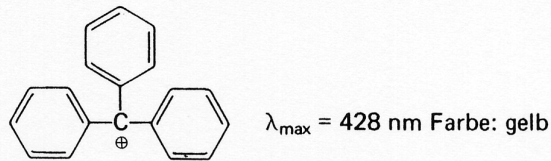
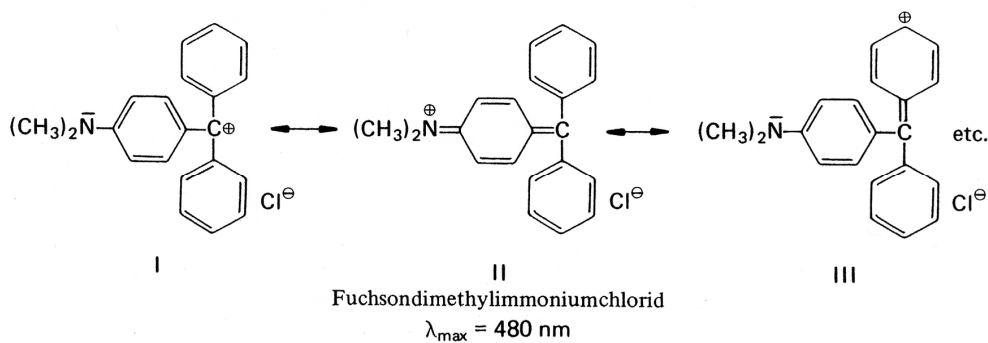


Triphenylmethanfarbstoffe

Diese Farbstoffklasse leitet sich vom Triphenylcarbeniumion als Chromophor ab.

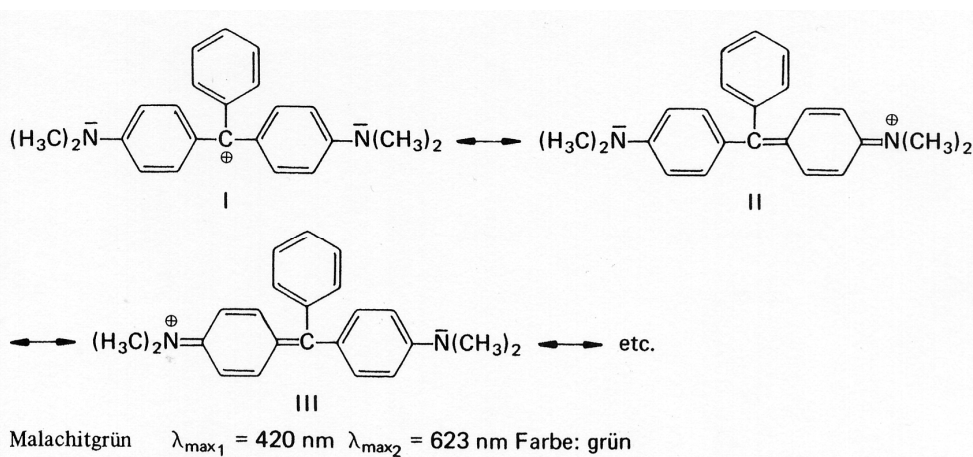


Durch Einführung auxochromer Gruppen in Parastellung kann man die Lichtabsorption weiter ins langwellige Gebiet verschieben.



Grenzstruktur II hat den größten Anteil an der tatsächlichen Elektronenverteilung, da in ihr alle Atome valenzmäßig abgesättigt sind (Oktett).

Führt man eine zweite $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe ein, so beobachtet man eine weitere bathochrome Verschiebung. Man erhält die Substanz Malachitgrün.

