

Substituenteneinfluß auf die Geschwindigkeiten der Entfärbungsreaktionen von Triarylmethanfarbstoffen

**Projektarbeit
mit dem Leistungskurs 12. Jahrgang**

MARTIN RATERMANN

Liebfrauschule Vechta

Am Beispiel der Entfärbung einiger Triarylmethanfarbstoffe wird gezeigt, wie im Schülerexperiment mit geringen Portionen extrem schwach konzentrierter wässriger Lösungen der Substanzen Substituenteneinflüsse nachgewiesen werden können. Die im Millilitermaßstab verwendeten Lösungen können gesammelt, eingengt und problemlos entsorgt werden.

Unterrichtliche Situation

Der Leistungskursunterricht im Fach Chemie beginnt an unserer Schule mit der experimentellen Bearbeitung kinetischer Fragestellungen. Die Schüler/-innen lernen zunächst, chemische Reaktionen meßtechnisch zu verfolgen und die gewonnenen Daten auszuwerten. Im Laufe der Zeit werden dabei zur Meßwertfassung und vor allem -auswertung von den Schülern Rechner eingesetzt. Allen Schülern steht ein von einem Kollegen geschriebenes, sehr hilfreiches Tabellenkalkulationsprogramm /Anm. 1/ zur effektiven Auswertung der Meßdaten zur Verfügung. Es werden einfache Reaktionsordnungen (1., pseudo-1., 2. Ordnung) behandelt.

Im zweiten Kurshalbjahr kommt es uns nicht darauf an, eine Vielzahl von Reaktionsabläufen kennenzulernen, sondern es wird besonderer Wert darauf gelegt, an ausgewählten (in diesem Halbjahr vor allem S_N1/S_N2 -Mechanismus, elektrophile aromatische Substitution) Reaktionen im Schülerexperiment Erkenntnisse zu gewinnen, die möglichst auch bei der Behandlung anderer Themen relevant werden.

Unsere Schüler/-innen empfinden diese Erfahrung als motivierend. Eine zentrale Bedeutung haben in diesem Zusammenhang elektronische und sterische Substituenteneinflüsse auf Geschwindigkeiten und Mechanismen chemischer Reaktionen. Substituenteneinflüsse sind zum Beispiel auch für die Stärke von Säuren und Basen, für die Stabilität von Teilchen und die Farbigkeit von Verbindungen von Bedeutung.

Im ersten Kurshalbjahr war unter anderem die Entfärbung von Gentianviolett photometrisch untersucht und unter kinetischen Gesichtspunkten behandelt worden. Aus dem zweiten Kurshalbjahr war bekannt, wie Substituenten Ablauf und Geschwindigkeit nucleophiler Substitutionen am gesättigten Kohlenstoffatom beeinflussen können.

