



3205 567

TUB - HH

Titelaufnahme

PZ88-03-0016

Hapke, Thomas

/Faerben mit KRAPP und ALIZARIN in
themendifferenzierter Gruppenarbeit/.

Paedagogisches Zentrum(Hrsg.);

Berlin:Paedagogisches Zentrum/1988/.

/Arbeitspapiere./

PZ-mo

Chemieunterricht:Sekundarstufe II;

Unterrichtseinheit:Farbstoffe;

Naturfarbstoff:Anwendung;Krapp:

Faerbetechnik;Alizarin:Synthetische Chemie;



Reihe:Arbeitspapiere

- Alle Rechte vorbehalten -

Herausgeber:Pädagogisches Zentrum,Uhlandstraße 97,
1000 Berlin 31,Tel.:(030) 86 87 1

Redaktion :Heribert Schätze

Druck :Pädagogisches Zentrum,Berlin 1988

- dem ökologischen Lebensbereich (belebte und unbelebte Natur; Tier, Pflanze, Boden, Luft, Wasser): Umweltprobleme bei der Farbstoffherstellung
- dem individuellen Lebensbereich (Familie, Haushalt, Gesundheit, Beruf, Hobby): gefärbte Textilien, Hobbyfärberei
- dem technischen Lebensbereich (angewandte Chemie, Technik): Farbstoffherstellung, Färbetechnik, Ausgangsstoffe und
- dem wissenschaftlichen Lebensbereich (Forschung, Erkenntnisgewinnung): Strukturformel von Alizarin, Eigenschaften, Theorie der Farbigkeit.

In dieser Unterrichtsreihe sollen alle oben genannten Bezüge berücksichtigt werden. Im affektiven Bereich soll die Freude der Schüler an der Chemie neu geweckt oder verstärkt werden, wozu Reaktionen mit farbigen Stoffen besonders geeignet scheinen, da sie als sehr angenehm empfunden werden (4).

Der Wahlpflichtbereich Naturwissenschaften und der Wahlbereich im dritten Kurs Chemie der gymnasialen Oberstufe sind im Rahmenplan die einzigen "Stellen", an denen Farbstoffe Berücksichtigung finden. Jedoch geht die hier vorgeschlagene Behandlung von Indikatorfarbstoffen, die zwar in der Schule relativ leicht herstellbar sind und häufig benutzt werden, an der lebensweltlichen Bedeutung der Farbstoffe für die Schüler vorbei. Diese wird ihnen durch das Färben mit Textilfarbstoffen (Jeansfarbstoff Indigo!) eher gegeben. Deshalb ist die in den meisten Lehrgängen zur Farbstoffchemie übliche Reihenfolge "Herstellen eines Farbstoffes - Färben mit diesem Farbstoff" in dieser Unterrichtsreihe geändert worden.

Eine Einführung in die Theorie der Farbigkeit organischer Verbindungen sollte hauptsächlich dem Leistungskurs vorbehalten sein (5). Trotzdem verbietet sich die Ausrichtung der Leistungskurse an fachwissenschaftlichen Inhalten und der Grundkurse an technologischen und gesellschaftlichen Problemen. Alle drei Bereiche müßten hier wie dort abgedeckt werden (6). Diese Unterrichtsreihe bietet zum fachwissenschaftlich orientierten Hauptteil des CH-3/ch-3 - Kurses die Ergänzung im obigen Sinne.

Der Oberstufenunterricht in organischer Chemie führt zur Behandlung von Reaktionsmechanismen und zur Chemie aromatischer Verbindungen. Die dabei unter Umständen auftretende Theorielastigkeit der Kurse ist vermeidbar. Eine eher grundkurstypische Problematik ist ein stark unterschiedliches Schülerverhalten: Ein Teil der Schüler ist theorieinteressiert und beteiligt sich aktiv am Unterricht, der andere bleibt überwiegend rezeptiv und zeigt häufig Unverständnis.

Ziel dieser Unterrichtsreihe ist es, beide Gruppen zu "bedienen".

Dieses Ziel soll durch zwei Mittel erreicht werden:

- Abgehen von einer hauptsächlich fachsystematischen Strukturierung des Unterrichts durch Einbeziehung lebensweltlicher, historischer und gesellschaftlicher Bezüge und
- Durchführung von Gruppenarbeit. Dieser situative Anreiz dient als aktuelle Motivation, um mehr Selbsttätigkeit des Einzelnen zu erreichen. Die Durchführung von Schülerversuchen verstärkt dieses Mittel.

Diese Unterrichtsreihe soll in thematisch differenzierter Gruppenarbeit (arbeitsteiliges Verfahren) durchgeführt werden (7).

Eine Gruppe, die auch in weitere Teilgruppen zerfallen kann, färbt Wolle mit dem Naturfarbstoff Krapp;

eine zweite Gruppe verwendet den synthetischen Farbstoff Alizarin zum Färben. Gruppenarbeit, als eine Tätigkeit in kleinem sozialen Verbände, bei der die zweckmäßige Haltung jedes Einzelnen durch ein gemeinsames Ziel und durch das Verhalten der anderen Gruppenmitglieder bestimmt wird (8), ist auch heute im Chemieunterricht noch nicht selbstverständlich.

Als pädagogisch, didaktisch und organisatorisch bedeutsame Form zwischen Klassenunterricht und Individualunterricht, die soziales und Sach-Lernen miteinander verbindet, wird sie manchmal sogar als höchste Form des Chemieunterrichts bezeichnet (9). Gefahren der Gruppenarbeit liegen vor allem in der potentiellen Verminderung der individuellen Handlungsinitiative und der Reduktion individueller Verantwortung, aber bei gleichzeitiger Reduktion von Angst und Erhöhung von Vertrauen in Problemlösesituationen. Es kann auch zu übersteigertem Gruppenegoismus oder zum Beharren Einzelner auf subjektiv-individuellen Ansprüchen kommen (10).

Da die vorgeschlagene Unterrichtseinheit am Ende eines CH-3/ch-3 - Kurses durchzuführen wäre, sind die Schüler mit den Themen "Mesomerie" und "Aromatische Verbindungen und elektrophile Substitution" vertraut. Bei einer ausführlichen Behandlung der Phenole sollten bei der Untersuchung von Tinten Papier- und Dünnschichtchromatographie theoretisch besprochen und praktisch angewendet worden sein. Als weitere Voraussetzung sollte Anthracen den Schülern von der Behandlung aromatischer Verbindungen her bekannt sein.

Zur Organisation und zum Ablauf der Unterrichtseinheit:

Nach einer kurzen thematischen und organisatorischen Vororientierung bilden die Färbeversuche den wahrscheinlich attraktivsten Teil der Unterrichtsreihe. Diese werden arbeitsteilig durchgeführt, wobei die eine Hälfte des Kurses verstärkt Informationen über natürliche Farbstoffe, die andere über synthetische Farbstoffe erhält. In der Abschlusdiskussion am Ende dieser Reihe können nach Austausch der Erfahrungen zwischen den Schülern in einer Art "Rollenspiel" (11) die Vor- und Nachteile des Färbens mit natürlichen bzw. synthetischen Farbstoffen diskutiert werden. Die Auswertung der Färbeversuche dient dazu, Problemstellungen im Sinne eines entwickelnden Unterrichtsverfahrens für das weitere Arbeiten aufzuwerfen. Zur Darstellung des Alizarins, von der man im Grundkurs nur die letzte Stufe durchführen lassen wird, ist die Anwendung theoretischen chemischen Wissens (Strukturtheorie) nötig, da die Strukturformel von Alizarin bekannt sein muß. Besonders für den Leistungskurs besteht hier die Möglichkeit darzustellen, mit welchen Methoden es im letzten Jahrhundert gelang, chemische Strukturen aufzuklären. Darüber hinaus erfahren die Schüler bei der dreistufigen Alizarinsynthese die "Mühsal und Langeweile" des in der Schule sonst wenig genutzten präparativen Arbeitens. Ausbeuteberechnungen als Anwendung des Satzes von der Erhaltung der Masse sind wichtiger theoretischer Bestandteil dieses Arbeitens.

Die Untersuchung des Krapp-Extraktes dient als Beispiel für die Anwendung eines analytischen Verfahrens, der Chromatographie (12). Alizarin kann aus Krapp anhand historischer Versuchsvorschriften isoliert werden.

Nach dem Austausch und der Sicherung der Ergebnisse werden durch historische Betrachtungen wichtige Wechselwirkungen zwischen wissenschaftlicher und gesellschaftlicher Entwicklung deutlich (13).

Im Leistungskurs kann dann über das bei den Versuchen beobachtete Lösungs- und Farbverhalten des Alizarins ein schöner Zugang zum Thema "Farbe und Farbigkeit organischer Verbindungen" geschaffen werden. Die unterschiedliche Farbreaktion von Alizarin-Molekül und Alizarin-Ion (das Ion existiert nur im basischen Milieu) führt zu einem ersten Verständnis von der Farbigkeit organischer Verbindungen (14). Diese Grundlage könnte dann mit der WITTschen Chromophor- und Chinontheorie über die Polymethinkonzeption bis zu quantenmechanischen Betrachtungen ausgebaut werden (15).

Anmerkungen:

- (1) Henseling, K.O.: Chemie und Lebenswelt.
In: chimica didactica 9 (1983), S. 51 - 68.
- (2) Handreichung zum Themenbereich 'Katalytische Vorgänge - Entwicklung und Grundlagen chemischer Großsynthesen'.
Berlin: Senator für Schulwesen, Jugend und Sport, 1982.
- (3) Gutz, M.: Chemieunterricht systemtheoretisch betrachtet.
In: chimica didactica 9 (1983), S. 201 - 226.
- (4) Nöding, S.; Flohr, F.: Methodik, Didaktik und Praxis des Chemieunterrichts.
Heidelberg: Quelle & Meyer, 1979.
- (5) Sollbach, W.: Einführung in die Farbigkeit organischer Verbindungen am Beispiel von Polyenalen.
Berlin: Pädagogisches Zentrum, 1983.
- (6) Bergerhoff, F. u.a.: Kritische Überlegungen zum Chemieunterricht der gymnasialen Oberstufe.
In: Der Chemieunterricht 10 (1979) 3, S. 62 - 70.
- (7) Meyer, E.: Gruppenunterricht - Grundlegung und Beispiel.
Oberursel/Ts.: Wunderlich, 1972, 6. Aufl.
- (8) Svajcer, V.: Sinn und Stellenwert der Kleingruppenarbeit - Diskutiert am Beispiel der Zweiten Bildungsstufe.
In: Gruppenunterricht. Hrsg. K. Wöhler, Hannover: Schroedel, 1981.
- (9) Schmidt, H.J.: Fachdidaktische Grundlagen des Chemieunterrichts.
Braunschweig: Vieweg, 1981.
- (10) Vergleiche Zech, Friedrich: Grundkurs Mathematikdidaktik.
Weinheim, Basel: Beltz, 1983, S. 324 - 328, 4. Aufl.
- (11) Hellweger, Sebastian: Chemieunterricht 5 - 10.
München: Urban & Schwarzenberg, 1981.
- (12) Schwedt, G.: Farbstoffen auf der Spur.
Stuttgart: Franckh, 1986 (Kosmos Experimentierbuch)
- (13) Hapke, Thomas: Färben von Wolle mit Krapp.
In: Praxis der Naturwissenschaften - Chemie 35 (1986) 2, S. 40 - 41.
- (14) Dickerson, Richard E.; Geis, Irving: Chemie - eine lebendige und anschauliche Einführung.
Weinheim: Verlag Chemie, 1983, S. 192 - 196.
- (15) Siehe (5).

CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Färben mit Krapp und Alizarin	1	Planungsvorschlag LEISTUNGSKURS	Ch
------	------------------------------	------	-------------------------------	---	------------------------------------	----

Stunden	Krapp-Gruppe	Plenum	Alizarin-Gruppe	
1	Thematische Einführung und Gruppenbildung			
2	Färben mit Krapp		Färben mit Alizarin	
3	Auswertung der Färbeversuche Entwicklung von Problemstellungen			
4	Ermittlung der Strukturformel von Alizarin			
5	Nachweis des Alizarin im Krapp Isolieren von Alizarin aus Krapp Bedeutung der Beize beim Färben	Alizarinsynthese (1. - 3. Stufe)		
6				
7				
8	Auswertung, Sicherung und Vertiefung der Gruppenarbeiten			
9	Löslichkeit von Alizarin und Farbigkeit organischer Verbindungen			
10				
11	Vom Krapp zum Alizarin (Historische Betrachtung)			
12	Abschlußdiskussion oder Rollenspiel (Vertreter der chemischen Industrie und alternativer Textilläden, weitere Experten und Verbraucher diskutieren auf einem Symposium zum Thema "Natürliche oder synthetische Farbstoffe".)			

HINWEIS:

Die Einteilung in eine Abfolge numerierter Unterrichtsstunden stammt aus der Unterrichtserprobung. Sie wird hier nur wiedergegeben als zeitliche Groborientierung sowie als Ordnungshilfe für die Materialien.

ch-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Färben mit Krapp und Alizarin	1	Planungsvorschlag GRUNDKURS	Ch
------	------------------------------	------	-------------------------------	---	-----------------------------	----

Stunden	Krapp-Gruppe	Plenum	Alizarin-Gruppe
1	Thematische Einführung und Gruppenbildung		
2	Färben mit Krapp		Färben mit Alizarin
3	Auswertung der Färbeversuche Entwicklung von Problemstellungen		
4	Nachweis des Alizarin im Krapp Isolieren von Alizarin aus Krapp		Alizarinsynthese (3. Stufe)
5			
6	Auswertung, Sicherung und Vertiefung der Gruppenarbeit		
7	Vom Krapp zum Alizarin (Historische Betrachtung)		
8	Abschlußdiskussion oder Rollenspiel (Vertreter der chemischen Industrie und alternativer Textilläden, weitere Experten und Verbraucher diskutieren auf einem Symposium zum Thema "Natürliche oder synthetische Farbstoffe".)		

HINWEIS:
Die Einteilung in eine Abfolge numerierter Unterrichtsstunden stammt aus der Unterrichtserprobung. Sie wird hier nur wiedergegeben als zeitliche Groborientierung sowie als Ordnungshilfe für die Materialien.

- 6a -

Pädagog. Zentrum Berlin

- II D 3 -

HINWEIS:

Die Einteilung in eine Abfolge numerierter Unterrichtsstunden stammt aus der Unterrichtserprobung. Sie wird hier nur wiedergegeben als zeitliche Groborientierung sowie als Ordnungshilfe für die Materialien.

ch-3 CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Färben mit Krapp und Alizarin	1. Std.	Einführung	Ch
--------------	---------------------------------	---------	-------------------------------------	------------	------------	----

Schon die Höhlenmalereien der Altsteinzeit zeigen die Bedeutung der Farben für die kulturelle Entwicklung des Menschen. Eine Geschichte der Farben ist daher immer auch Kulturgeschichte. Farben dienen als Symbole und Kommunikationsmittel; Farbstoffe finden Anwendung in Kunst, Biologie, Physik, Chemie, in Wissenschaft, Wirtschaft und Industrie oder auch im Alltäglichen der Kleidung, die man trägt, oder des weißen Papiers, auf dem man schreibt. Selbst "Leben" ist auf der Erde ohne Farbstoffe (Chlorophyll) nicht denkbar.

Naturvölker verwendeten Farbe als Mittel des Schmuckes, als Ausdruck von Stimmungen und als Trägerin religiöser Symbole. So werden in arabischen Ländern viele Häuser zur Abwehr des Teufels hellblau angestrichen. Auch heute noch gilt bei uns häufig Weiß als Farbe der Unschuld, Schwarz als Farbe der Trauer und als Symbol des Todes.

"Die einfachste Form der Farbgebung finden wir im Gebrauch bunter Dinge aus der Natur: Blätter, Früchte, Muscheln, Federn werden zu Schmuck und Kleidung verarbeitet. Die Entdeckung, mit verschiedenen Erdsorten farbig malen zu können, haben schon die Menschen" der Steinzeit gemacht (1). Diese Malfarben widerstanden aber Feuchtigkeit und mechanischer Beanspruchung kaum. Das Zurückbleiben von farbigen Flecken beim Umgang mit Wurzeln und Früchten dürfte schon früh den Weg zu dauerhafterer Färbung von Textilien mit pflanzlichen Farbstoffen gewiesen haben. Das Färben mit Pflanzen- und Tierextrakten war Jahrtausende die einzige Möglichkeit, dauerhaft gefärbte Textilien zu erhalten. Erst die Entdeckungen der Chemie in der Mitte des 19. Jahrhunderts haben diese Färbetechniken abgelöst.

Krapp, die Wurzeln der Färberröte, einer Pflanze aus der Familie der Rötgewächse, war seit dem frühen Mittelalter der wichtigste Lieferant eines roten Farbstoffes in Mitteleuropa. Schon im Altertum wurde Krapp zum Färben verwendet, wovon Texte auf erhalten gebliebenen Papyri zeugen.

"Der rote Farbstoff, der nach dem orientalischen Namen der Pflanze 'Lizari' oder 'Alizari' Alizarin genannt wird, ist in der Wurzel der Krapp-Pflanze enthalten. Sie wird im 3. Wachstumsjahr geerntet, getrocknet und gemahlen" (2). Methoden zur Färbung von Baumwolle mit einem leuchtenden Rot, dem "Türkischrot", waren sehr umständlich und langwierig und wurden lange geheim gehalten.

► Lit: (3) S. 9-31, (2) S. 3-21

Die ersten synthetischen Farbstoffe wurden in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts eher zufällig gewonnen, da für eine gezielte Synthese die Theorie der organischen Chemie noch nicht ausreichte. So isolierte Friedlieb Ferdinand RUNGE 1834 aus dem Steinkohlenteer Anilin und gewann daraus durch Oxidation Anilinschwarz. Ebenfalls zufällig fand der Engländer William Henry PERKIN 1856 bei der Oxidation von verunreinigtem Anilin einen purpurvioletten Farbstoff, den er Mauvein (Anilinpurpur) nannte. PERKIN gründete daraufhin die erste Fabrik für synthetische Farbstoffe.