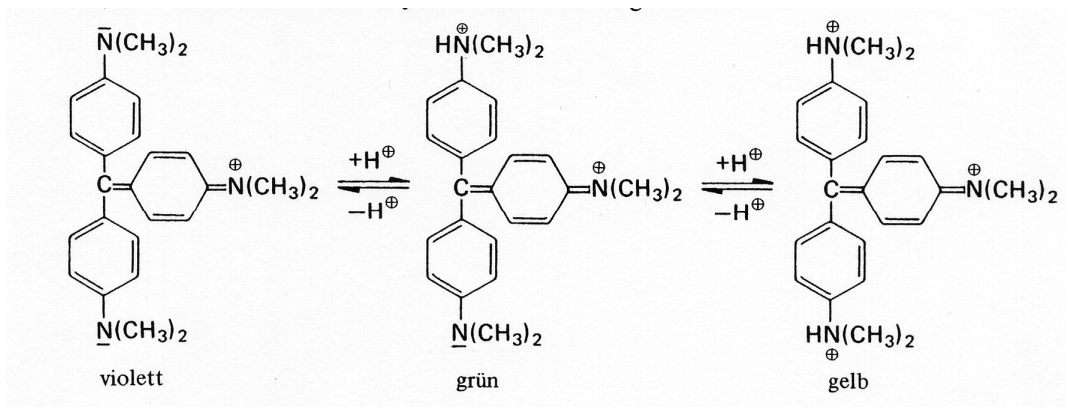


Die Grenzstrukturen II und III sind gleichstark am tatsächlichen Elektronenzustand beteiligt. Die zusätzliche auxochrome Gruppe erhöht die Delokalisation und sorgt für einen Bindungsausgleich. Führt man eine dritte $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe ein, so kommt man zum Kristallviolett. Man sollte zunächst eine weitere bathochrome Verschiebung erwarten. Statt dessen beobachtet man eine hypsochrome Verschiebung ($\lambda_{\max} = 593 \text{ nm}$). Hierfür kann man folgende Erklärung geben:

Betrachtet man ein Molekülmodell für das Triphenylcarbeniumion, so erkennt man, daß sich die 6 ortho-ständigen H-Atome bei planarer Anordnung gegenseitig stören würden, so dass die Benzolringe aus der Ebene herausgedreht werden und sich eine propellerartige Struktur ausbildet. Dadurch wird die konjugative Wechselwirkung und damit die Delokalisation der π -Elektronen eingeschränkt. Beim Malachitgrün besteht nun eine optimale konjugative Wechselwirkung zwischen den Benzolringen, die die $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe tragen. Aus diesem Grund ebenen sich diese beiden Phenylringe auf Kosten des dritten ein, der dafür entsprechend aus der Ebene herausgedreht wird. Durch die starke Delokalisation zwischen diesen beiden Benzolringen wird die starke bathochrome Verschiebung verständlich.

Beim Kristallviolett sind hingegen alle drei Benzolringe gleichwertig, so dass alle etwas aus der Ebene herausgedreht werden und sich wiederum eine propellerartige Struktur herausbildet. Dadurch wird die Delokalisation aber eingeschränkt, was eine hypsochrome Verschiebung im Vergleich zum Malachitgrün zur Folge hat.