Das Projekt

Entwicklung

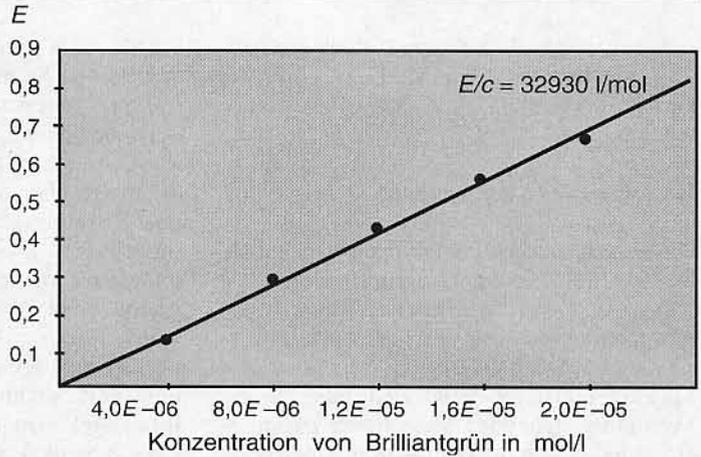
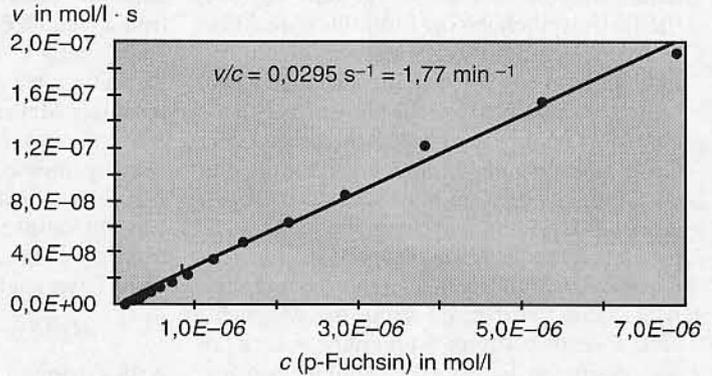
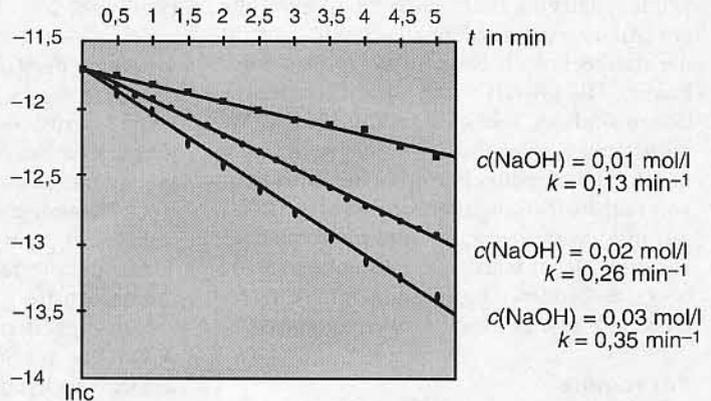
Im Sinne eines wissenschaftspropädeutischen Unterrichts sollte dieser Kurs eine reaktionskinetische bzw. reaktionsmechanistische Fragestellung möglichst selbständig experimentell untersuchen. Mir war aufgefallen, daß in der Schulbuchliteratur mit der Entfärbung von Kristallviolett immer nur dieser Farbstoff zur Untersuchung vorgeschlagen wurde, obwohl eine ganze Reihe ähnlicher, ebenfalls preiswerter und für einen Einsatz im Unterricht unbedenklicher, ausreichend wasserlöslicher Triarylmethanfarbstoffe zur Verfügung stehen. Vorversuche zeigten, daß sich viele der in der Sammlung vorhandenen Triarylmethanfarbstoffe durch Natronlauge entfärben lassen. Wir kauften daraufhin die in Tabelle 1 angegebenen wasserlöslichen Triarylmethanfarbstoffe, die sich – für die geplante spätere Auswertung wichtig - in ihrem Aufbau systematisch unterscheiden.

Organisation

Die umfangreichen Untersuchungen machten eine arbeitsteilige Vorgehensweise notwendig. Wir bildeten aus dem 20köpfigen Kurs fünf

Tab. 1 Strukturen, R/S-Sätze, Gefahrensymbole und Bezugsquelle der verwendeten Farbstoffe

Trivialname	Ring 1	Ring 2	Ring 3	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbol	FLUKA-Best.-Nr.
para-Fuchsin	4-NH ₂	4-NH ₂	4-NH ₂	40	36/37	Xn	76250
Kristallviolett	4-N(CH ₃) ₂	4-N(CH ₃) ₂	4-N(CH ₃) ₂	20/22	22-24/25	Xn	61135
Ethylviolett	4-N(C ₂ H ₅) ₂	4-N(C ₂ H ₅) ₂	4-N(C ₂ H ₅) ₂	-	22-24/25	-	05025
Malachitgrün	4-N(CH ₃) ₂	4-N(CH ₃) ₂	4-H	22-38-41	26-37/39	Xn	63160
Brillantgrün	4-N(C ₂ H ₅) ₂	4-N(C ₂ H ₅) ₂	4-H	22-36-38	22-24/25	Xn	16020

Abb. 1 E/c -Diagramm für die Verdünnungsreihe von Brilliantgrün. Entsprechende, ebenso eindeutige Diagramme wurden für alle Farbstofflösungen erhalten.Abb. 2 v/c -Diagramm für die Entfärbung von p-Fuchsin mit Natronlauge ($c = 0,01 \text{ mol/l}$)Abb. 3 $\ln c/t$ -Diagramm für die Entfärbung von Brilliantgrün bei unterschiedlichen Natronlaugekonzentrationen

Arbeitsgruppen. Jede Gruppe erhielt den Auftrag, die Kinetik der Entfärbung eines der Farbstoffe möglichst umfassend und exakt zu untersuchen.