► Lit.: (3) S. 31-33, (2) S. 32-45

Gruppenbildung:

Nach dieser thematischen Einführung, die zum Beispiel in Form von Schülerreferaten anhand der oben gegebenen Literatur erfolgen kann, sollen sich die Schüler entscheiden, ob sie lieber mit Krapp oder mit Alizarin färben wollen. Die Krapp-Gruppe untersucht im weiteren Unterrichtsgang den Krapp genauer und soll im abschließenden Rollenspiel den Standpunkt "Pro Naturfarbstoffe" einnehmen; die Alizarin-Gruppe synthetisiert Alizarin und tritt in der Diskussion für synthetische Farbstoffe ein.

ch-3 CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Färben mit Krapp und Alizarin	2./3. Std.	Färbeversuche	Ch
--------------	---------------------------------	---------	-------------------------------------	---------------	---------------	----

Bei Färbeversuchen von Wolle mit Krapp bzw. mit Alizarin kann der Unterschied zwischen früheren und moderneren Färbetechniken "erfaßt" werden.

- Aufgabe 1: "Färben mit Krapp" nach der gegebenen Anleitung
(Kopiervorlage auf S. 25).
- Aufgabe 2: "Färben mit Alizarin" nach der gegebenen Anleitung
(Kopiervorlage auf S. 26).

Bei beiden Färbeversuchen muß die Wolle vorbehandelt ("gebeizt") werden, bei beiden ergibt die Zugabe unterschiedlicher Metallsalze verschiedene Farbtöne, so daß durch Vergleich der Beobachtungen beider Färbegruppen vermutet werden kann, daß beide Gruppen mit demselben Farbstoff färben bzw. daß Alizarin in den Krapp-Wurzeln enthalten sei. Diese Vermutung bestimmt den weiteren Gang der Überlegungen.

Folgende Fragen können sich aus den Färbeversuchen ergeben:

1. Wie läßt sich nachweisen, daß Alizarin im Krapp enthalten ist? Wie läßt sich Alizarin aus Krapp isolieren?
2. Wie kann man Alizarin synthetisieren?
3. Welche Funktion hat die Beize bzw. haben die zugegebenen Metallsalze?

Als umfassendste Frage, deren Beantwortung die ganze Unterrichtsreihe dienen soll, könnte man vielleicht formulieren:

Was führte damals dazu, daß der Naturfarbstoff Krapp durch das synthetische Alizarin ersetzt wurde?

Wie kam man, jetzt vor allem fachwissenschaftlich und technisch gesehen, vom Krapp zum Alizarin?

Die Besonderheiten des Färbens mit Naturfarbstoffen (viel färbende Substanz nötig, Farbstoffe ziehen sehr langsam auf die Faser auf, Farben sehen "reizvoller" aus) und des Färbens mit synthetischen Farbstoffen (wenig färbende Substanz nötig, Farbstoff zieht schnell auf, Farben sind "satt und intensiv") können durch entsprechende Texte vertieft und untermauert werden.

- Aufgabe 3: Lesen der zugehörigen Informationen (Bl. 1 und 2)
(Kopiervorlagen auf S. 27 und 28).

Diese Aufgabe gilt für die Krapp-Gruppe.

- Aufgabe 4: Lesen der zugehörigen Informationen (Bl. 1 und 2)
(Kopiervorlagen auf S. 29 und 30).

Diese Aufgabe gilt für die Alizarin-Gruppe.

Markieren wichtiger Punkte für die Diskussion

"Synthetische oder Naturfarbstoffe?" am Ende der Unterrichtsreihe!

Beide Aufgaben können von den Schülern schon während der Färbeversuche bearbeitet werden, um zum Beispiel für die Krapp-Gruppe Wartezeit beim Färben zu überbrücken. Die Alizarin-Gruppe liest die Blätter nach den Versuchen, da sie wesentlich schneller als die Krapp-Gruppe mit den Experimenten fertig sein wird.

Zum Vergleich sind mit Krapp und Alizarin gefärbte und mit unterschiedlicher Beize vorbehandelte Wollproben als farbige Abbildungen diesem Arbeitspapier beigegeben (siehe S. 59).

ch-3	Grundlagen der	LA	Färben mit	4./5.	Alizarin	Ch
CH-3	organ. Chemie	6	Krapp und Alizarin	5./6. Std.	im Krapp	

Im folgenden werden die aufgrund der Färbeversuche aufgestellten Fragen bearbeitet:

1. Wenn Alizarin im Krapp enthalten sein sollte, wäre zu vermuten, daß auch der Krapp-Extrakt nach Säure- bzw. Laugezugabe Farbänderungen zeigt. Diese Farbänderungen können beim Alizarin schon bei den Färbeversuchen beobachtet werden.

► Aufgabe 5: Untersuchung und Vergleich des Farb- und Lösungsverhaltens von Alizarin bzw. Krapp nach der gegebenen Anleitung

(Kopiervorlage auf S. 31).

Diese Aufgabe gilt für die Krapp-Gruppe.

Ein Vergleich der pH-abhängigen Farbreaktionen von Alizarin und Krapp-Extrakt bestätigt obige Vermutung und ist ein Indiz für die Ausgangshypothese.

Wenn die Reaktionen der Phenole bekannt sind, könnte man aufgrund der Tatsache, daß sich Alizarin als aromatische Verbindung in Laugen löst, vermuten, daß Alizarin zur Gruppe der Phenole gehöre. Man hätte damit einen ersten experimentellen Hinweis auf die noch zu findende Strukturformel des Alizarinmoleküls.

Eine chromatographische Untersuchung des Krapp-Extraktes läßt erkennen, daß der Krapp-Extrakt ein Gemisch verschiedener Farbstoffe und auch nicht farbiger Stoffe ist.

► Aufgabe 6: Chromatographische Untersuchung von Krapp-Extrakt nach der gegebenen Anleitung (Kopiervorlage auf S. 32).

Diese Aufgabe gilt für die Krapp-Gruppe.

◇ Demonstration 1: Projektion der Folie 1 "Farbstoffe im Krapp"

(Kopiervorlage auf S. 49).

Vorschriften zum Isolieren von Alizarin aus Krapp sind nur noch in alten Chemiebüchern zu finden (warum?).

► Aufgabe 7: Isolieren von Alizarin aus Krapp nach der gegebenen Anleitung (Kopiervorlage auf S. 33).

Diese Aufgabe gilt für die Krapp-Gruppe.

(Damit ist nachgewiesen, daß Alizarin im Krapp enthalten ist.)

ch-3 CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Farben mit Krapp und Alizarin	3	Aufgabe 5 (Anleitung)	Ch
<u>UNTERSUCHUNG DES FARB- UND LÖSUNGSVERHALTENS</u> <u>VOM ALIZARIN UND KRAPP-EXTRAKT</u> <u>Farb- und Lösungsverhalten von Alizarin</u> Eine Spatelspitze Alizarin wird in ca. 50 ml Wasser gegeben. Es werden 2 Tropfen verdünnte Natronlauge hinzugefügt, und anschließend wird umgerührt. Beobachtung: Zur Farblösung wird tropfenweise verdünnte Salzsäure gegeben. Beobachtung: <u>Farbverhalten von Krapp-Extrakt</u> 15 g Krapp werden in ca. 100 ml Wasser aufgekocht. Nach dem Dekantieren werden 2 Tropfen verdünnte Natronlauge hinzugegeben, und anschließend wird umgerührt. Beobachtung: Zum Extrakt wird tropfenweise verdünnte Salzsäure gegeben. Beobachtung: Vergleichen Sie die Beobachtungen miteinander!						
- 31 -			Pädagog. Zentrum Berlin - 11 0 5 -			

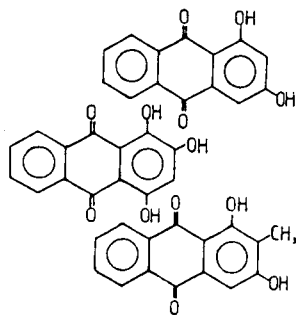
ch-3 CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Farben mit Krapp und Alizarin	3	Aufgabe 7 (Information)	Ch
<u>ISOLIEREN VON ALIZARIN AUS KRAPP</u> Der Lehrer der Chemie und Mineralogie am Königlichen Gewerbeinstitut zu Berlin Leonhard ELSNER schreibt in seinem "Leitfaden der chemischen Analyse organischer Substanzen in ihre näheren Bestandtheile" (Leipzig: Amelang, 1851) unter der Überschrift (S. 69): <u>Rothe Pigmente</u> <u>Färberröthe</u> Die mit kaltem Wasser macerirte und hiedurch von dem gelben Farbstoff befreite Wurzel wird getrocknet, mit Aether oder Alkohol digerirt, wodurch eine saffrangelbegefärbte Flüssigkeit erhalten wird; - dieselbe zur Trockniss verdampft und mit schwacher (2 Loth Wasser, 5 Gran Kali) Kalilauge übergossen, bildet eine herrlich violettrothe Flüssigkeit; - wird diese mit verdünnter Salzsäure versetzt, so entsteht ein Niederschlag von der Farbe des Spaniola (gelbbraunlich); wird derselbe getrocknet und gelinde erwärmt, so sublimirt das Pigment in orangegelben Nadeln. Eine kürzere Vorschrift findet sich in Adolph STRECKERS "Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie" (4. Aufl. Braunschweig: Vieweg, 1858) auf der Seite 778. Das Alizarin wird aus der Krappwurzel (<i>Rubia tinctorum</i>) gewonnen, lässt sich aber nur schwierig in grösserer Menge daraus darstellen. Am einfachsten verfährt man die gepulverte Krappwurzel mit concentrirter Schwefelsäure, wäscht die schwarz gewordene Masse (Garancine) mit Wasser aus, trocknet und erhitzt sie. Das Alizarin sublimirt hierbei in langen, glänzenden rothgefärbten Nadeln. Anmerkung: 1 preußisches Loth = 14,616 g 1 preußisches Gran = 0,812 g						
- 33 -			Pädagog. Zentrum Berlin - 11 0 5 -			

ALIZARIN

PURPUROXANTHIN

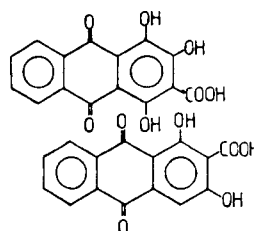
PURPURIN

RUBIADIN



PSEUDOPURPURIN

MUNJISTIN



Farbstoffe im Krapp

CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Färben mit Krapp und Alizarin	4. Std.	Strukturformel von Alizarin	Ch
------	------------------------------	------	-------------------------------	---------	-----------------------------	----

2. Um zu bestimmen, aus welchen Ausgangsstoffen eine Synthese von Alizarin möglich sein könnte, ist die genaue Strukturformel des Alizarinmoleküls zu ermitteln. Die Voraussetzung für die Aufstellung der Strukturformel wurde durch August KEKULÉ geschaffen. Er entwickelte als erste bedeutende Leistung der Strukturtheorie 1865 die Formel der einfachsten aromatischen Verbindung, des Benzols.

- Aufgabe 8: Entwicklung der Benzolformel nach der gegebenen Anleitung
(Kopiervorlage auf S. 34).

Diese Aufgabe ist von allen Gruppen im Leistungskurs zu bearbeiten.

Die Alizarinsynthese gelang 1868 Carl GRAEBE und Carl LIEBERMANN. Sie erkannten, daß das Alizarin ein Derivat des im Steinkohlenteer vorkommenden Anthracens sein muß. (Wie? Vergleichen Sie Aufgabe 9/Bl. 2.)

- Aufgabe 9: Entwicklung der Strukturformel von Alizarin nach der gegebenen Anleitung
(Kopiervorlagen auf S. 35 und 36).
Diese Aufgabe ist von allen Gruppen im Leistungskurs zu bearbeiten. Sie kann im Grundkurs von theoretisch interessierten Schülern eines Teils der Alizaringruppe bearbeitet werden, um so eine Differenzierung zu erreichen.

CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Farben mit Krapp und Alizarin	3	Aufgabe 8	Ch
ENTWICKLUNG DER BENZOLFORMEL Quantitative Analyse und Molmassenbestimmung ergeben für das Benzol die Summenformel C_6H_6. Stellen Sie viele mögliche Strukturformeln mit der Summenformel C_6H_6 auf! Bei allen denkbaren Reaktionen von Benzol mit einem beliebigen Element Y konnte nur ein Reaktionsprodukt mit der Summenformel C_6H_6Y nachgewiesen werden; dagegen konnten drei Reaktionsprodukte mit der Summenformel $C_6H_6Y_2$ unterschieden werden. Welche der oben von Ihnen aufgestellten Strukturformeln kommen aufgrund der mitgeteilten Befunde nicht in Frage? Vermischt man Benzol mit etwas Brom, so ist keine merkliche Entfärbung des Broms feststellbar. Bringen Sie die von Ihnen angenommene Benzolformel mit diesem Experiment in Einklang!						
Pädagog. Zentrum Berlin - 34 -						

ch-3 CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Farben mit Krapp und Alizarin	3	Aufgabe 1 (Anleitung)	Ch
AUSFÜHRUNG VON FARBEVERSUCHEN MIT KRAPP Geräte: Bechergläser, Glasstäbe, Spatel, Bunsenbrenner, Vierfuß mit Platte, Thermometer Ungefärbte Wolle wird in kleine Stränge zu je ca. 5 g geteilt. 1) Waschen Die Wollproben werden in einer Seifenlösung lauwarm gewaschen und sorgfältig ausgespült. 2) Herstellen einer Beizlösung 6 g Alaun (Kaliumaluminiumsulfat $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$) und 9 g Weinstein (Kaliumhydrogentartrat $KHC_4H_4O_6$) werden zu 1 l Wasser gegeben. 3) Beizen Die gespülten Wollproben werden in der Beizlösung langsam zum Kochen gebracht und eine halbe Stunde schwach siedend gekocht. Anschließend wird einmal lauwarm ausgespült und das Wasser ausgedrückt. 4) Herstellen der Färbeflotte 15 g Krapp werden in ein Mallsäckchen getan und in ca. 300 ml Wasser aufgekocht. (In einem weiteren Rezept werden 15 g Krapp und 15 g Weizenkleie benutzt). 5) Färben Bevor die beiden zu färbenden, vorbehandelten Wollproben in das Farbbad gegeben werden, muß dieses erst wieder etwas abgekühlt sein. Die Färbeflotte wird mit der Wolle langsam bis auf 70 °C erhitzt, und die Wolle vorsichtig mit einem Glasstab in der Flotte bewegt. Die Temperatur wird gehalten, bis ein zufriedenstellender Farbton erreicht worden ist. Dann werden die Wollproben mit dem Glasstab aus dem Farbbad gehoben und in warmem Wasser gründlich gespült. 6) Entwickeln Um einen anderen Farbton zu erreichen, wird in die Färbeflotte eine Spatelspitze Eisensulfat oder auch Kupfersulfat gegeben. Eine der vorgefärbten Wollproben wird in die Färbeflotte eingelegt und bei 70 °C gefärbt. Anschließend wird die Wolle aus dem Bad gehoben und gründlich gespült. 7) Nachfärben Nach dem Färben 5) wird die Hälfte der Färbeflotte weggeschüttet, und der Rest mit Wasser auf ca. 300 ml aufgefüllt. In diesem Bad kann eine ungefärbte, vorbehandelte Wollprobe erneut gefärbt werden. Man erhält so einen etwas helleren Farbton. Abschluß: Lassen Sie sich von Mitschülern aus der Alizarin-Gruppe das Färben mit Alizarin erläutern und vergleichen Sie die Färbetechniken und -ergebnisse miteinander!						
Pädagog. Zentrum Berlin - 25 -						

CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Farben mit Krapp und Alizarin	3	Aufgabe 3/8/1.2 (Information)	Ch
STRUKTURFORMEL VON ALIZARIN (forts.) 1) Quantitative Analyse und Molmassenbestimmung ergeben für das Alizarin die Zusammensetzung $C_{14}H_6O_4$. Außerdem ist bekannt, daß zwei Sauerstoffatome an den Kohlenwasserstoffrest doppelt gebunden und zwei in Hydroxylgruppen vorhanden sind. 2) Durch Oxidation kann Alizarin zu Phthalsäure abgebaut werden. 3) Durch Reduktion wird Alizarin in einen Stoff A umgewandelt, der die Summenformel $C_{14}H_{10}$ hat. 4) Die Reaktion von Phthalsäure mit Benzol ergibt unter Wasserabspaltung einen Stoff B mit der Summenformel $C_{14}H_8O_2$. 5) Aus dem Stoff B entsteht bei der Reduktion der Stoff A. 6) Die Reaktion von Phthalsäure mit Phenol ergibt unter Wasserabspaltung zwei isomere Produkte C und D mit der Summenformel $C_{14}H_8O_4$. 7) Sowohl C als auch D ergeben bei der Alkalischesmelze unter Aufnahme eines Sauerstoffatoms Alizarin. 8) Die Reaktion von Phthalsäure mit Resorcin ergibt kein Alizarin. Aufgabe: Bestimmen Sie die Strukturformel von A, B, C und D sowie daraus die Strukturformel des Alizarins! (Wie heißt der Stoff A und woraus wird er gewonnen? Schulbuch!)						
Pädagog. Zentrum Berlin - 36 -						

ch-3 CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Farben mit Krapp und Alizarin	3	Aufgabe 2 (Anleitung)	Ch
AUSFÜHRUNG VON FARBEVERSUCHEN MIT ALIZARIN Geräte: Bechergläser, Glasstäbe, Spatel, Bunsenbrenner, Vierfuß mit Platte. Ungefärbte Wolle wird in kleine Stränge zu je ca. 5 g geteilt. 1) Waschen Die Wollproben werden in einer Seifenlösung lauwarm gewaschen und sorgfältig ausgespült. 2) Herstellen der Beizlösungen a. Zu 150 ml Wasser wird eine Spatelspitze Alaun (Kaliumaluminiumsulfat $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$) gegeben. b. Zu 150 ml Wasser wird eine Spatelspitze Eisen(III)-chlorid gegeben. c. Zu 150 ml Wasser wird eine Spatelspitze Chromalaun (Kaliumchromsulfat $KCr(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$) gegeben. 3) Beizen Die gespülten Wollproben werden in der Beizlösung langsam zum Kochen gebracht. Anschließend wird einmal lauwarm gespült und das Wasser ausgedrückt. 4) Herstellen der Färbeflotten Zwei Spatelspitzen Alizarin werden in 150 ml Wasser gegeben. Es werden 2 Tropfen verdünnte Natronlauge hinzugefügt und mit einem Glasstab gut umgerührt. Unter ständigem Rühren wird tropfenweise verdünnte Essigsäure zugegeben, bis die Färbeflotte schwach sauer ist. (Es ist auch möglich, mit der alkalischen und einer stärker sauren Lösung zu färben). 5) Färben In das Farbbad wird eine vorbehandelte Wollprobe gelegt und 5 Minuten gekocht. Die Wollprobe wird mit dem Glasstab aus dem Farbbad gehoben und in warmem Wasser gründlich gespült. Abschluß: Lassen Sie sich von Mitschülern aus der Krapp-Gruppe das Färben mit Krapp erläutern und vergleichen Sie Färbetechnik und -ergebnisse!						
Pädagog. Zentrum Berlin - 26 -						

ch-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Färben mit Krapp und Alizarin	4./5.	Synthese von Alizarin	Ch
CH-3				5./7. Std.		