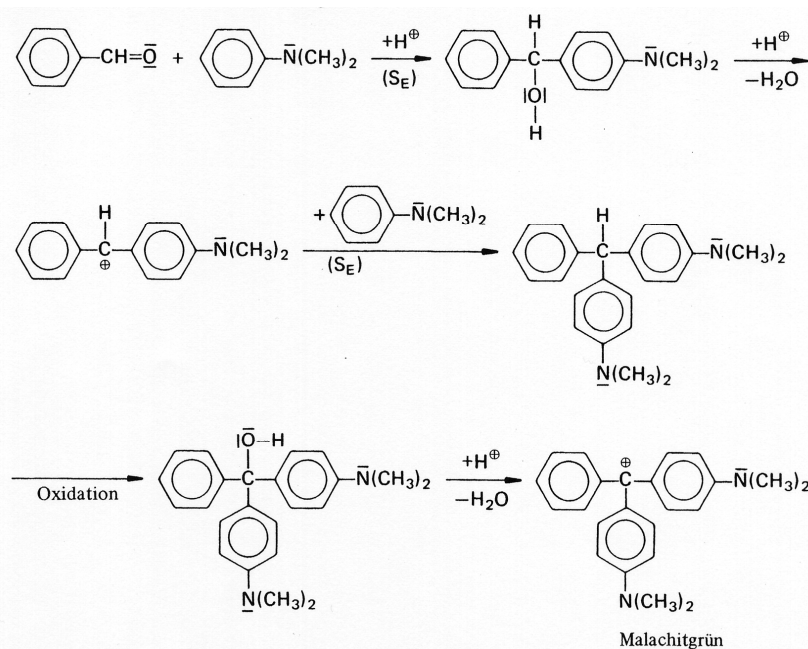
Säuert man eine Kristallviolett-Lösung leicht an, so wird eine $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe protoniert. Dadurch wird der entsprechende Benzolring nicht mehr so stark an der Mesomerie beteiligt, und das System ähnelt dem des Malachitgrüns. Die Lösung erscheint deshalb grün. Bei stärkerem Ansäuern färbt sich die Lösung gelb, da durch die zweite Protonierung einer $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe das System dem Fuchsondimethylimmoniumchlorid gleicht.



Ansäuern einer Kristallviolett-Lösung

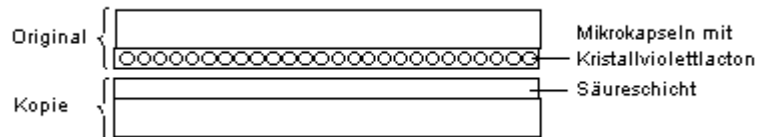
Triphenylmethanfarbstoffe zeigen neben der Absorption eine starke Reflexion und wurden deshalb früher wegen ihrer leuchtenden Farbtöne geschätzt. Sie sind jedoch nicht sehr wasch- und lichtecht und finden heute nur noch zur Herstellung von Druckfarben, Kopierstiften usw. Verwendung. Bei der Synthese der Triphenylmethanfarbstoffe setzt man eine Verbindung mit positiv polarisiertem C-Atom (z.B. Benzaldehyd) mit einem Anilin- oder Phenolderivat um. In einer elektrophilen Substitutionsreaktion bildet sich das Triphenylmethangerüst. Entsteht das farblose Triphenylmethan $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{H}$, so muss dieses noch zum Carbinol $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{O}-\text{H}$ oxidiert werden, das dann beim Ansäuern unter Bildung eines Carbeniumions Wasser abspaltet.

Beispiel: Synthese des Malachitgrüns



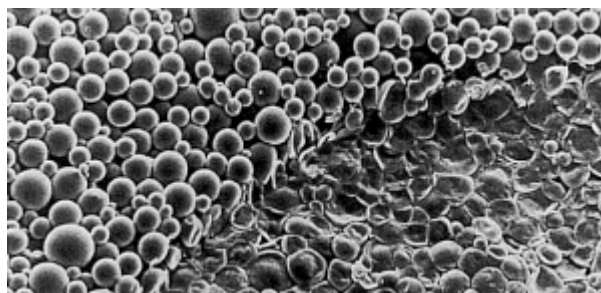
Durchschreibpapiere

Ein Problem für das Recycling von Papier stellen die Durchschreibpapiere dar. Deshalb gehören Lottoscheine und anderes Durchschreibpapier nicht ins Altpapier. Einfache Durchschreibpapiere tragen ihr Kohlepapier in sich. Es gibt aber auch kohlefreie Durchschreibpapiere.



Aufbau eines kohlefreien Durchschreibpapiers

Bei der Ausübung von Druck auf das Original eines kohlefreien Durchschreibpapiers entsteht scheinbar wie von Geisterhand der Schriftzug auf der Kopie.