Vorgehensweise der Gruppen

Die Vorgehensweise der Gruppen war ähnlich. Da wir über ein Spektralphotometer (Typ Novaspec II) verfügen, konnten zunächst die Absorptionsspektren der Farbstoffe aufgenommen werden /Anm. 2/. Anhand dieser Spektren und unter Berücksichtigung der zur Verfügung stehenden Photometer /Anm. 3/ entschieden sich die Gruppen für eine geeignete Wellenlänge (Tab. 2). Anschließend wurden Farbstofflösungen geringer Konzentrationen (häufig 0,0001 mol/l) hergestellt, um eine für die Untersuchung der Entfärbungsreaktionen geeignete Farbstoffkonzentration zu ermitteln. In allen Fällen stellte sich eine Konzentration von $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l als geeignet heraus. Alle Gruppen legten dann ausgehend von dieser Lösung eine Verdünnungsreihe an, um die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes zu überprüfen. Die ermittelten Daten ergaben in allen Fällen die Proportionalität von E und c (Ursprungsgerade im E/c -Diagramm, Abb. 1) und eröffneten damit die Möglichkeit, $\epsilon \cdot d$ zu bestimmen und mit $c = E / \epsilon \cdot d$ die jeweiligen Farbstoffkonzentrationen für die Entfärbungsreaktionen zu berechnen.

Zunächst in Freihandversuchen wurde jetzt versucht, die Natronlaugekonzentration so zu wählen, daß eine Entfärbung innerhalb weniger Minuten – aber nicht zu schnell – auftrat, die meßtechnisch bequem verfolgt werden konnte. Die jeweils verwendeten Konzentrationen sind der Tabelle 2 zu entnehmen. Anschließend wurden die Entfärbungsreaktionen durch Zusammengeben gleicher Volumina von Farbstofflösung und Natronlauge (je 1-2 ml) in Küvetten gestartet und photometrisch verfolgt. Dabei wurden in Abständen von 15 bis 60 Sekunden einige Minuten lang Transmissions- bzw. Extinktionswerte gemessen.

Auswertung

Bei der Untersuchung des Gentianviolett war

eine Kinetik pseudo-1. Ordnung nachgewiesen worden. Somit war anzunehmen, daß auch die jetzt untersuchten Farbstoffe sich nach derselben Kinetik entfärben. Die Bestätigung dieser Annahme ($v = k \cdot c$ (Farbstoff)) erfolgte alternativ über die differentielle (Nachweis einer Ursprungsgerade im Reaktionsgeschwindigkeits/Zeit-Diagramm, vgl. Abb. 2) oder die integrative Methode (Linearität des $\ln c/t$ -Diagramms, vgl. Abb. 3).

Danach gilt $v = k' \cdot c$ (Farbstoff). Die Frage, ob hier eine Kinetik pseudo-1. oder 1. Ordnung vorliegt, mußte durch Variation der Natronlaugekonzentration geklärt werden. Bei einer Kinetik 1. Ordnung sollte diese keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben, bei einer Kinetik pseudo-1. Ordnung sollte die Reaktionsgeschwindigkeit der Natronlaugekonzentration proportional sein.

Daß es sich in allen untersuchten Fällen um Reaktionen pseudo-1. Ordnung handelt, konnte durch Meßreihen mit unterschiedlichen Natronlaugekonzentrationen gezeigt werden. Die Ergebnisse dieser Versuche sind Tabelle 2 zu entnehmen. Trägt man die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten gegen die Natronlaugekonzentrationen auf, erhält man jeweils Ursprungsgeraden (Abb. 4), und es gilt:

$$v = k' \cdot c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{Farbstoff}) \quad \text{mit } k = k' \cdot c(\text{OH}^-)$$

Alle Gruppen ermittelten k' , den Steigungsfaktor des $k/c(\text{OH}^-)$ -Diagramms (am Rechner), und wir erhielten dadurch reaktionsspezifische und vergleichbare Größen (vgl. Tab. 2).

Vergleich der Gruppenergebnisse

Es ist festzustellen, daß die Entfärbungsreaktion der Farbstoffe bei gleicher Natronlaugekonzentration unterschiedlich schnell abläuft. Ein systematischer Vergleich der Daten (Tab. 2 und Abb. 5) ergibt:

1. Für die dreifach substituierten Triarylmetanfarbstoffe gilt, daß die Entfärbungsgeschwindigkeit mit zunehmender Größe der Alkylreste am Stickstoff abnimmt.
2. Der Vergleich zweifach und dreifach substituierten Triarylmetanfarbstoffe ergibt, daß sich bei gleichen Resten der dreifach substi-

Tab. 2 Für die Messungen verwendete Wellenlänge, verwendete Natronlaugekonzentrationen und Geschwindigkeitskonstanten k (Spalte 3-9 in min^{-1}) bzw. k' (letzte Spalte)/Anm. 4/

	λ [nm]	0,01 mol/l	0,02 mol/l	0,03 mol/l	0,05 mol/l	0,10 mol/l	0,25 mol/l	0,5 mol/l	k' [l/min•mol]
para-Fuchsin	539	0,37			1,77	4,41			87,45
Kristallviolett	590	0,02			0,10	0,22			4,39
Ethylviolett	590					0,13	0,20	0,45	1,73
Malachitgrün	585	0,24	0,36		0,97				38,18
Brillantgrün	620	0,13	0,26	0,35					23,60