Justus von LIEBIG hatte schon Jahre vorher die Synthese des Alizarins prophezeit. Er schrieb: Wir "glauben, daß morgen oder übermorgen jemand ein Verfahren entdeckt, ... aus Steinkohlenteer den herrlichen Farbstoff des Krapp oder das wohltätige Chinin oder das Morphin zu machen." (3) Die technische Synthese über die Sulfonierung des Anthrachinons wurde von GRAEBE, LIEBERMANN und Heinrich CARO im Wettlauf mit William Henry PERKIN am 25. Juli 1869 als englisches Patent eingereicht.

► Lit.: (2) S. 46 - 60

► Aufgabe 10: Synthese von Alizarin nach den Anleitungen auf Bl. 1 bis 3
(Kopiervorlagen auf S. 37 bis 39).

Diese Aufgabe gilt für die Alizarin-Gruppe.

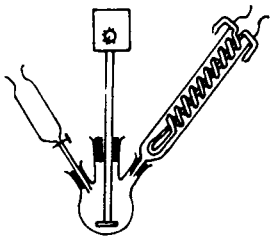
Im GK wird nur die 3. Stufe nach Bl. 3 durchgeführt. Im LK können die drei Stufen von drei Teilgruppen der Alizarin-Gruppe parallel durchgeführt werden.

CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Färben mit Krapp und Alizarin	3	Aufgabe 10/Bl.1 (Anleitung)	Ch
------	------------------------------	------	-------------------------------	---	-----------------------------	----

SYNTHESE VON ANTHRACHINON

Chemikalien: Anthracen, Essigsäure, 96 %ig Chrom(VI)-oxid

Geräte: Rührer mit Motor, 500 ml Dreihalskolben, Tropftrichter, Rückflußkühler, Bechergläser, Meßzylinder, 100 ml, 500 ml Saugflasche, Büchnertrichter mit Filterpapier, Wasserstrahlpumpe, Heizpilz.



Durchführung:

Bauen Sie die Apparatur entsprechend der Abbildung auf. Füllen Sie in den Dreihalskolben 9 g Anthracen und 90 ml 96 %ige Essigsäure. Bereiten Sie in einem Becherglas eine Lösung aus 25 g Chrom(VI)-oxid in 30 ml 96 %iger Essigsäure und 20 ml Wasser. Füllen Sie diese Lösung (gelbe Farbe!) in den Tropftrichter Ihrer Apparatur. Stellen Sie den Rührer und das Wasser für den Rückflußkühler an. Lassen Sie die Chrom(VI)-oxidlösung langsam in den Dreihalskolben tropfen.

Wenn die gesamte Lösung zugetropft ist, setzen Sie einen Heizpilz unter den Dreihalskolben, dessen Inhalt jetzt grün gefärbt ist, und heizen so, daß die Lösung siedet. Lassen Sie möglichst lange unter Rückfluß und Rühren kochen. (Die Vorschrift im Organikum gibt 4 Stunden an.)

Verdünnen Sie die Lösung vorsichtig mit ca. 200 ml kaltem Wasser. Dabei fällt das Anthrachinon aus. Saugen Sie das Produkt mit einem Büchnertrichter und einer Saugflasche ab. Waschen Sie das Produkt in dem Büchnertrichter zweimal mit wenig Wasser und lassen Sie es trocknen.

Der Schmelzpunkt von Anthrachinon liegt bei 285 °C.

Nach Organikum, 15. Aufl. Berlin: Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1977, S. 452-453.

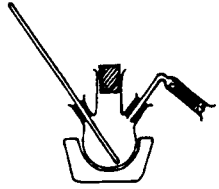
- 37 -

CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Färben mit Krapp und Alizarin	3	Aufgabe 10/Bl.2 (Anleitung)	Ch
------	------------------------------	------	-------------------------------	---	-----------------------------	----

SYNTHESE DES NATRIUMSALZES DER ANTHRACHINON-2-SULFONSAURE

Chemikalien: Anthrachinon, Schwefelsäure, rauchend, 60 % SO₃, "Dilum" konzentrierte Natronlauge

Geräte: 100 ml Dreihalskolben, Trockenrohr mit Aktivkohle, Thermometer bis 300 °C mit Quickfit-Schliffverbindung o.ä., Heizpilz oder Sandbad mit Heizplatte, Glasstab, Meßzylinder 50 ml, 800 ml Becherglas, Saugflasche 1 l, Büchnertrichter mit Filterpapier, Wasserstrahlpumpe.



Durchführung:

Schutzbrille nicht vergessen!! Säurefeste Handschuhe benutzen!

Bauen Sie die Apparatur entsprechend der Abbildung auf. Füllen Sie in den Dreihalskolben 25 g Anthrachinon und 15 ml (ca. 30 g) rauchende Schwefelsäure mit 60 % SO₃. (Vorsicht!!! Guten Abzug benutzen! Säure für Schüler vorher in kleine Flaschen portionsweise abfüllen.) Verrühren Sie das Anthrachinon in der rauchenden Schwefelsäure und heizen Sie langsam auf 150 °C auf. Beobachten Sie genau, ob die Temperatur durch die Reaktionswärme nicht zu schnell steigt. Heizen Sie dann auf 160 °C und halten Sie die Mischung unter gelegentlichem Rühren mit dem Glasstab 1 Stunde bei dieser Temperatur.

Die dickflüssige braune Masse wird (ohne Abkühlung) langsam und vorsichtig (!!!) in 250 ml heißes Wasser gegossen bzw., wenn sie schon zu zähflüssig ist, mit heißem Wasser aus dem Kolben gelöst. Kochen Sie die so erhaltene Aufschwemmung kurz auf und saugen sie heiß ab. Im Büchnertrichter bleibt unumgesetztes Anthrachinon zurück, das Sie mit wenig kochendem Wasser auswaschen.

Bringen Sie die Lösung in einem Becherglas wieder zum Sieden und geben Sie solange vorsichtig (!!!) konzentrierte Natronlauge zu, bis die Lösung gerade alkalisch ist.

Lassen Sie die Lösung nun über Nacht stehen. Beim Abkühlen scheiden sich die Kristalle des Natriumsalzes der Anthrachinon-2-sulfonsäure ab. Saugen Sie diese dann ab, waschen sie mit kaltem Wasser und lassen sie trocknen.

Nach: Henseling, K.O., Salinger, A.: Farbstoffe, 2. Teile. (Polyskript, Handreichung für den Unterricht.) Berlin, 1985, f. 2, S. 19.

- 38 -

CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Färben mit Krapp und Alizarin	7. Std.	Funktion der Beize beim Färben	Ch
------	------------------------------	------	-------------------------------	---------	--------------------------------	----

3. Die Funktion der Beize kann in weiteren experimentellen Reihenuntersuchungen, auch unter Verwendung weiterer Naturfarbstoffe, näher geklärt werden.

► Aufgabe 11: "Wie kommt es zur Anfärbung?" Beantworten der Frage unter Benutzung der gegebenen Information (Kopiervorlage auf S. 40).

► Lit.: (1) S. 38 - 40

(Mit Hilfe dieses Aufsatzes können die Schüler bei entsprechender Vorbereitung eigene Versuchsreihen planen und durchführen).

Prüfungen auf Licht- und Waschechtheit sind ebenfalls mit einfachen Mitteln möglich.

Beim Färben verschiedener textiler Fasern kann die Struktur dieser Fasern und der Zusammenhang mit dem Färbevermögen diskutiert werden.

► Lit.: (10), S. 47 - 50.

ch-3 CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Färben mit Krapp und Alizarin	3	Aufgabe 10/BI.3 (Anleitung)	Ch
--------------	------------------------------	------	-------------------------------	---	-----------------------------	----

SYNTHESE VON ALIZARIN

Geräte: Reagenzglas, 2 cm Ø.
Stativmaterial,
Bunsenbrenner,
Dreifuß mit Drahtnetz,
Thermometer bis 300 °C,
Becherglas, Saugflasche,
Buchnertrichter mit Filterpapier, Wasserstrahlpumpe,
Spatel, Glasstab, Waage,
Meßzylinder, 10 ml.



Chemikalien:
Anthrachinonnatriumsulfonat-2
Natriumhydroxid-Plättchen
Kaliumnitrat
Salzsäure, konzentriert.

Gefahrenhinweis:
Konzentrierte Laugen und Alkalischmelzen sind stark ätzend und spritzen leicht.
Schutzbrille tragen!!!

Durchführung:

Fillen Sie 10 g Natriumhydroxid-Plättchen, 1 g Kaliumnitrat und ca. 3 ml Wasser in das Reagenzglas. Spannen Sie das Reagenzglas so in eine Stativklammer, daß sich das untere Ende bei schräger Stellung des Glases ca. 1 cm über dem Drahtnetz des Fußes befindet. Erwärmen Sie das Reagenzglas im Luftbad, bis die Mischung eine Temperatur von ca. 130 °C erreicht hat. Rühren Sie jetzt mit dem Glasstab 3 g gepulvertes Anthrachinonnatriumsulfonat-2 portionsweise in die Schmelze ein.

Lassen Sie die Temperatur durch Regulierung des Brenners auf ca. 200 °C steigen und halten Sie die Schmelze noch 10 Minuten bei dieser Temperatur. Rühren Sie während dieser Zeit gelegentlich mit dem Glasstab um (nicht mit dem Thermometer).

Nach Ablauf der 10 Minuten lassen Sie die Schmelze abkühlen. Lösen Sie das Reaktionsgemisch anschließend vorsichtig (Spritzgefahr, Schutzbrille!!!) mit Wasser aus dem Reagenzglas. Die so erhaltene Lösung wird mit Wasser auf ca. 250 ml aufgefüllt und zur Abtrennung von Verunreinigungen durch den Buchnertrichter (mit Filterpapier) in die Saugflasche abgesaugt.

Versetzen Sie die so filtrierte Lösung in einem Becherglas portionsweise und vorsichtig mit konzentrierter Salzsäure, bis die Lösung sauer reagiert und das Alizarin in orangefelben Flocken ausfällt.

Kochen Sie die Lösung einmal auf und lassen Sie dann abkühlen, bis die Alizarinflocken sich absetzen (bis zum nächsten Tag stehenlassen!).

Saugen Sie das gebildete Alizarin ab und waschen es im Buchnertrichter mit wenig Wasser. Die getrocknete Paste kann direkt zum Färben verwendet werden. Das reine Produkt erhalten Sie durch Umkrystallisieren mit Eisessig. Der Schmelzpunkt von Alizarin liegt bei 289 °C.

Nach: Henseling, K.O., Salinger, A.: Farbstoffe. 2 Teile.
(Polyskript, Handreichung für den Unterricht.)
Berlin, 1985, T. 2, S. 20.

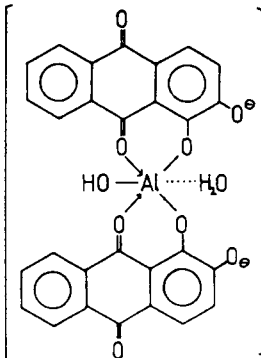
Pädagog. Zentrum Berlin
- 39 -

CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Färben mit Krapp und Alizarin	3	Aufgabe 11 (Information)	Ch
------	------------------------------	------	-------------------------------	---	--------------------------	----

WIE KOMMT ES ZUR ANFÄRBUNG?

Beim Färben wandert der Farbstoff gelöst oder in möglichst feiner Verteilung in die zu färbende Faser. Dies ist in erster Linie ein physikalischer Vorgang. Es gibt aber auch Farbstoffe, die mit der Textilfaser eine echte chemische Bindung eingehen können. Wichtig ist, daß sich der Farbstoff gleichmäßig über das ganze Farbgut verteilt. Ist dies nicht der Fall, so erscheint die Färbung später wolzig und unegal.

Alizarin, ein sogenannter Beizenfarbstoff, haftet besonders dann gut auf der Faser, wenn diese vorher mit Salzen dreiwertiger Metalle behandelt (gebeizt) wurde. So bildet Alizarin, zum Beispiel mit Aluminiumsalzen, auf der Faser ein unlösliches Komplexsalz, einen sogenannten Farblack. Ein Aluminium-Calcium-Lack ist Grundlage des leuchtenden sogenannten "Türkischrots".



Vereinfachte Darstellung des Komplexsalzes

Man vermutet, daß die hervorragende Faserhaftung darauf beruht, daß bei Aufnahme des Lackmoleküls in der Faser ein Teil des komplex gebundenen Wassers durch OH-Gruppen zum Beispiel der Cellulose (Baumwolle) ersetzt wird.

Pädagog. Zentrum Berlin
- 40 -

ch-3 CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Färben mit Krapp und Alizarin	6. 8. Std.	Alizarinsynthese und Chemie- industrie	Ch
--------------	---------------------------------	---------	-------------------------------------	------------------	--	----

Eine Betrachtung der für die Alizarinsynthese notwendigen Rohstoffe zeigt deutlich den großen Bedarf an anorganischen Grundchemikalien, wie Schwefelsäure, Natronlauge und Soda.

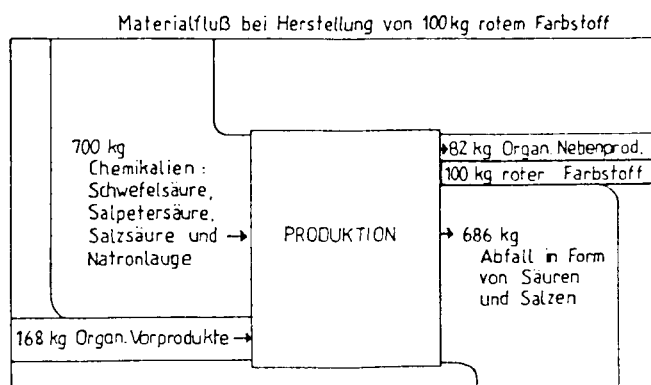
- Aufgabe 12: Erarbeitung der einzelnen Schritte der Alizarinsynthese mit AB 12.1 bzw. 12.2 (Kopiervorlagen auf S. 41 bzw. 42).
Blatt 1 ist für den Grundkurs,
Blatt 2 ist für den Leistungskurs gedacht.

- ◇ Demonstration 2: Projektion der Folie 2 (Kopiervorlage auf S. 50).
Vergleichen Sie die dargestellten historischen Industriearraturen mit den Geräten der von Ihnen durchgeführten Alizarinsynthese!

Die erheblichen Aufwendungen, die die chemische Industrie für die Behandlung ihrer Abfallprodukte, Mengen anorganischer Abfälle und auch zum Teil hoch toxischer organischer Verbindungen, machen muß, sind auch durch die Farbstoffproduktion bedingt.

- ◇ Demonstration 3: Projektion der Folie 3 "Materialfluß bei Herstellung von 100 kg rotem Farbstoff" (Kopiervorlage auf S. 51).

Die Farbstoffindustrie als erster Produktionsbereich, in dem eine Vielzahl synthetischer Stoffe systematisch entwickelt und zur Anwendung gebracht wurde, "ist historische Wurzel und heute - als chemische Großindustrie - direkte Quelle der Risiken, die mit der massenhaften Erzeugung und Verbreitung naturfremder Stoffe verbunden sind." (4)



ch-3 CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Färben mit Krapp und Alizarin	7. 11. Std.	Vom Krapp zum Alizarin	Ch
--------------	------------------------------	---------	-------------------------------	-------------------	------------------------	----

Wesentliche Zusammenhänge zwischen wissenschaftlicher und gesellschaftlicher Entwicklung werden durch die Geschichte des Farbstoffes "Krapp/Alizarin" deutlich gemacht.

- Aufgabe 13: Zur Geschichte eines Farbstoffes; Beantworten der Fragen auf Blatt 2 unter Verwendung der Information von Blatt 1

(Kopiervorlagen auf S. 43 und 44).

Lassen wir auf eine der gestellten Fragen den Chemiker und Zeitgenossen von GRAEBE und LIEBERMANN Carl SCHORLEMMER antworten: "Ein Freund des Verfassers, welcher damals Avignon besuchte, sagte zu seinem Führer, nachdem er sich diese interessante alte Stadt angesehen hatte, er möge ihm die Krappfelder zeigen. Die Antwort war: 'Wir bauen keinen mehr, denn er wird jetzt nur noch mit Maschinen gemacht.'" (5)

CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Färben mit Krapp und Alizarin	3	Aufgabe 12.2	Ch
------	------------------------------	------	-------------------------------	---	--------------	----

ALIZARINSYNTHESE

- 1) Notieren Sie die Reaktionsgleichungen für die 3 Stufen zur Alizarinsynthese.
- 2) Vergleichen Sie den mengenmäßigen Einsatz der Rohstoffe. (Siehe auch die Versuchsanleitungen!) Unterscheiden Sie dabei zwischen anorganischen und organischen Rohstoffen.
- 3) Informieren Sie sich in Ihnen zugänglicher Literatur, wie die anorganischen Rohstoffe hergestellt wurden und werden. Diskutieren Sie die Zahlen der unten gegebenen Tabelle!

Schwefelsäureproduktion in Deutschland

Jahr	Kilotonnen
1867	75,0
1875	103,5
1880	156,0
1890	413,8
1900	830,0
1913	1 727,0
1937	2 050,0

Sodaproduktion in Deutschland

Jahr	Kilotonnen
1867	32,2
1878	42,5
1882	100,5
1894	250,0
1901	325,0

(Zahlen nach: Welsch, F.: Geschichte der chemischen Industrie. Berlin: Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1981, S. 37, 75, 77 und 125).

Schwefelsäure
Anthracen **Chrom(VI)-oxid**
↓ ↓
Anthrachinon
↓
Rauchende Schwefelsäure
↓
Soda (zum Fälln)
↓
Anthrachinonnatriumsulfonat-2 ("Silbersalz")
↓
Natriumhydroxid **Salpeter oder Kaliumnitrat**
↓ ↓
Schwefel- oder Salzsäure (zum Fälln)
↓
Alizarin

Reaktionskessel

Pädagog. Zentrum Berlin

ch-3 CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Färben mit Krapp und Alizarin	4	Folie 2	Ch
--------------	------------------------------	------	-------------------------------	---	---------	----

SULFONIERUNG

ALKALISCHMELZE

GÄNGIGE APPARATUR FÜR FARBSTOFF-SYNTHESE

Nach: Ost, H.: Lehrbuch der chemischen Technologie, 11. Aufl., Leipzig, Jänecke, 1920.

Pädagog. Zentrum Berlin

CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Färben mit Krapp und Alizarin	9. 10. Std.	Farbigkeit organischer Verbindungen	Ch
------	------------------------------	------	-------------------------------	-------------	-------------------------------------	----

Ausgehend von der Löslichkeit des Alizarins und des damit verbundenen Farbwechsels taucht die Frage nach dem 'Wesen' der Farbe bzw. nach der Ursache der Farbigkeit von Stoffen auf.

- Aufgabe 14: Farbe und Farbigkeit; Bearbeitung des Arbeitsblatts
(Kopiervorlage auf S. 45).

Die gute Löslichkeit des Alizarins in Laugen kann durch seine phenolischen Eigenschaften erklärt werden, die auf die beiden Hydroxyl-Gruppen im Molekül zurückzuführen sind.

- ◇ Demonstration 4: Alizarin in alkalischer Lösung; Projektion der Folie 4
(Kopiervorlage auf S. 52).

Ein erster Versuch zur Erklärung der Farbigkeit von Alizarin führt über den Vergleich mit anderen farbigen organischen Verbindungen.

- Aufgabe 15: Bearbeitung der Aufgabenblätter 15.1 und 15.2
(Kopiervorlagen auf S. 46 und 47).

CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Färben mit Krapp und Alizarin	3	Aufgabe 14	Ch
------	------------------------------	------	-------------------------------	---	------------	----

WAS IST FARBE? Bearbeiten Sie bitte den folgenden Text!

Die Farbigkeit von Stoffen beruht auf einer Wechselwirkung zwischen Licht und Materie. Sichtbares Licht ist elektromagnetische Strahlung der Wellenlängen von 400 bis 800 nm (1 nm = 10⁻⁹ m). Weißes Sonnenlicht besteht aus Strahlung unterschiedlicher Wellenlängen und läßt sich (z.B. mit Hilfe eines Prismas) in farbig erscheinende Anteile zerlegen (Spektrum). Es wird beim Durchgang durch das Prisma entsprechend seiner verschiedenen Wellenlängen verschieden stark abgelenkt. Die Farbe eines undurchsichtigen Körpers entsteht dadurch, daß dieser Körper eine oder mehrere Farben des auffallenden weißen Lichts verschluckt (absorbiert), den Rest aber zurückwirft (reflektiert). Dieser Rest, der in unserem Auge den Eindruck einer bestimmten Farbe hervorruft, besteht aus den sogenannten Komplementärfarben der absorbierten Farben.

Beantworten Sie die folgenden Fragen:

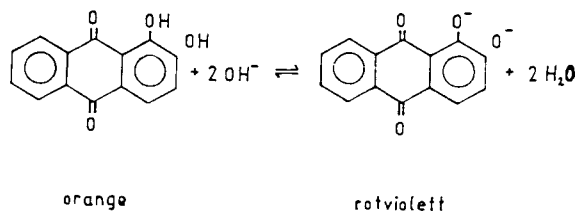
- 1) wann erscheint ein Körper weiß, schwarz, rot beziehungsweise farblos?
- 2) Warum erscheint weiße Kreide, mit grünem Licht beleuchtet, ?
- 3) Wie erscheint mit rotem Licht angestrahlter schwarzer Samt?
- 4) Wie erscheint ein grüner Körper, wenn er mit rotem Licht bestrahlt wird?

Wellenlänge	400 nm	500 nm	600 nm	700 nm	800 nm
absorbierte Farbe	ultra-violett	violett	grün	orange	purpurrot
sichtbare Farbe	violett	blau	gelb	rot	infrarot
sichtbare Komplementärfarbe	farblos	gelb	rot	blau	grün
komplementärfarbe	los	orange	violett	blaugrün	farblos

LICHTABSORPTION UND FARBE

Pädagog. Zentrum Berlin

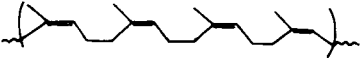
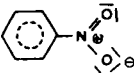
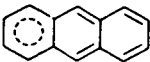
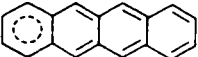
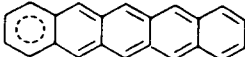
Farbumschlag des Alizarins



Deutlich ist zu erkennen, daß die Farbe einer organischen Verbindung von der Größe des Raumes, in dem sich die delokalisierten π -Elektronen (Mesomerie!) im Molekül aufhalten können, abhängt.

Auch in der Wissenschaftsgeschichte war das Alizarin der erste Anstoß für eine Theorie der Farbigkeit. Kurze Zeit nach ihrer Alizarinsynthese veröffentlichten GRAEBE und LIEBERMANN in ihrer Abhandlung "Über den Zusammenhang zwischen Molecularconstitution und Farbe bei organischen Verbindungen" (6) eine erste Theorie über die Beziehungen zwischen Molekülstruktur und Farbigkeit. Otto Nikolaus WITT führte diese Gedanken acht Jahre später mit seiner Theorie weiter aus (7), eine Theorie, die noch heute als Deutung der Farbigkeit organischer Verbindungen brauchbar ist.

► Lit.: (4) S. 33 - 37.

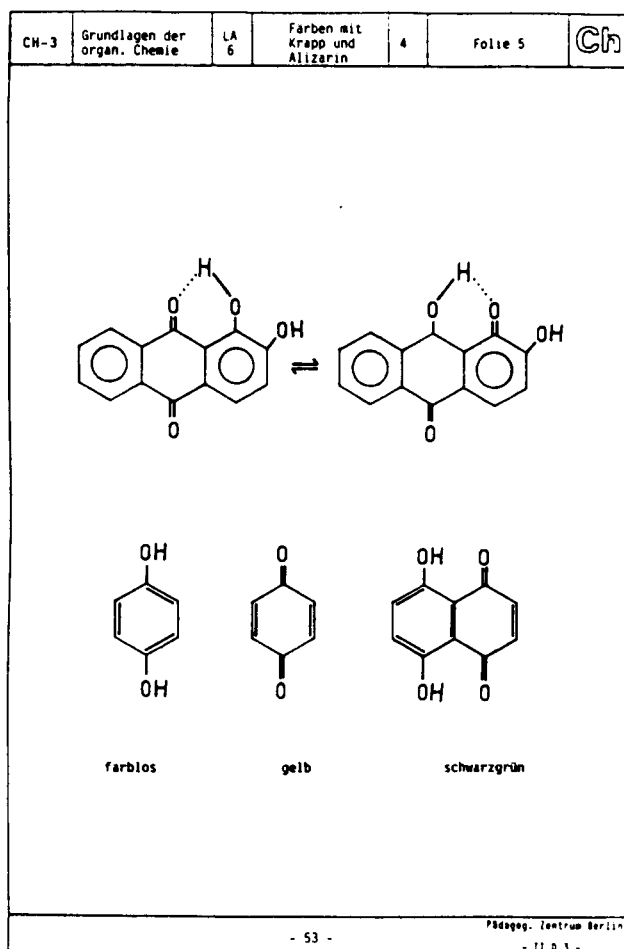
CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Farben mit Krapp und Alizarin	3	Aufgabe 15/B1.1	Ch
<u>FARBIGKEIT ORGANISCHER VERBINDUNGEN 1</u>						
Strukturformel			Name	Farbe		
  			1-Hexen	farblos		
			β - Carotin	(Karotte)		
			Kautschuk (Strukturausschnitt)			
 			Benzol			
			Pikrinsäure			
  			Naphthalen	orange		
			Pentacen	blau		
			Alizarin			
			Alizarin-Ion			
Pädagog. Zentrum Berlin - 46 - - 11.3.3.						

CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Farben mit Krapp und Alizarin	3	Aufgabe 15/B1.2	Ch
FARBIGKEIT ORGANISCHER VERBINDUNGEN: (Forts.)						
Die Farbigkeit eines organischen Stoffes beruht auf seiner Fähigkeit, sichtbares Licht zu absorbieren. Mit Hilfe der Tabelle läßt sich vermuten, daß die Lichtabsorption und die Farbe einer organischen Verbindung von der Anzahl der im Molekül enthaltenen konjugierten Doppelbindungen und von der Größe des Raumes, in dem sich die delokalisierten π-Elektronen (Mesomerie!) im Molekül aufhalten können, abhängt. Die Doppelbindungen müssen dabei nicht nur zwischen Kohlenstoffatomen ausgebildet sein (Beispiel Nitrobenzol). Die absorbierte Strahlungsenergie kann von den leicht beweglichen π-Elektronen aufgenommen werden. Je größer der den π-Elektronen zur Verfügung stehende Teil des Moleküls ist, um so leichter können diese durch Strahlungsenergie angeregt werden und um so weiter liegt die Absorption im Bereich niedrigerer Energie, d.h. längerer Wellenlängen.						
Bei Alizarin vergrößern die beiden doppelt gebundenen Sauerstoffatome am Ring in der Mitte das delokalisierte System des Anthracens von 14 auf 16 Atome, so daß Alizarin nicht wie das Anthracen im ultravioletten Bereich (380 nm) des elektromagnetischen Spektrums absorbiert, sondern im sichtbaren Bereich (430 - 480 nm). Die nicht absorbierten Wellenlängen lassen Alizarin gelb-orange erscheinen.						
Beim Lösen von Alizarin in Laugen wird das delokalisierte System auch auf die beiden Sauerstoffatome am äußeren Ring ausgedehnt. Die Mesomeriemöglichkeiten des Moleküls werden also erweitert. Die π-Elektronen können leichter angeregt werden, und die Absorption wird zu längeren Wellenlängen (500 - 540 nm) verschoben. Eine basische Lösung des Alizarin erscheint rot-violett.						
Warum löst sich Alizarin in Laugen, während es in reinem Wasser und in Säuren unlöslich ist?						
Zeichnen Sie für das Alizarin-Ion möglichst viele mesomere Grenzstrukturen.						
- 47 -						

CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Färben mit Krapp und Alizarin	9. -10. Std.	Farbigkeit organischer Verbindungen	Ch
------	------------------------------	------	-------------------------------	--------------	-------------------------------------	----

Eine weitere interessante Erklärung der Farbigkeit des Alizarins soll nun noch kurz dargestellt werden. Sie führt die Farbigkeit des Alizarins auf die räumliche Nähe von Hydroxyl- und Carbonyl-Gruppen im Molekül zurück (8). Diese Nähe führt zu Wasserstoffbrücken und damit zu einem mesomeren System, was für die leichte Anregbarkeit des Alizarinmoleküls mit verantwortlich ist. Als Indiz für diese Erklärungsmöglichkeit dienen die Molekülstrukturen des farblosen Hydrochinons und des gelben Chinons sowie des schwarzgrünen Naphtharazins, das aufgrund seines leicht anregbaren Umklappsystems einen Großteil des auftretenden Lichts absorbiert.

◇ Demonstration 5: Projektion der Folie 5 (Kopiervorlage auf S. 53).



► Lit.: (10), S. 42, letzter Absatz, S. 49, S. 129

ch-3 CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Färben mit Krapp und Alizarin	2	Anmerkungen zur Sachinformation	Ch
(1) Schneider, Gudrun: Färben mit Naturfarben. Ravensburg: Maier, 1979, S. 7. (2) Siehe (1) S. 26. (3) Liebig, Justus von: Chemische Briefe. Wohlfeile Ausgabe (5. Aufl.) Leipzig, Heidelberg: Winter, 1865, S. 38. (4) Henseling, K. O., Salinger, A.: Farbstoffe. 2 Teile. (Polyskript. Handreichung für den Unterricht) Berlin, 1985, T. 1, S. 116. (5) Schorlemmer, Carl: Ursprung und Entwicklung der organischen Chemie. Leipzig: Akademische Verlags-Gesellschaft Geest & Portig, 1979. (Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften; Bd. 259), S. 229 - 230. (6) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1 (1868), S. 106 - 108. (7) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 9 (1876), S. 522 - 527. (8) Kiechle, H., Christen, H. R.: Vom Atom zum Makromolekül. Frankfurt/M.: Diesterweg, 1983, S. 337.						
						Pädagog. Zentrum Berlin
- 23 -						- II D 3 -

ch-3 CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Färben mit Krapp und Alizarin	3	Aufgabe 1 (Anleitung)	Ch
--------------	---------------------------------	---------	-------------------------------------	---	--------------------------	----

AUSFÜHRUNG VON FÄRBEVERSUCHEN MIT KRAPP

Geräte: Bechergläser, Glasstäbe, Spatel, Bunsenbrenner, Vierfuß mit Platte, Thermometer

Ungefärbte Wolle wird in kleine Stränge zu je ca. 5 g geteilt.

1) Waschen

Die Wollproben werden in einer Seifenlösung lauwarm gewaschen und sorgfältig ausgespült.

2) Herstellen einer Beizlösung

6 g Alaun (Kaliumaluminiumsulfat $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$) und
9 g Weinstein (Kaliumhydrogentartrat $KHC_4H_4O_6$) werden zu
1 l Wasser gegeben.

3) Beizen

Die gespülten Wollproben werden in der Beizlösung langsam zum Kochen gebracht und eine halbe Stunde schwach siedend gekocht. Anschließend wird einmal lauwarm ausgespült und das Wasser ausgedrückt.

4) Herstellen der Färbeflotte

15 g Krapp werden in ein Mullsäckchen getan und in ca.
300 ml Wasser aufgekocht. (In einem weiteren Rezept werden
15 g Krapp und
15 g Weizenkleie benutzt).

5) Färben

Bevor die beiden zu färbenden, vorbehandelten Wollproben in das Farbbad gegeben werden, muß dieses erst wieder etwas abgekühlt sein.

Die Färbeflotte wird mit der Wolle langsam bis auf 70 °C erhitzt, und die Wolle vorsichtig mit einem Glasstab in der Flotte bewegt. Die Temperatur wird gehalten, bis ein zufriedenstellender Farbton erreicht worden ist. Dann werden die Wollproben mit dem Glasstab aus dem Farbbad gehoben und in warmem Wasser gründlich gespült.

6) Entwickeln

Um einen anderen Farbton zu erreichen, wird in die Färbeflotte eine Spatelspitze Eisensulfat oder auch Kupfersulfat gegeben. Eine der vorgefärbten Wollproben wird in die Färbeflotte eingelegt und bei 70 °C gefärbt. Anschließend wird die Wolle aus dem Bad gehoben und gründlich gespült.

7) Nachfärben

Nach dem Färben 5) wird die Hälfte der Färbeflotte weggeschüttet, und der Rest mit Wasser auf ca. 300 ml aufgefüllt. In diesem Bad kann eine ungefärbte, vorbehandelte Wollprobe erneut gefärbt werden. Man erhält so einen etwas helleren Farbton.

Abschluß: Lassen Sie sich von Mitschülern aus der Alizarin-Gruppe das Färben mit Alizarin erläutern und vergleichen Sie die Färbetechniken und -ergebnisse miteinander!

ch-3 CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Färben mit Krapp und Alizarin	3	Aufgabe 2 (Anleitung)	Ch
--------------	---------------------------------	---------	-------------------------------------	---	--------------------------	----

AUSFÜHRUNG VON FÄRBEVERSUCHEN MIT ALIZARIN

Geräte: Bechergläser, Glasstäbe, Spatel, Bunsenbrenner, Vierfuß mit Platte.
Ungefärbte Wolle wird in kleine Stränge zu je ca. 5 g geteilt.

1) Waschen

Die Wollproben werden in einer Seifenlösung lauwarm gewaschen und sorgfältig ausgespült.

2) Herstellen der Beizlösungen

- Zu 150 ml Wasser wird eine Spatelspitze Alaun (Kaliumaluminiumsulfat $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$) gegeben.
- Zu 150 ml Wasser wird eine Spatelspitze Eisen(III)-chlorid gegeben.
- Zu 150 ml Wasser wird eine Spatelspitze Chromalaun (Kaliumchromsulfat $KCr(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$) gegeben.

3) Beizen

Die gespülten Wollproben werden in der Beizlösung langsam zum Kochen gebracht. Anschließend wird einmal lauwarm gespült und das Wasser ausgedrückt.

4) Herstellen der Färbeflotten

Zwei Spatelspitzen Alizarin werden in 150 ml Wasser gegeben. Es werden 2 Tropfen verdünnte Natronlauge hinzugefügt und mit einem Glasstab gut umgerührt.

Unter ständigem Rühren wird tropfenweise verdünnte Essigsäure zugegeben, bis die Farblösung schwach sauer ist.

(Es ist auch möglich, mit der alkalischen und einer stärker sauren Lösung zu färben).

5) Färben

In das Farbbad wird eine vorbehandelte Wollprobe gelegt und 5 Minuten gekocht. Die Wollprobe wird mit dem Glasstab aus dem Farbbad gehoben und in warmem Wasser gründlich gespült.

Abschluß: Lassen Sie sich von Mitschülern aus der Krapp-Gruppe das Färben mit Krapp erläutern und vergleichen Sie Färbetechnik und -ergebnis!

ch-3 CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Färben mit Krapp und Alizarin	3	Aufgabe 3/Bl. 1 (Information)	Ch
--------------	---------------------------------	---------	-------------------------------------	---	----------------------------------	----

LESEN SIE DEN FOLGENDEN TEXT:

NATÜRLICHE FARBSTOFFE

Heute kann die chemische Industrie fast alle Farbwünsche und nahezu alle Wünsche nach deren Haltbarkeit erfüllen. Trotzdem sind wir immer wieder überrascht von der eigenartigen Farbharmonie alter Textilien. Diese ist sicher auf die geringere Auswahl haltbarer Naturfarbstoffe zurückzuführen, vor allem aber darauf, daß zwischen den meisten aus Pflanzen und Tieren gewonnenen Farben natürliche Übergänge bestehen. Wir haben es bei diesen Farbstoffen nämlich nicht mit chemisch reinen Substanzen zu tun, sondern mit Farbstoffmischungen, bei denen hier dieser und dort ein anderer färbender Stoff überwiegt und das Erscheinungsbild bestimmt. Die so entstehenden gebrochenen Farben und Zwischentöne sind es, die den unnachahmlichen Reiz naturgefärbter Textilien ausmachen.