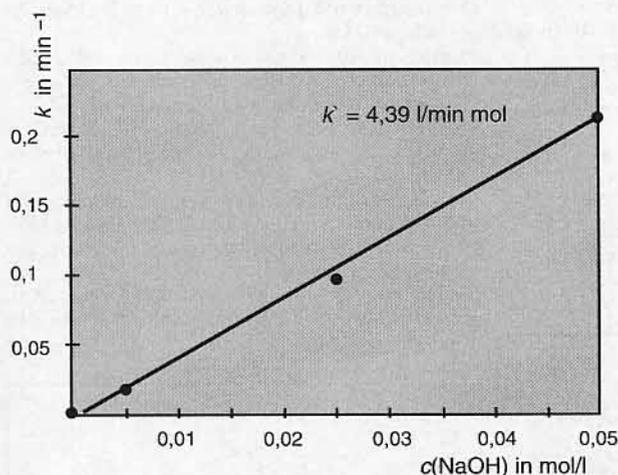


Abb. 4 Darstellung von k' in Abhängigkeit von $c(\text{NaOH})$ /Anm. 4/ am Beispiel von Kristallviolett. Entsprechende Diagramme wurden für alle Farbstoffe erhalten.

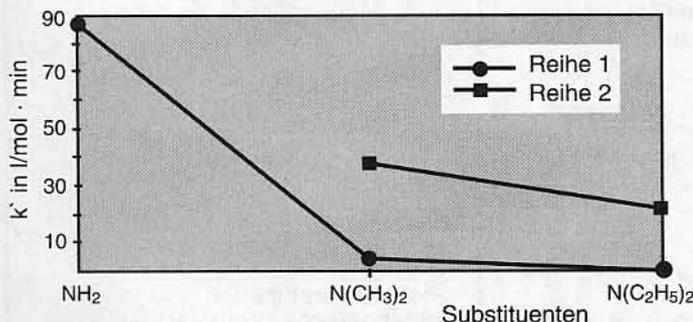


Abb. 5 Geschwindigkeitskonstante k in Abhängigkeit von der Struktur des Farbstoffes

tuierte Farbstoff langsamer entfärbt.

Deutung der Ergebnisse

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist der nucleophile Angriff des Hydroxidions am Carbeniumion. Je stabiler das Triarylmethanion wird, desto langsamer erfolgt die Anlagerung des Hydroxidions. Die Stickstoffsubstituenten wirken elektronenschiebend, verstärken die Delokalisierung der positiven Ladung und stabilisieren dadurch die Carbeniumionen. Die elektronenschiebende Wirkung – und damit das Ausmaß der Stabilisierung – wird vom $-\text{NH}_2$ über $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ zum $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ hin größer. Drei gleichartige elektronenschiebende Reste wirken stärker stabilisierend als zwei.

Ausblick

Die von uns entwickelte Hypothese, daß die Ge-

schwindigkeit der Entfärbung von der Stabilität eines Triarylmethan-Carbeniumions abhängt, ermöglicht Voraussagen zum Verhalten ähnlicher Triarylmethanfarbstoffe gegenüber Natronlauge.

Anmerkungen

- 1 Mit dem Programm „ED2D“ ist es neben den üblichen Berechnungen u.a. möglich, Differenzenquotienten zu bestimmen. Dadurch können z. B. Reaktionsgeschwindigkeiten (für v/c -Diagramme) als Durchschnittsgeschwindigkeiten ermittelt werden. Abbildung 2 wurde mit diesem Programm erzeugt und mit PIZZAZ ausgedruckt.
Autor von „ED2D“: Ralf Unland, Liebfrauenschule Vechta, Marienstr. 4
- 2 Alternativ können die Absorptionsmaxima verschiedenen Chemikalienkatalogen entnommen werden, z. B. SIGMA.
- 3 Neben dem im Text genannten standen einige weitere einfache Filterphotometer unterschiedlichen Typs zur Verfügung. Die Gruppen arbeiteten mit unterschiedlichen Photometern.
- 4 Für die Ermittlung von k' (Abb. 4; Tab. 2, letzte Spalte) wurde jeweils die nach dem Zusammengeben von Farbstofflösung und Natronlauge vorhandene Hydroxidionkonzentration berücksichtigt. Alle anderen Konzentrationsangaben der Natronlauge beziehen sich auf die verwendete Lauge vor dem Zusammengeben mit der Farbstofflösung.