Gerade dieses besondere, von chemischen Farben kaum zu imitierende Erscheinungsbild macht es reizvoll, sich mit den Naturfarben zu befassen und ihre Möglichkeiten individueller Farbgebung und Farbgestaltung zu erproben. Aus wirtschaftlichen Gründen läßt sich das Färben mit Naturfarben allgemein nicht betreiben.

Die neuentdeckten synthetischen Farbstoffe verbreiteten sich überaus schnell in alle Teile der Welt ..., stellten sie doch eine wesentliche Arbeitserleichterung dar. In jedem Fall entfiel der aufwendige Prozeß des Sammelns und der Farbstoffanreicherung.

Trotz des Siegeszuges der synthetischen Farben finden wir noch vereinzelt Gegenden, in denen mit Pflanzenstoffen gefärbt wird. An manchen Orten haben sich diese Techniken von alters her erhalten; wie bei den ... Handwerkern aus Afrika und Bali. In anderen Gegenden wurde das Färben mit natürlichen Farben wieder eingeführt, wie bei den Navajos in Arizona und den jungen ägyptischen Webern aus Harrania.

In Europa überlebten die alten Färbetechniken vereinzelt in den traditionsbewußten bäuerlichen Haushalten Nordeuropas. In neuester Zeit bewahrte die Entdeckung der Gestaltungsmöglichkeiten durch Pflanzenfarben im Kunsthandwerk diese Tradition vor dem Untergang.

Nach G. Schneider. Färben mit Naturfarben.
Ravensburg: Mauer, 1979, S. 8 und S. 34.

Die natürlichen, edlen Farbstoffe, Harze, Wachse, Öle, Balsame, Geiste und Duftstoffe tragen an sich noch alle Zeichen der Herkunft aus dem Pflanzenreich, in welchem Wachstum und Leben die vorherrschenden Qualitäten sind. Erdöl und Steinkohlenteer hingegen, die Hauptrohstoffe der "organisch"-chemischen Industrie, sind stoffliche Ergebnisse von Abbau- und Absterbevorgängen.

Viele Vor- und Zwischenprodukte aus Erdöl und Teer sind hochgiftig oder krebserregend. Es gibt auch starke pflanzliche Gifte - allein: die Auswahl, die das Pflanzenreich dem erfahrenen Naturstoffverarbeiter bietet, ist groß genug.

Jahrtausende Erfahrung besitzt der Mensch im Umgang mit Pflanzen und ihren Produkten - wenige Jahrzehnte sind es zumeist bei den Syntheschemikalien der Industrie. Und immer neue Hiobsbotschaften schrecken die Menschen auf über Spät- und Nebenwirkungen von zunächst völlig "unbedenklichen" Chemikalien!

ch-3 CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Färben mit Krapp und Alizarin	3	Aufgabe 3/Bl. 2 (Information)	Ch
--------------	---------------------------------	---------	-------------------------------------	---	----------------------------------	----

NATÜRLICHE FARBSTOFFE: (Forts.)

Das Wichtigste aber ist: Pflanzen wachsen nach. Die Kosten eines pflanzlichen Rohstoffes basieren auf einer realen Kalkulation: Berechnung der Kosten des Wieder-Anbaus. Die Erdölrohstoff-Preise gründen sich dagegen nur auf die hemmungslose Ausplünderung der Erde, denn Erdöl kann nicht erzeugt werden. Welche Gefahren es mit sich bringt, wenn man eine ganze Weltwirtschaft aufbaut auf einen Rohstoff mit völlig fiktivem - und daher manipulierbarem - Preis, das haben wir alle in den vergangenen Jahren häufig genug erlebt. Hier triumphiert die Pflanze als lebendiger Organismus allemal. Ihr Lebenskreislauf ist geschlossen. Selbst der pflanzliche Abfall ist noch - als Kompost - die Grundlage neuen Lebens.

Die Pflanze "kocht" ihre Substanzen im lebendigen Prozeß, ausschließlich mit dem Licht und der Wärme der Sonne. Sie tut es still und bescheiden, ohne industriellen Aufwand, "dezentral". Sie erzeugt in diesem lebendigen, lichtdurchdrungenen Aufbauprozeß aus dem vom Menschen ausgeatmeten, erstickenden Kohlendioxid den lebensspendenden Sauerstoff. Ihr "Industriegebiet" - denken wir nur beispielsweise an den Wald - bietet den Menschen Erholung und Entspannung. - Zur Herstellung von chemisch-synthetischen Produkten hingegen sind meist große Energiemengen nötig (wiederum zum großen Teil aus fossilen Rohstoffen oder Atomkraft); es entstehen überwiegend giftige Abgase und Abwässer, Lärm und Abwärme - alles Faktoren, die unsere Umwelt nicht lebenswerter machen.

Im Wahrnehmen von Farben begegnet der Mensch einem Reich von untergründigen, aber außerordentlich starken Wirkungen, welche tief in die leiblich-seelischen Zusammenhänge eingreifen. ... Ein Bild in vorwiegend gelblich-rötlichen Tönen wirkt auf den Betrachter anders als ein solches, in dem Blautöne vorherrschen. ... Beobachtungen dieser Art weisen hin auf tiefe, geheimnisvolle Verwandtschaften zwischen den Farben und dem menschlichen Organismus ...

Farben aus dem lebendigen, durchsonnten Pflanzenreich werden seit vielen Jahrtausenden verwendet. Trotz dieser langen Tradition ist die heute wieder zunehmende Verwendung von Pflanzenfarben kein Ausdruck von bloß rückwärtsgerichtetem, nostalgischem Streben, sondern des Zeichen einer gesteigerten Bewußtheit gegenüber dem besonderen, einzigartigen Charakter solcher Farben. Pflanzenfarben gehören für viele zu einer erstrebenswerten Zukunft, weil sie ein ausgleichendes ... und belebendes Element hineintragen in eine Umwelt, die immer kälter, abstrakter und mechanischer zu werden droht. Sie ... sind ein Ausdruck der Herkunft aus der gewachsenen Ganzheit eines lebenden Organismus.

Nach: Pflanzenfarben ... (Firmenprospekt) Bodenteich:
Livos, ohne Jahr.

ch-3 CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Färben mit Krapp und Alizarin	3	Aufgabe 4/Bl. 1 (Information)	Ch
--------------	---------------------------------	---------	-------------------------------------	---	----------------------------------	----

LESEN SIE DEN FOLGENDEN TEXT:

SYNTHETISCHE FARBSTOFFE

Heute begegnet man fast keinem Gegenstand, der nicht gefärbt ist. Die Palette reicht von leuchtend gefärbter Kleidung, illustrierten Zeitungen, bunten Plakaten, farbiger Autolackierung über bunt gefärbte Kunststoffartikel bis hin zur Farbfotografie. ... Immerhin sind schon einige 100 000 organischer Farbstoffe in der Literatur beschrieben, von denen zur Zeit über 3 000 im Handel sind. ... Viele dieser Farbstoffe sind so billig und echt, ... daß es äußerst unwahrscheinlich ist, daß sie je durch bessere und billigere ersetzt werden können. ...

Mit der Entwicklung und steigenden Produktion der Synthesefasern nach dem 2. Weltkrieg erhielt die Farbenforschung neue Impulse. Diese Entwicklung wurde unterstützt durch Rationalisierung und Automatisierung in den Färbereien und Druckereien. ... Heute sind für alle Fasertypen gute und preiswerte Farbstoffe bekannt, so daß neu entwickelte Farbstoffe nur unter speziellen Bedingungen eine Chance haben, vom Markt aufgenommen zu werden. ...

Die absoluten Umsatzzahlen der Farbstoffindustrie steigen auch heute noch; zur Zeit werden jährlich auf der Welt ca. 500 000 t Farbstoffe im Wert von DM 6 Milliarden produziert (1 kg Farbstoff kann zwischen DM 10,-- und DM 100,-- kosten).....

Die Beschäftigung mit den Problemen der Farbenchemie hat auch anregend auf andere Zweige der Chemie gewirkt, z.B.: für die Sulfierung des Anthrachinons wird rauchende Schwefelsäure benötigt - das war der Anstoß für die Entwicklung des Kontakt-Verfahrens zur Schwefelsäureherstellung; auf pharmazeutischem Gebiet sind das Germanin und die Sulfonamide eindeutig aus der Farbstoff-Forschung hervorgegangen - die ersten Sulfonamide waren Azo-Farbstoffe!

Nach E. Siegel: Neue Entwicklungen auf dem Farbstoffgebiet.
Leverkusen: Bayer, ohne Jahr (Firmschrift).

Die moderne chemische Industrie begann im vorigen Jahrhundert mit der Entstehung von Farbenfabriken. Zum Unterschied von anderen Industriezweigen ist die chemische Industrie nicht aus dem Handwerk hervorgegangen. Von Anfang an wurde versucht, mit wissenschaftlichen Methoden die Voraussetzungen für eine wirtschaftliche Nutzung zu schaffen. Die Methodik der Entwicklung von Farbstoffen wurde vorbildlich auch für andere Anwendungsgebiete (z.B. Pharmaprodukte und Pflanzenschutz). Die Farbenfabriken (im engeren Sinne) sind in den Industrienationen ein bedeutender Wirtschaftsfaktor. 40 % der Fertigungskapazität sind auf Europa konzentriert.

Etwa 780 000 t synthetischer organischer Farbstoffe mit 6 000 - 7 000 Einzelprodukten (einschließlich optischer Aufheller) verwendet der Mensch pro Jahr, um seine Umwelt farbiger zu gestalten.

Weltweit werden etwa 400 000 t Farbstoff pro Jahr für Textilien benötigt. Etwa 80 000 t Farbstoffe werden jährlich für Papier, Leder, Kunststoffe und sonstige Substrate verwendet. Zählt man noch ca. 80 000 t optischer Aufheller dazu, so kann man sagen, daß insgesamt beinahe 600 000 t (lösliche) organische Farbstoffe pro Jahr für Textilien, Papier etc. hergestellt werden. Der Wert wird auf 8 - 8,5 Milliarden Mark geschätzt (nach Unterlagen von 1977-78).

...

SYNTHETISCHE FARBSTOFFE: (Forts.)

Der Wert der organischen Farbmittel (Farbstoffe und Pigmente) betrug 1978 etwa 12,3 Milliarden DM, dabei entfielen 2/3 auf Farbstoffe und 1/3 auf Pigmente.

Um eine Vorstellung zu geben, wieviel Farbmittel für bestimmte Substrate benötigt werden, sind in der folgenden Tabelle einige repräsentative Fälle zusammengestellt.

Artikel	g Farbstoff pro Artikel	Mit einer Tonne Farbstoff können gefärbt werden
Blue Jeans (Indigo)	ca. 5	ca. 200 000 Blue Jeans
Langflor-Wollteppich Größe 2 x 3 m	ca. 120	ca. 8 300 Teppiche
Volkswagen (orange)	ca. 60	ca. 16 600 Volkswagen
Möbelwand aus Holz grün lackiert Bunt-Pigmente/1 m ²	ca. 20	ca. 50 000 m ²

Nach: Farbstoffe und Pigmente. Ludwigshafen: BASF, ohne Jahr.
(Firmenschrift)

ch-3 CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Färben mit Krapp und Alizarin	3	Aufgabe 5 (Anleitung)	Ch
--------------	---------------------------------	---------	-------------------------------------	---	--------------------------	----

UNTERSUCHUNG DES FARB- UND LÖSUNGSVERHALTENS

VON ALIZARIN UND KRAPP-EXTRAKT

Farb- und Lösungsverhalten von Alizarin

Eine Spatelspitze Alizarin wird in ca. 50 ml Wasser gegeben. Es werden 2 Tropfen verdünnte Natronlauge hinzugefügt, und anschließend wird umgerührt.

Beobachtung:

Zur Farblösung wird tropfenweise verdünnte Salzsäure gegeben.

Beobachtung:

Farbverhalten von Krapp-Extrakt

15 g Krapp werden in ca. 100 ml Wasser aufgekocht.

Nach dem Dekantieren werden 2 Tropfen verdünnte Natronlauge hinzugegeben, und anschließend wird umgerührt.

Beobachtung:

Zum Extrakt wird tropfenweise verdünnte Salzsäure gegeben.

Beobachtung:

Vergleichen Sie die Beobachtungen miteinander!

ch-3 CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Färben mit Krapp und Alizarin	3	Aufgabe 6 (Anleitung)	Ch
--------------	---------------------------------	---------	-------------------------------------	---	--------------------------	----

Dünnschichtchromatische Untersuchung von Krapp-Extrakt

Krapp-Extrakt wird nach Arbeitsblatt 1, Punkt 4) hergestellt, angesäuert und stehengelassen. Der Bodensatz eignet sich nach vorsichtigem Dekantieren gut zur Chromatographie. Auch Krapp-Extrakt als alkoholische Lösung ist geeignet.

Auf eine käufliche DC-Fertigfolie, die mit 0,25 mm Kieselgel und einem Fluoreszenzindikator beschichtet ist, werden nebeneinander reines synthetisches Alizarin (als alkoholische Lösung) und Krapp-Extrakt aufgetragen.

Als Fließmittel dient eine Mischung aus Essigsäureethylester, Tetrahydrofuran (THF) und Wasser im Verhältnis 1:7:10.

Die Entwicklung des Chromatogramms erfolgt in einer geschlossenen Kammer(!).

Vorsicht, die Dämpfe des THF sind giftig!

Das fertige Chromatogramm wird unter einer UV-Lampe betrachtet.

Beobachtungen:

Nach Henseling, K.O., Salinger, A.: Farbstoffe. 2 Teile.
(Polyskript. Handreichung für den Unterricht.)
Berlin, 1985. T. 2, S. 17.

ISOLIEREN VON ALIZARIN AUS KRAPP

Der Lehrer der Chemie und Mineralogie am Königlichen Gewerbeinstitut zu Berlin Leonhard ELSNER schreibt in seinem "Leitfaden der chemischen Analyse organischer Substanzen in ihre näheren Bestandtheile" (Leipzig: Amelang, 1851) unter der Überschrift (S. 69):

*Rothe Pigmente**Färberröthe*

Die mit kaltem Wasser macerirte und hiedurch von dem gelben Farbstoff befreite Wurzel wird getrocknet, mit Aether oder Alkohol digerirt, wodurch eine saffrangelbegefärbte Flüssigkeit erhalten wird; - dieselbe zur Trockniss verdampft und mit schwacher (2 Loth Wasser, 5 Gran Kali) Kalilauge übergossen, bildet eine herrlich violetrothe Flüssigkeit; - wird diese mit verdünnter Salzsäure versetzt, so entsteht ein Niederschlag von der Farbe des Spaniols (gelbbraunlich); wird derselbe getrocknet und gelinde erwärmt, so sublimirt das Pigment in orangegelben Nadeln.

Eine kürzere Vorschrift findet sich in Adolph STRECKERS "Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie" (4. Aufl. Braunschweig: Vieweg, 1858) auf der Seite 778:

Das Alizarin wird aus der Krappwurzel (Rubia tinctorum) gewonnen, lässt sich aber nur schwierig in grösserer Menge daraus darstellen. Am einfachsten vermischt man die gepulverte Krappwurzel mit concentrirter Schwefelsäure, wäscht die schwarz gewordene Masse (Garancine) mit Wasser aus, trocknet und erhitzt sie. Das Alizarin sublimirt hierbei in langen, glänzenden rothgefärbten Nadeln.

Anmerkung: 1 preußisches Loth = 14,616 g

1 preußisches Gran = 0,0812 g

CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Färben mit Krapp und Alizarin	3	Aufgabe 8	Ch
------	------------------------------	---------	-------------------------------	---	-----------	----

ENTWICKLUNG DER BENZOLFORMEL

Quantitative Analyse und Molmassenbestimmung ergeben für das Benzol die Summenformel C_6H_6 .

Stellen Sie viele mögliche Strukturformeln mit der Summenformel C_6H_6 auf!

Bei allen denkbaren Reaktionen von Benzol mit einem beliebigen Element Y konnte nur ein Reaktionsprodukt mit der Summenformel C_6H_5Y nachgewiesen werden; dagegen konnten drei Reaktionsprodukte mit der Summenformel $C_6H_4Y_2$ unterschieden werden.

Welche der oben von Ihnen aufgestellten Strukturformeln kommen aufgrund der mitgeteilten Befunde nicht in Frage?

Vermischt man Benzol mit etwas Brom, so ist keine merkliche Entfärbung des Broms feststellbar.

Bringen Sie die von Ihnen angenommene Benzolformel mit diesem Experiment in Einklang!

CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Färben mit Krapp und Alizarin	3	Aufgabe 9/Bl.1 (Information)	Ch
------	------------------------------	------	-------------------------------	---	------------------------------	----

ENTWICKLUNG DER STRUKTURFORMEL VON ALIZARIN

Da gegen Mitte des 19. Jahrhunderts die Chemiker bereits sehr viele organische Substanzen isoliert und analysiert hatten und diese sich oft in ihren Summenformeln kaum unterschieden, versuchte man zur Erklärung der unterschiedlichen Eigenschaften der Stoffe, genauere Kenntnisse über den Aufbau organischer Moleküle zu bekommen.

Man ging dabei von heute selbstverständlich erscheinenden Annahmen (Strukturtheorie) aus:

1. Die chemischen Eigenschaften eines Stoffes werden durch die Art, die Menge und die Anordnung der Atome in den Molekülen dieses Stoffes bestimmt. Die Anordnung der Atome, die chemische Struktur, ist in allen Molekülen eines reinen Stoffes gleich.
2. Die Atome der verschiedenen Elemente bilden eine ihrer Wertigkeit entsprechende Zahl chemischer Bindungen aus.
3. Zwischen zwei Atomen können auch zwei oder drei Bindungen ausgebildet werden.
4. Kohlenstoffatome gehen auch miteinander Bindungen ein, dabei können auch Ringe und Mehrfachbindungen ausgebildet werden.
5. Die Gesamtstruktur eines Moleküls wird bei einer Reaktion in der Regel nur wenig verändert.

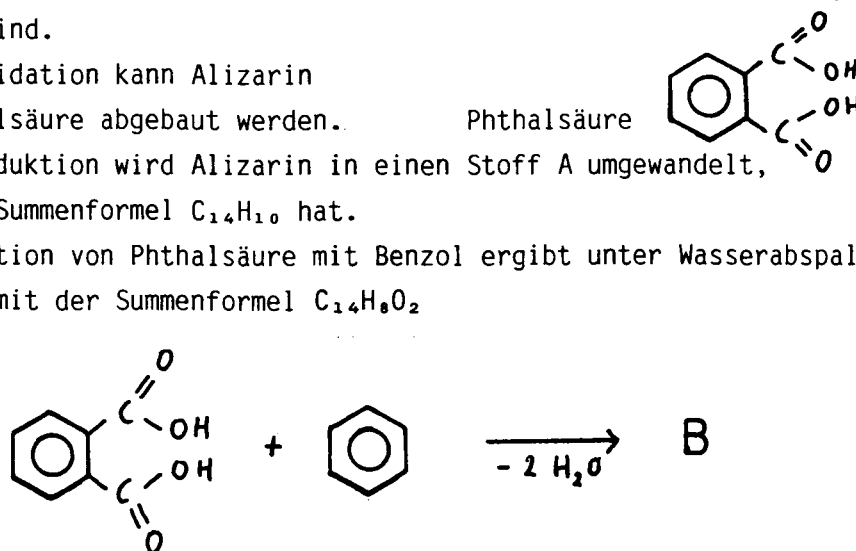
Die Grundfrage lautete damals: Welche Atome sind mit welchen anderen Atomen chemisch verbunden? Durch eine Folge von Reaktionen, die mit einer Substanz durchgeführt wurden, konnte auf die Struktur der Moleküle dieser Substanz geschlossen werden. Auf diese Weise wurde 1874 endgültig die Struktur des Alizarinmoleküls aufgeklärt.

Versuchen Sie nun, sich in einen Chemiker der damaligen Zeit hineinzusetzen und aus den folgenden Angaben die Struktur des Alizarinmoleküls zu bestimmen.

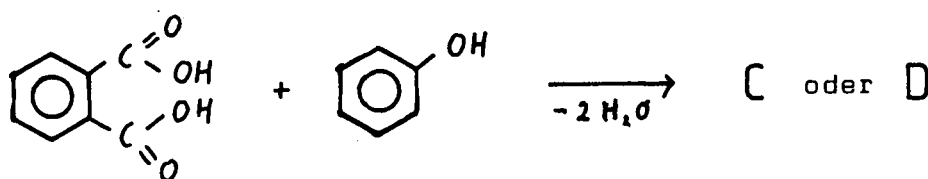
...

STRUKTURFORMEL VON ALIZARIN (Forts.)

- 1) Quantitative Analyse und Molmassenbestimmung ergeben für das Alizarin die Zusammensetzung $C_{14}H_8O_4$. Außerdem ist bekannt, daß zwei Sauerstoffatome an den Kohlenwasserstoffrest doppelt gebunden und zwei in Hydroxylgruppen vorhanden sind.
- 2) Durch Oxidation kann Alizarin zu Phthalsäure abgebaut werden.
- 3) Durch Reduktion wird Alizarin in einen Stoff A umgewandelt, der die Summenformel $C_{14}H_{10}$ hat.
- 4) Die Reaktion von Phthalsäure mit Benzol ergibt unter Wasserabspaltung einen Stoff B mit der Summenformel $C_{14}H_8O_2$



- 5) Aus dem Stoff B entsteht bei der Reduktion der Stoff A.
- 6) Die Reaktion von Phthalsäure mit Phenol ergibt unter Wasserabspaltung zwei isomere Produkte C und D mit der Summenformel $C_{14}H_8O_3$.



- 7) Sowohl C als auch D ergeben bei der Alkalischmelze unter Aufnahme eines Sauerstoffatoms Alizarin.
- 8) Die Reaktion von Phthalsäure mit Resorcin ergibt kein Alizarin.

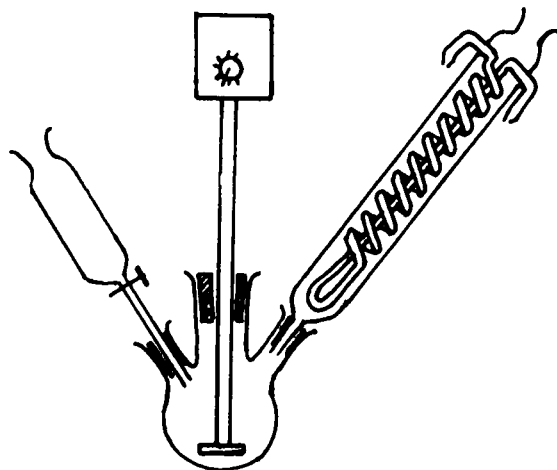
Aufgabe: Bestimmen sie die Strukturformel von A, B, C und D sowie daraus die Strukturformel des Alizarins!

(Wie heißt der Stoff A und woraus wird er gewonnen? Schulbuch!)

SYNTHESE VON ANTHRACHINON

Chemikalien: Anthracen,
Essigsäure, 96 %ig
Chrom(VI)oxid

Geräte: Rührer mit Motor,
500 ml Dreihalskolben,
Tropftrichter,
Rückflußkühler,
Bechergläser,
Meßzylinder, 100 ml,
500 ml Saugflasche,
Büchnertrichter mit
Filterpapier,
Wasserstrahlpumpe,
Heizpilz.

Durchführung:

Bauen Sie die Apparatur entsprechend der Abbildung auf.
Füllen Sie in den Dreihalskolben 9 g Anthracen und 90 ml 96 %ige Essigsäure.
Bereiten Sie in einem Becherglas eine Lösung aus 25 g Chrom(VI)-oxid in 30 ml
96 %iger Essigsäure und 20 ml Wasser. Füllen Sie diese Lösung (gelbe Farbe!)
in den Tropftrichter Ihrer Apparatur. Stellen Sie den Rührer und das Wasser
für den Rückflußkühler an. Lassen Sie die Chrom(VI)-oxidlösung langsam in den
Dreihalskolben tropfen.

Wenn die gesamte Lösung zugetropft ist, setzen Sie einen Heizpilz unter den
Dreihalskolben, dessen Inhalt jetzt grün gefärbt ist, und heizen so, daß die
Lösung siedet. Lassen Sie möglichst lange unter Rückfluß und Rühren kochen.
(Die Vorschrift im Organikum gibt 4 Stunden an.)

Verdünnen Sie die Lösung vorsichtig mit ca. 200 ml kaltem Wasser. Dabei fällt
das Anthrachinon aus. Saugen Sie das Produkt mit einem Büchnertrichter und ei-
ner Saugflasche ab. Waschen Sie das Produkt in dem Büchnertrichter zweimal mit
wenig Wasser und lassen Sie es trocknen.

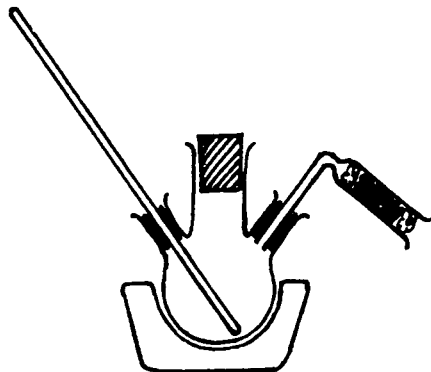
Der Schmelzpunkt von Anthrachinon liegt bei 285 °C.

Nach Organikum. 15. Aufl. Berlin: Deutscher Verlag der Wissenschaften,
1977, S. 452-453.

SYNTHESE DES NATRIUMSALZES DER ANTHRACHINON-2-SULFONSÄURE

Chemikalien: Anthrachinon
Schwefelsäure, rauchend,
60 % SO_3 , "Oleum"
konzentr. Natronlauge

Geräte: 100 ml Dreihalskolben,
Trockenrohr mit Aktivkohle,
Thermometer bis 300 °C mit
Quickfit-Schliffverbindung o.ä.
Heizpilz oder Sandbad mit
Heizplatte, Glasstab,
Meßzylinder 50 ml,
800 ml Becherglas,
Saugflasche 1 l,
Büchnertrichter mit Filter-
papier, Wasserstrahlpumpe.



Durchführung:

Schutzbrille nicht vergessen!! Säurefeste Handschuhe benutzen!

Bauen Sie die Apparatur entsprechend der Abbildung auf.

Füllen Sie in den Dreihalskolben 25 g Anthrachinon und 15 ml (ca. 30 g) rauchende Schwefelsäure mit 60 % SO_3 , (**Vorsicht!!! Guten Abzug benutzen! Säure für Schüler vorher in kleine Flaschen portionsweise abfüllen.**) Verrühren Sie das Anthrachinon in der rauchenden Schwefelsäure und heizen Sie langsam auf 150 °C auf. Beobachten Sie genau, ob die Temperatur durch die Reaktionswärme nicht zu schnell steigt. Heizen Sie dann auf 160 °C und halten Sie die Mischung unter gelegentlichem Rühren mit dem Glasstab 1 Stunde bei dieser Temperatur.

Die dickflüssige braune Masse wird (ohne Abkühlung) langsam und vorsichtig (!!!) in 250 ml heißes Wasser gegossen bzw., wenn sie schon zu zähflüssig ist, mit heißem Wasser aus dem Kolben gelöst.

Kochen Sie die so erhaltene Aufschwemmung kurz auf und saugen sie heiß ab. Im Büchnertrichter bleibt unumgesetztes Anthrachinon zurück, das Sie mit wenig kochendem Wasser auswaschen.

Bringen Sie die Lösung in einem Becherglas wieder zum Sieden und geben Sie solange vorsichtig (!!!) konzentrierte Natronlauge zu, bis die Lösung gerade alkalisch ist.

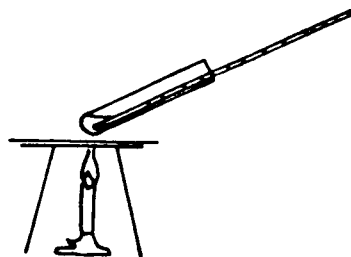
Lassen Sie die Lösung nun über Nacht stehen. Beim Abkühlen scheiden sich die Kristalle des Natriumsalzes der Anthrachinon-2-sulfonsäure ab. Saugen Sie diese dann ab, waschen sie mit kaltem Wasser und lassen sie trocknen.

Nach: Henseling, K.O., Salinger, A.: Farbstoffe. 2 Teile.
(Polyskript. Handreichung für den Unterricht.)
Berlin, 1985, T. 2, S. 19.

...

SYNTHESE VON ALIZARIN

Geräte: Reagenzglas, 2 cm Ø,
Stativmaterial,
Bunsenbrenner,
Dreifuß mit Drahtnetz,
Thermometer bis 300 °C,
Becherglas, Saugflasche,
Büchnertrichter mit Filter-
papier, Wasserstrahlpumpe,
Spatel, Glasstab, Waage,
Meßzylinder, 10 ml.



Chemikalien:

Anthrachinonnatriumsulfonat-2
Natriumhydroxid-Plätzchen
Kaliumnitrat
Salzsäure, konzentriert.

Gefahrenhinweis:

Konzentrierte Laugen und Alkalischmelzen
sind stark ätzend und spritzen leicht.
Schutzbrille tragen!!!

Durchführung:

Füllen Sie 10 g Natriumhydroxid-Plätzchen, 1 g Kaliumnitrat und ca. 3 ml Wasser in das Reagenzglas. Spannen Sie das Reagenzglas so in eine Stativklammer, daß sich das untere Ende bei schräger Stellung des Glases ca. 1 cm über dem Drahtnetz des Fußes befindet. Erwärmen Sie das Reagenzglas im Luftbad, bis die Mischung eine Temperatur von ca. 130 °C erreicht hat. Rühren Sie jetzt mit dem Glasstab 3 g gepulvertes Anthrachinonnatriumsulfonat-2 portionsweise in die Schmelze ein.

Lassen Sie die Temperatur durch Regulierung des Brenners auf ca. 200 °C steigen und halten Sie die Schmelze noch 10 Minuten bei dieser Temperatur. Rühren Sie während dieser Zeit gelegentlich mit dem Glasstab um (nicht mit dem Thermometer).

Nach Ablauf der 10 Minuten lassen Sie die Schmelze abkühlen. Lösen Sie das Reaktionsgemisch anschließend vorsichtig (Spritzgefahr, Schutzbrille!!!) mit Wasser aus dem Reagenzglas. Die so erhaltene Lösung wird mit Wasser auf ca. 250 ml aufgefüllt und zur Abtrennung von Verunreinigungen durch den Büchnertrichter (mit Filterpapier) in die Saugflasche abgesaugt.

Versetzen Sie die so filtrierte Lösung in einem Becherglas portionsweise und **vorsichtig** mit konzentrierter Salzsäure, bis die Lösung sauer reagiert und das Alizarin in orangegelben Flocken ausfällt.

Kochen Sie die Lösung einmal auf und lassen Sie dann abkühlen, bis die Alizarinflocken sich absetzen (bis zum nächsten Tag stehenlassen!).

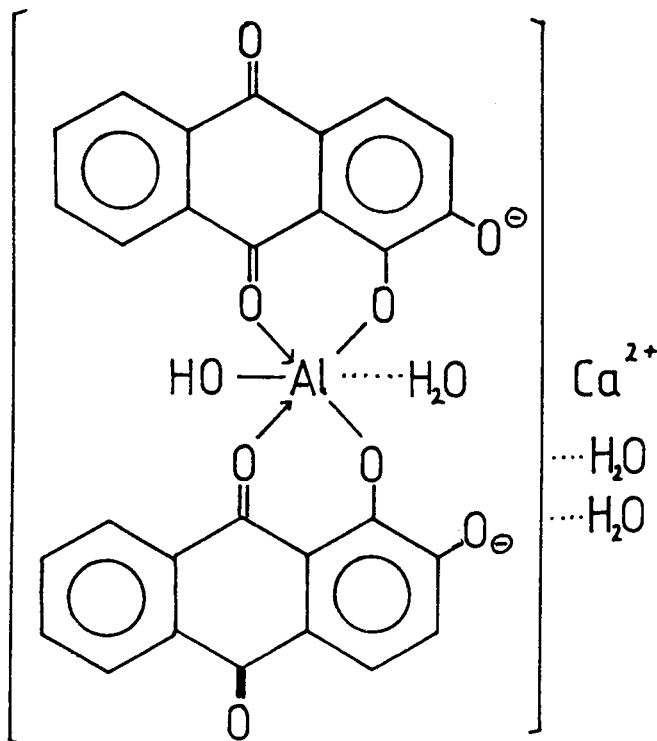
Saugen Sie das gebildete Alizarin ab und waschen es im Büchnertrichter mit wenig Wasser. Die getrocknete Paste kann direkt zum Färben verwendet werden. Das reine Produkt erhalten Sie durch Umkristallisieren mit Eisessig. Der Schmelzpunkt von Alizarin liegt bei 289 °C.

Nach: Henseling, K.O., Salinger, A.: Farbstoffe. 2 Teile.
(Polyskript. Handreichung für den Unterricht.)
Berlin, 1985, T. 2, S. 20.

WIE KOMMT ES ZUR ANFÄRBUNG?

Beim Färben wandert der Farbstoff gelöst oder in möglichst feiner Verteilung in die zu färbende Faser. Dies ist in erster Linie ein physikalischer Vorgang. Es gibt aber auch Farbstoffe, die mit der Textilfaser eine echte chemische Bindung eingehen können. Wichtig ist, daß sich der Farbstoff gleichmäßig über das ganze Farbgut verteilt. Ist dies nicht der Fall, so erscheint die Färbung später wolkig und unegal.

Alizarin, ein sogenannter Beizenfarbstoff, haftet besonders dann gut auf der Faser, wenn diese vorher mit Salzen dreiwertiger Metalle behandelt (gebeizt) wurde. So bildet Alizarin, zum Beispiel mit Aluminiumsalzen, auf der Faser ein unlösliches Komplexsalz, einen sogenannten Farblack. Ein Aluminium-Calcium-Lack ist Grundlage des leuchtenden sogenannten "Türkischrots".

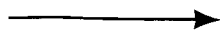


Vereinfachte
Darstellung des
Komplexsalzes

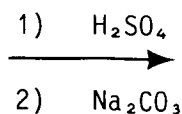
Man vermutet, daß die hervorragende Faserhaftung darauf beruht, daß bei Aufnahme des Lackmoleküls in der Faser ein Teil des komplex gebundenen Wassers durch OH-Gruppen zum Beispiel der Cellulose (Baumwolle) ersetzt wird.

ALIZARINSYNTHESE

Ausgangspunkt der technischen Alizarinsynthese ist das im Steinkohlenteer vorkommende Anthracen. Im ersten Verfahrensschritt entsteht durch Oxidation Anthrachinon.



Im zweiten Reaktionsschritt wird das Anthrachinon sulfoniert und das Sulfonat als Natriumsalz ausgefällt.



Anthrachinon-
natriumsulfonat-2
("Silbersalz")

Den letzten Schritt zum Alizarin, die Alkalischmelze des Silbersalzes, sollen Sie im Versuch selbst durchführen.

NaOH-Schmelze

→

Rührkessel

Schwefelsäure

Anthracen

Chrom(VI)-oxid

Anthrachinon

Rauchende
Schwefelsäure

Soda
(zum Füllen)

"Silbersalz"

Natriumhydroxid

Salpeter oder
Kaliumnitrat

Schwefel- oder
Salzsäure
(zum Füllen)

Alizarin

ALIZARINSYNTHESE

- 1) Notieren Sie die Reaktionsgleichungen für die 3 Stufen zur Alizarinsynthese.
- 2) Vergleichen Sie den mengenmäßigen Einsatz der Rohstoffe. (Siehe auch die Versuchsanleitungen!) Unterscheiden Sie dabei zwischen anorganischen und organischen Rohstoffen.
- 3) Informieren Sie sich in Ihnen zugänglicher Literatur, wie die anorganischen Rohstoffe hergestellt wurden und werden. Diskutieren Sie die Zahlen der unten gegebenen Tabelle!

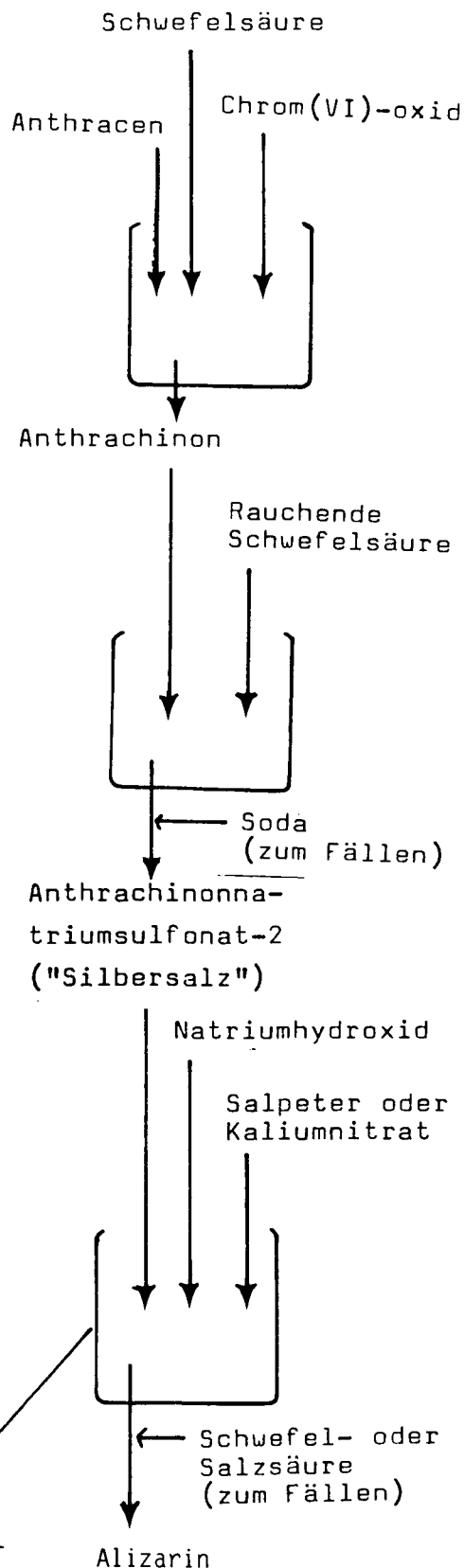
Schwefelsäureproduktion in Deutschland

Jahr	Kilotonnen
1867	75,0
1875	103,5
1880	156,0
1890	413,8
1900	830,0
1913	1 727,0
1937	2 050,0

Sodaproduktion in Deutschland

Jahr	Kilotonnen
1867	32,2
1878	42,5
1882	100,5
1894	250,0
1901	325,0

(Zahlen nach: Welsch, F.: Geschichte der chemischen Industrie. Berlin: Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1981, S. 37, 75, 77 und 125).



ch-3 CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Färben mit Krapp und Alizarin	3	Aufgabe 13/Bl.2	Ch
--------------	---------------------------------	---------	-------------------------------------	---	-----------------	----

GESCHICHTE EINES FARBSTOFFES: (Forts.)

Alizarinproduktion

	Menge (100 %ige Ware in 1 000 kg)	Preis (Mark pro kg)
1869		270,--
1871	15	140,--
1873	100	120,--
1878	750	23,--
1884	1 350	12,50
1913	2 000	1,78
1924	1 120	1,15

Nach: Henseling, K.O., Salinger, A.: Farbstoffe. 2 Teile.
(Polyskript. Handreichung für den Unterricht).
Berlin, 1985, T. 1, S. 51

Beantworten Sie die folgenden Fragen:

Welche Bedeutung hatte das Jahr 1735 für die Entwicklung der Farbenchemie?

Welchen Einfluß kann die Industrielle Revolution auf die Entwicklung der Farbenchemie noch gehabt haben?

Interpretieren Sie in der Tabelle zur Alizarinproduktion die Zahlen des Jahres 1924!

Welchen Einfluß hatte die Synthese des Alizarins vermutlich auf die Landwirtschaft?

Welchen Einfluß hatte die Farbstoffchemie auf die Entwicklung der chemischen Industrie?

WAS IST FARBE? Bearbeiten Sie bitte den folgenden Text!

Die Farbigkeit von Stoffen beruht auf einer Wechselwirkung zwischen Licht und Materie. Sichtbares Licht ist elektromagnetische Strahlung der Wellenlängen von 400 bis 800 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Weißes Sonnenlicht besteht aus Strahlung unterschiedlicher Wellenlängen und läßt sich (z.B. mit Hilfe eines Prismas) in farbig erscheinende Anteile zerlegen (Spektrum). Es wird beim Durchgang durch das Prisma entsprechend seiner verschiedenen Wellenlängen verschieden stark abgelenkt. Die Farbe eines undurchsichtigen Körpers entsteht dadurch, daß dieser Körper eine oder mehrere Farben des auffallenden weißen Lichts verschluckt (absorbiert), den Rest aber zurückwirft (reflektiert). Dieser Rest, der in unserem Auge den Eindruck einer bestimmten Farbe hervorruft, besteht aus den sogenannten Komplementärfarben der absorbierten Farben.

Beantworten Sie die folgenden Fragen:

- 1) wann erscheint ein Körper weiß, schwarz, rot beziehungsweise farblos?
- 2) Warum erscheint weiße Kreide, mit grünem Licht beleuchtet, ?
- 3) Wie erscheint mit rotem Licht angestrahlter schwarzer Samt?
- 4) Wie erscheint ein grüner Körper, wenn er mit rotem Licht bestrahlt wird?

Wellenlänge	400 nm	500 nm	600 nm	700 nm	800 nm
absorbierte Farbe	ultra-violett	violett	blau	gelb	rot
sichtbare Komplementärfarbe	farblos	orange	violett	blaugrün	farblos

LICHTABSORPTION UND FARBE

CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Färben mit Krapp und Alizarin	3	Aufgabe 15/Bl. 2	Ch
------	------------------------------	------	-------------------------------	---	------------------	----

FARBIGKEIT ORGANISCHER VERBINDUNGEN: (Forts.)

Die Farbigkeit eines organischen Stoffes beruht auf seiner Fähigkeit, sichtbares Licht zu absorbieren. Mit Hilfe der Tabelle läßt sich vermuten, daß die Lichtabsorption und die Farbe einer organischen Verbindung von der Anzahl der im Molekül enthaltenen konjugierten Doppelbindungen und von der Größe des Raumes, in dem sich die delokalisierten π -Elektronen (Mesomerie!) im Molekül aufhalten können, abhängt. Die Doppelbindungen müssen dabei nicht nur zwischen Kohlenstoffatomen ausgebildet sein (Beispiel Nitrobenzol). Die absorbierte Strahlenenergie kann von den leicht beweglichen π -Elektronen aufgenommen werden. Je größer der den π -Elektronen zur Verfügung stehende Teil des Moleküls ist, um so leichter können diese durch Strahlungsenergie angeregt werden und um so weiter liegt die Absorption im Bereich niedrigerer Energie, d.h. längerer Wellenlängen.

Bei Alizarin vergrößern die beiden doppelt gebundenen Sauerstoffatome am Ring in der Mitte das delokalisierte System des Anthracens von 14 auf 16 Atome, so daß Alizarin nicht wie das Anthracen im ultravioletten Bereich (380 nm) des elektromagnetischen Spektrums absorbiert, sondern im sichtbaren Bereich (430 - 480 nm). Die nicht absorbierten Wellenlängen lassen Alizarin gelb-orange erscheinen.

Beim Lösen von Alizarin in Laugen wird das delokalisierte System auch auf die beiden Sauerstoffatome am äußeren Ring ausgedehnt. Die Mesomeriemöglichkeiten des Moleküls werden also erweitert. Die π -Elektronen können leichter angeregt werden, und die Absorption wird zu längeren Wellenlängen (500 - 540 nm) verschoben. Eine basische Lösung des Alizarin erscheint rot-violett.

Warum löst sich Alizarin in Laugen, während es in reinem Wasser und in Säuren unlöslich ist?

Zeichnen Sie für das Alizarin-Ion möglichst viele mesomere Grenzstrukturen.

Anmerkung: Für die Farbigkeit des Alizarins ist das Mesomerie-Konzept nur ein vereinfachendes grob angenähertes Erklärungsmodell.

ch-3 CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Färben mit Krapp und Alizarin	4	Folienvorlagen	Ch
--------------	---------------------------------	---------	-------------------------------------	---	----------------	----

Farbstoffe im Krapp

ALIZARIN

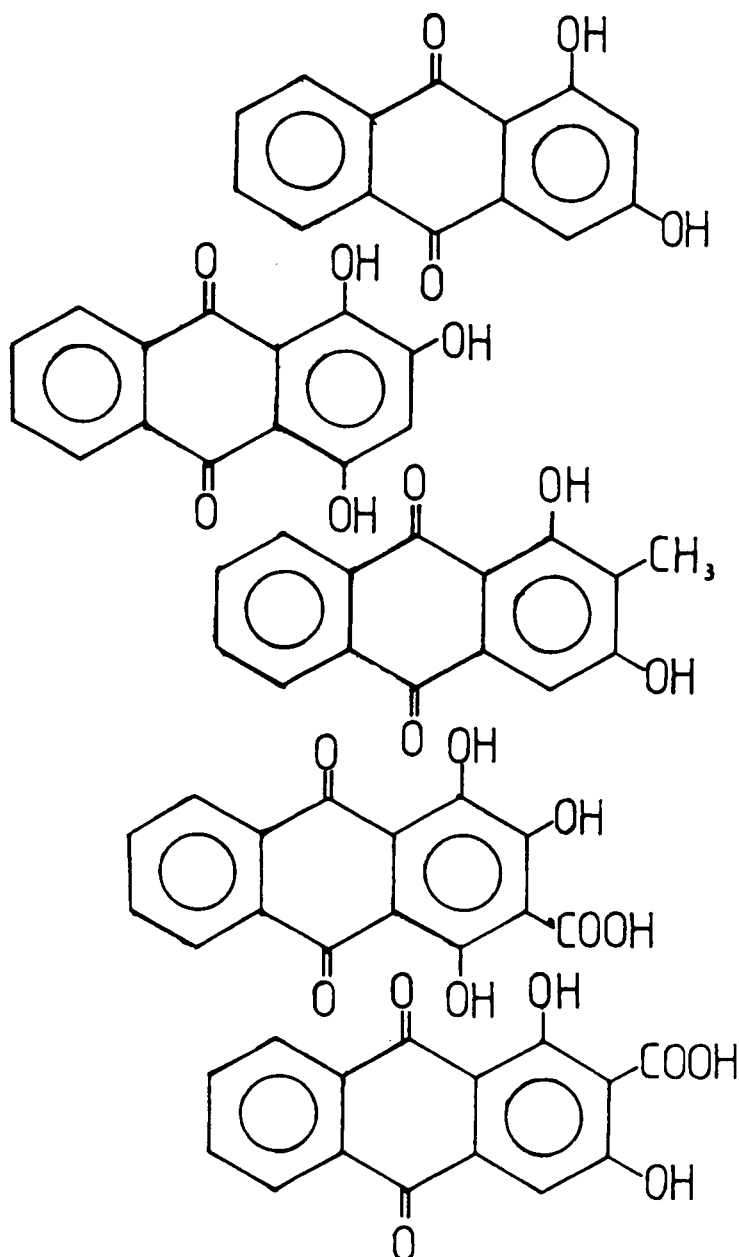
PURPUROXANTHIN

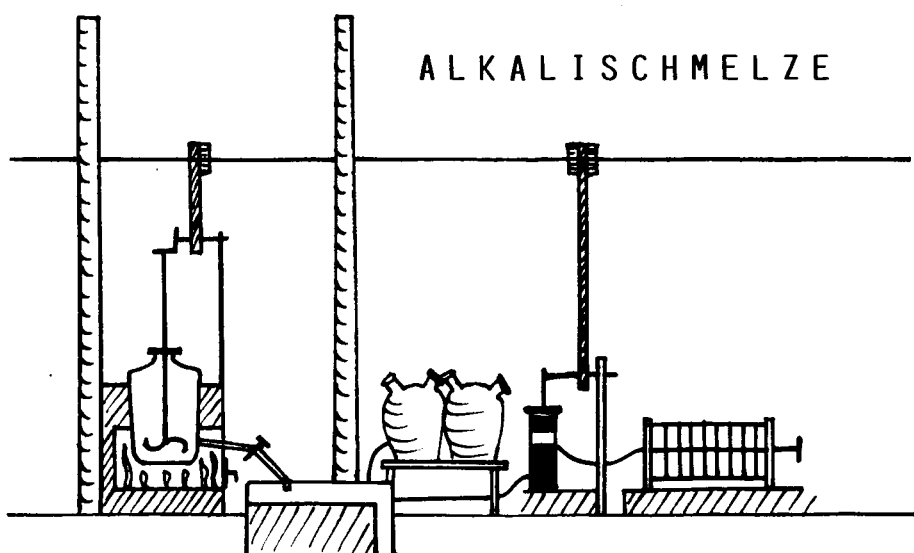
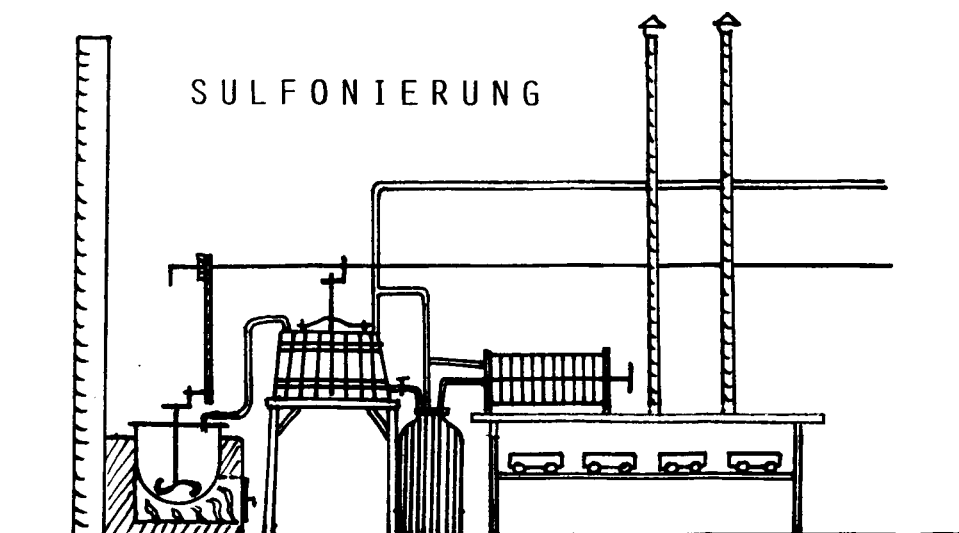
PURPURIN

RUBIADIN

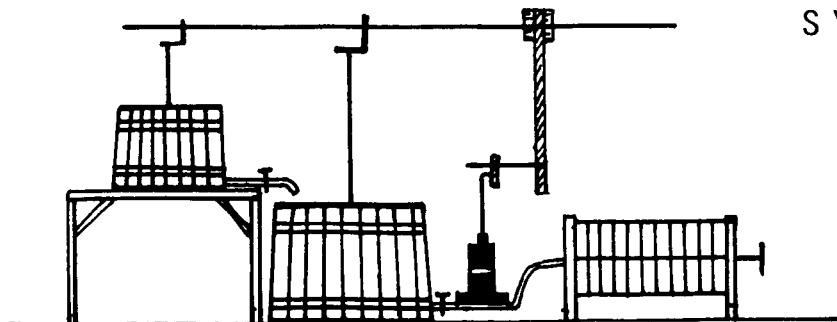
PSEUDOPURPURIN

MUNJISTIN



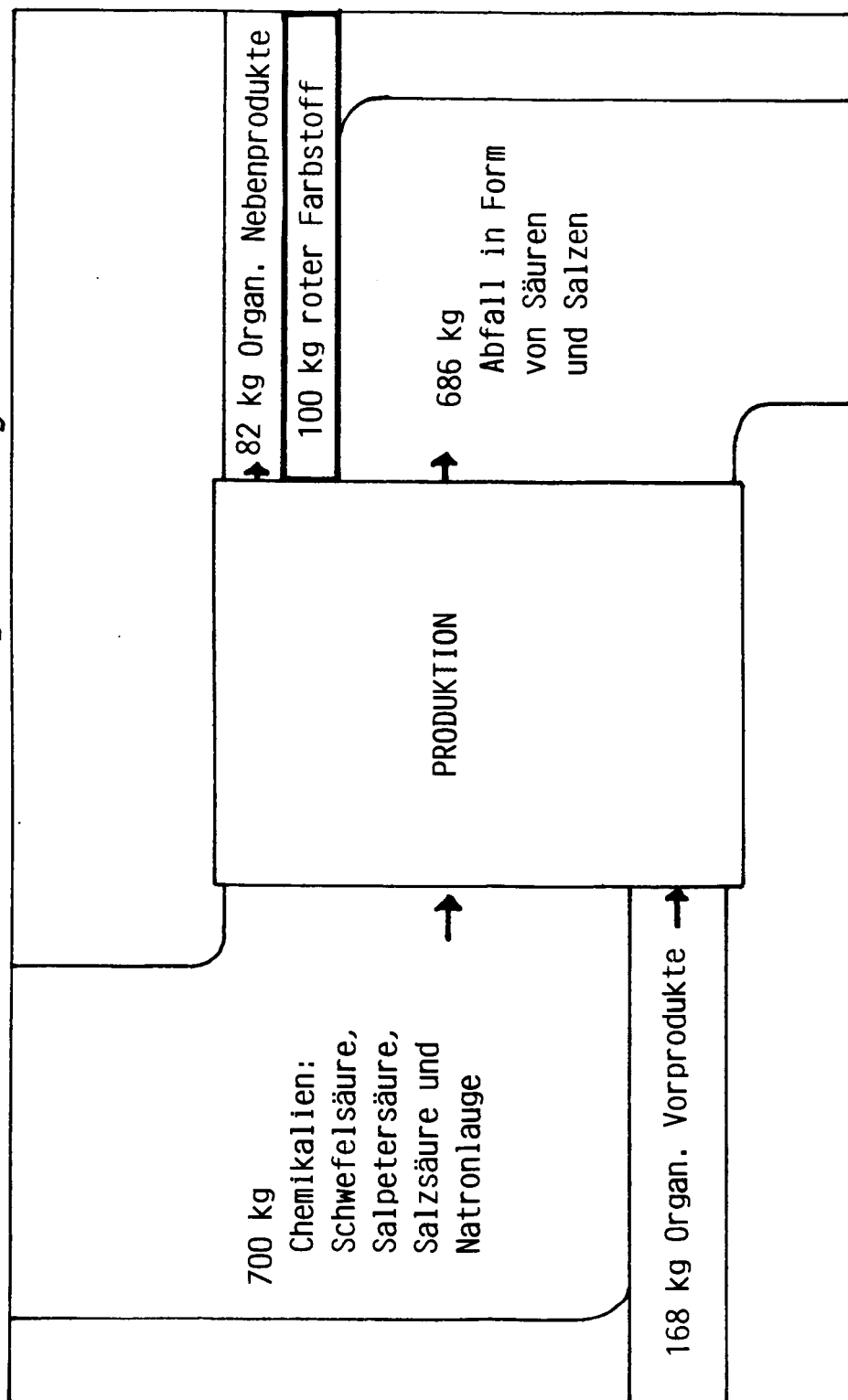


GÄNGIGE APPARATUR FÜR FARBSTOFF-
SYNTHESE



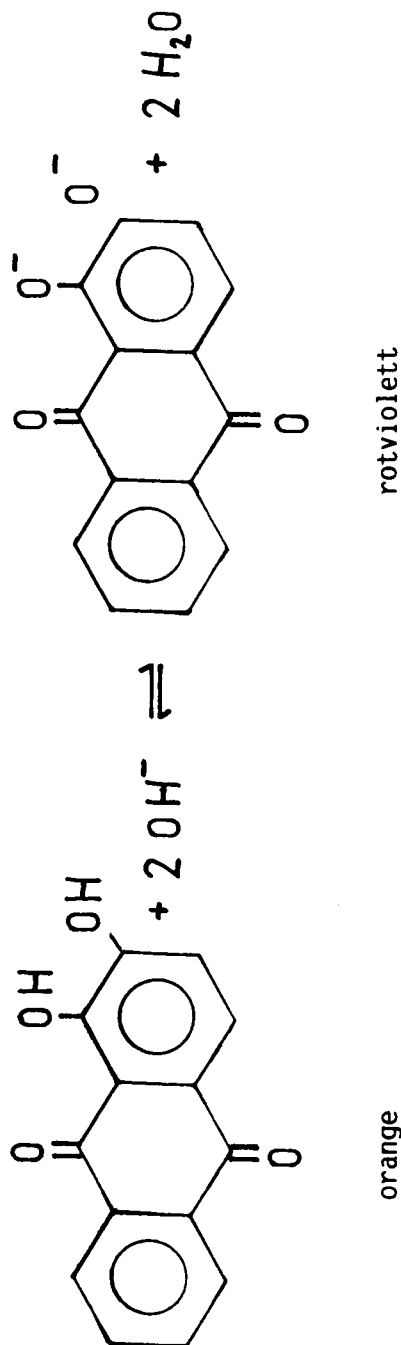
Nach: Ost, H.: Lehrbuch der chemischen Technologie. 11. Aufl. Leipzig.
Jänecke, 1920.

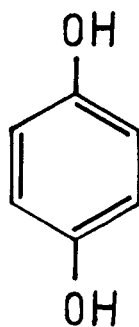
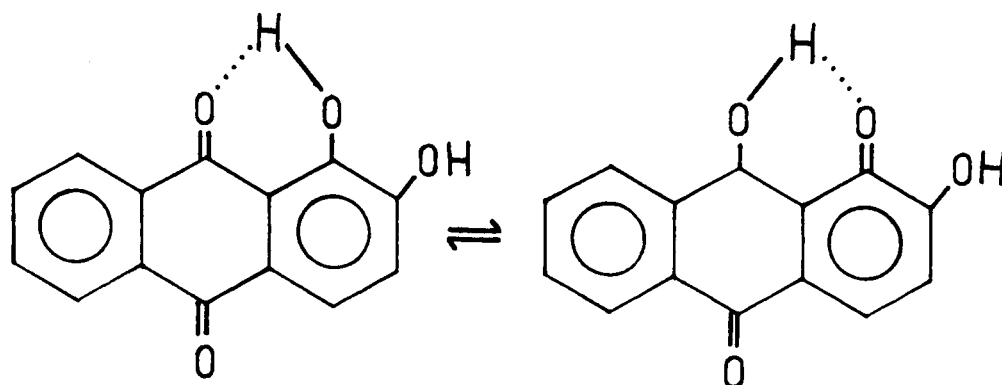
Materialfluß bei Herstellung von 100 kg rotem Farbstoff



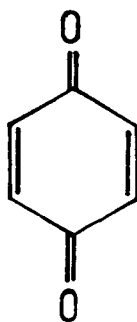
Nach: Produktion und Umweltschutz am Main. Frankfurt a.M.: Hoechst, 1980.

FARBUMSCHLAG DES ALIZARINS

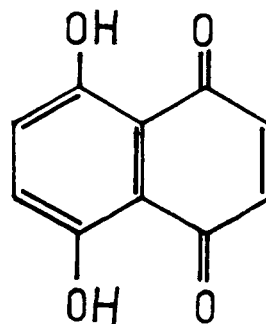




farblos



gelb



schwarzgrün

ch-3 CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Färben mit Krapp und Alizarin	5	Literaturver- zeichnis und Medienhinweise	Ch
--------------	---------------------------------	---------	-------------------------------------	---	---	----

Literatur zu den Aufgaben:

- 1) Bottke, Cornelia, Bottke, Stefan, Sedlmeier, H.D.:
Metallbeizen und das Färbevermögen von Naturfarben. In: Naturwissenschaften im Unterricht Physik/Chemie 34 (1986) 11, S. 38-40.
- 2) Henseling, Karl Otto, Salinger, Anselm:
Farbstoffe. 2 Teile. (Polyskript. Handreichung für den Unterricht).
Berlin, 1985.
- 3) Schneider, Gudrun:
Färben mit Naturfarben. Ravensburg: Maier, 1979.
(Enthält Bezugsquellen für Naturfarbstoffe.)
- 4) Wittke, Georg:
Farbstoffchemie. Frankfurt/M., Berlin, München: Diesterweg/Salle, 1979.
(Siehe auch ders.: Basisartikel zum Themenheft "Farbstoffe". In: NiU P/C 34 (1986) 11).

Über die oben angegebene Literatur hinausgehende Darstellungen und Hinweise:

Historische Darstellungen zur Entwicklung der Farbenchemie:

- 5) Bayer Farbenrevue Nr. 20 (1971): Geschichte der Färberei XII.
- 6) Beginn der Alizarin-Ära. Dokumente aus Hoechst Archiven.
Frankfurt/M.: Hoechst, 1970. (Beiträge zur Geschichte der Chemie; 42).
(Enthält Abdrucke von Originalaufsätzen).
- 7) Fieser, Louis F.: The discovery of synthetic alizarine. In: Journal of Chemical Education 7 (1930) S. 2609-2633.
- 8) Graebe, Carl: Geschichte der organischen Chemie (1920).
Berlin: Springer, 1972. (Reprint).
- 9) Krätz, Otto P., Perkin, William Henry sen.:
Darstellung von Anthrachinon aus Anthracen im Technikumsmaßstab für die Alizarinsynthese. In: Chem. Exp. Didakt. 1 (1975) S. 193-198.
Ders.: Carl Graebe und Heinrich Caro: Darstellung von Alizarin aus bromiertem Anthrachinon bzw. aus Anthrachinonsulfonsäure. In: Chem. Exp. Didakt. 1 (1975) S. 281-286.
(Beide Aufsätze enthalten die Beschreibung von historischen Experimenten zur Alizarinsynthese mit handschriftlichen Briefen von Perkin, Graebe und Caro).

Moderne wissenschaftliche Darstellungen der Farbenchemie:

- 10) Kratzert, W., Peichert, R.:
Farbstoffe. Heidelberg: Quelle & Meyer, 1981.
- 11) Rys, P., Zollinger, H.:
Leitfaden der Farbstoffchemie. Weinheim: Verl. Chemie, 1976. (2. Aufl.).
- 12) Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie. 4. Aufl.
Weinheim: Verl. Chemie (Z.B. der Abschnitt "Farbstoffe, natürliche" von H. Schweppe. Bd. 11, 1976, S. 99-134).

ch-3 CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Färben mit Krapp und Alizarin	5	Literaturver- zeichnis und Medienhinweise	Ch
--------------	---------------------------------	---------	-------------------------------------	---	---	----

Darstellungen der Farbenchemie auf Schulniveau:

- 13) Cuny, Weber:
Chemie - Welt der Stoffe. Hannover: Schroedel, 1975.
(Der Abschnitt über Farbstoffe in diesem Buch ist trotz seiner Kürze meiner Meinung nach die beste Darstellung des Themas in einem Schulbuch).
- 14) Jenette, A.:
Farbe, Farbstoff, Färben. Köln: Aulis Deubner, 1973.
(3. Aufl., 4. Aufl. vor kurzem erschienen).
- 15) Ledig, M.:
Chemie II in Unterrichtsbeispielen. Köln: Aulis Deubner, 1975.
(Enthält Färberversuche).
- 16) Schallies, M.:
Kunststoffe, Farbstoffe, Waschmittel. Bamberg: Buchners, 1980.
- 17) Sich, K.:
Makromoleküle, Farbstoffe, Heilmittel. Hannover: Schroedel, 1973.
- 18) Sollbach, W.:
Einführung in die Farbigkeit organischer Verbindungen am Beispiel von Polyenalen. Berlin: Pädagogisches Zentrum, 1983.
(Für den Leistungskurs konzipiert).
- 19) Zärtner, G.:
Farbstoffe - eine Unterrichtseinheit mit praktischen Übungen.
In: Chem. Exp. Didakt. 3 (1977) S. 137-142.

Industriemedien zur Farbstoffchemie:

- 20) Färbeschule - Eine Anleitung zum Färben von Textilfasern.
Frankfurt/M.: Hoechst, 1981.
(Zu dieser Broschüre liefert Hoechst an die Schule einen Farbstoffkoffer für zahlreiche Experimente. Gut geeignet zur Darstellung von Färbemethoden mit synthetischen Farbstoffen).
- 21) Farbstoffe und Pigmente. Frankfurt/M.:
Fonds der Chem. Industrie, 1985. (Folienserie des Fonds der Chemischen Industrie, 15). (Ausführliche Broschüre mit 24 Folien).
- 22) Rosenthal, P.:
Papierchromatographische Trennung eines Farbstoffgemisches.
Leverkusen: Bayer, ohne Jahr.
- 23) Siegel, E.:
Neue Entwicklungen auf dem Farbstoffgebiet. Leverkusen: Bayer, ohne Jahr.
(Zu den in 22) und 23) beschriebenen Versuchen stellt Bayer notwendige Materialien zur Verfügung).
- 24) Textilfarbstoffe und ihre Verwendung.
Frankfurt/M.: Hoechst, ohne Jahr.

ch-3 CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Färben mit Krapp und Alizarin	5	Literaturver- zeichnis und Medienhinweise	Ch
--------------	---------------------------------	---------	-------------------------------------	---	---	----

Literatur zum Thema

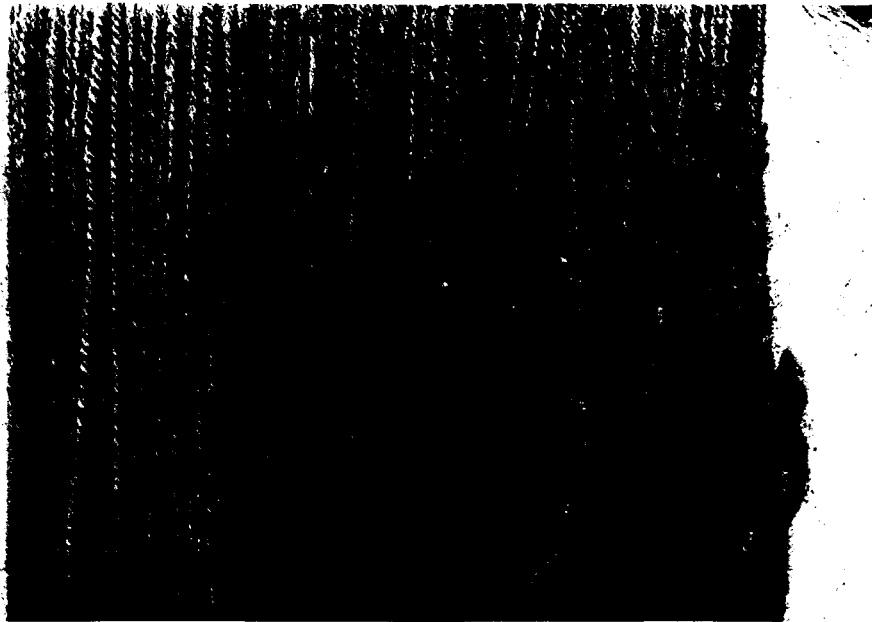
"Wissenschaftsgeschichte und naturwissenschaftlicher Unterricht":

- 25) Historische Chemie I.
(Themenheft) Praxis der Naturwissenschaften - Chemie 34 (1985) 2.
- 26) Historische Chemie II:
Chemiegeschichten: (Themenheft).
Praxis der Naturwissenschaften - Chemie 35 (1986) 2.
(Beide Themenhefte 25) und 26) dokumentieren das wachsende Interesse innerhalb der Fachdidaktik an einer geschichtlichen Orientierung des naturwissenschaftlichen Unterrichts. Mit Unterrichtsbeispielen).
- 27) Jansen, Walter u.a.:
Geschichte der Chemie im Chemieunterricht - das historisch-problemorientierte Unterrichtsverfahren. 2 Teile.
In: Der mathematische und naturwissenschaftliche Unterricht 39 (1986) S. 321-330 und S. 391-397.
- 28) Unterrichtsmodelle mit historisch-genetischem Ansatz.
(Themenheft) Der Physikunterricht 17 (1983) 3.
- 29) Schramm, Engelbert:
Wissenschaftsgeschichte und naturwissenschaftlicher Unterricht - Bemerkungen zu einem komplizierten Verhältnis am Beispiel des Biologieunterrichts. In: Der mathematische und naturwissenschaftliche Unterricht 40 (1987) S. 364-369.
(Eine ausgezeichnete Arbeit zur Wertung der bisher erfolgten Bemühungen um Einbeziehung von Wissenschaftsgeschichte in den naturwissenschaftlichen Unterricht).
- 30) Wissenschaftsgeschichte und naturwissenschaftlicher Unterricht.
Hrsg.: M. Ewers. Bad Salzdetfurth: Franzbecker, 1978.
(Eher theoretisch orientierte Diskussion).

7103-44

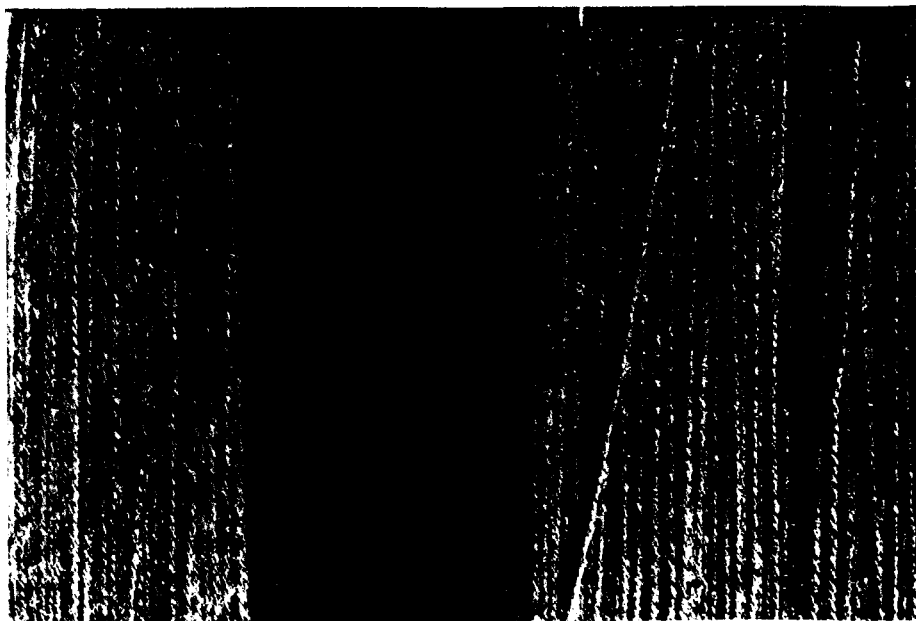
ch-3 CH-3	Grundlagen der organ. Chemie	LA 6	Färben mit Krapp und Alizarin	6	Stich- und Schlagwort- register	Ch
Alizarin				10, 11, 13, 14, 17, 27, 32, 34, 37, 40, 44, 45, 47, 53, 54.		
Alizarinsynthese				15, 17, 19, 40, 42, 43.		
Alkalischmelze				42, 51.		
Anthracen				15, 38, 42, 43.		
Anthrachinon				17, 38, 39, 42, 43.		
Beize				11, 18, 26, 27, 41.		
Benzol				15, 35, 47.		
Chemieindustrie				43, 44, 45, 52, 56.		
Chromatographie				13, 33.		
Färben				11, 26, 27, 41.		
Färberröte				s. Krapp		
Farbe				9, 21, 46.		
Farbigkeit organischer Verbindungen				5, 21, 23, 47, 48.		
Farbstoffindustrie				19, 30, 44, 45, 51, 52.		
Geschichte der Farbstoffindustrie				30, 44, 45, 55.		
Geschichte im Chemieunterricht				1, 57.		
Graebe, C.				15, 20, 22, 44.		
Gruppenarbeit				3, 10.		
Indikatorfarbstoffe				2.		
Kekulé, A.				15, 44.		
Krapp				1, 9, 11, 13, 14, 20, 32, 33, 34, 44, 45, 50.		
Liebermann, C.				15, 20, 22, 44.		
Liebig, J. v.				17.		
Mauvein				10, 44.		
Mesomerie				4, 22, 23, 48.		
Naturfarbstoffe				12, 28, 29.		
Perkin, W. H.				10, 17, 44.		
Phenole				4, 13, 21, 37.		
Rohstoffe				19, 43.		
Rollenspiel				4, 7, 8.		
Runge, F. F.				10.		
Schorlemmer, C.				20.		
Schwefelsäure				19, 42, 43.		
Silbersalz				42, 43.		
Soda				19, 42, 43.		

Pädagog. Zentrum Berlin
 - 57 -
 - II 03 -



Mit Krapp gefärbte Wollproben

Von links nach rechts: Alaun-Weinsteinbeize mit Weizenkleiezusatz;
Alaun-Weinsteinbeize; Alaun-Weinsteinbeize mit Kupfersulfatentwicklung;
Alaun-Weinsteinbeize mit Eisensulfatentwicklung.
(Vgl. Arbeitsblatt 1, Seite 25).



Mit Alizarin gefärbte Wollproben

Von links nach rechts: Alaunbeize; Alaunbeize (der unterschiedliche
Farbton kommt durch unterschiedlichen pH-Wert der Färbeflotte zustande),
Chromalaunbeize; Eisen(III)-chloridbeize.
(Vgl. Arbeitsblatt 2, Seite 26).