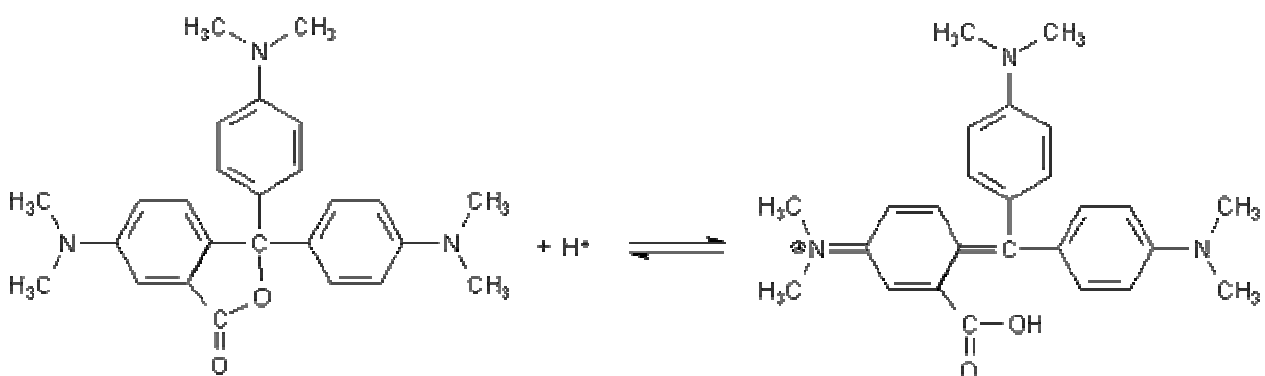
Quelle: PM 6/1991

Mikrokapseln im Durchschreibpapier

Hierbei spielen sich folgende chemische Vorgänge ab (siehe Experiment): In der Regel ist die Unterseite des Originals mit Leukofarbstoffen, wie z. B. dem farblosen Kristallviolett-lacton, beschichtet (siehe oben in der Abbildung). Übt man auf das Original Druck aus, werden die Mikrokapseln zerstört und Substanz auf die Kopie übertragen. Dort gelangt sie in Kontakt mit einer Säureschicht, die sich auf der Oberseite der Kopie befindet.

Durch die Säure wird der Lactonring des Kristallviolett-lactons (Lactone = innercyclische Ester) geöffnet, und es entsteht ein blauviolett gefärbter Triphenylmethanfarbstoff (siehe folgende Abbildung). Mit Natronlauge läßt sich der Farbstoff wieder entfärben.

Letztlich handelt es sich hier um Reaktionen, wie sie von der Chemie der Säure-Base-Indikatoren bekannt ist.



Reaktion von Kristallviolett-lacton mit Säure

Versuch: Untersuchung des Aufbaus und der Funktionsweise kohlefreier Durchschreibpapiere

Schülerversuch; 15 min.

Geräte, Materialien

Kohlefreies Durchschreibpapier, normales weißes Papier, Kunststoffstäbchen, Pinsel, Tropfpipetten.

Chemikalien

Salzsäure ($c = 1 \text{ mol/l}$) (Xi), pH-Papier (nicht blutend).

Hinweise

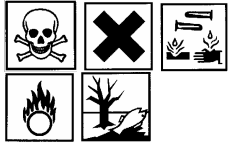





- Für die Versuche darf man wegen der Farbeffekte nur weiße Durchschreibpapiere verwenden.
- Vor den Versuchen sollte man unbedingt Vorder- und Rückseite der Papiere markieren, da Verwechslungen den Versuchsablauf unnötig stören.

Durchführung

- Man schreibt mit einem Kunststoffstäbchen auf dem Original eines kohlefreien Durchschreibpapiers ein Wort und betrachtet anschließend die Kopie.
Ergebnis: Auf der Kopie ist der Schriftzug in zumeist blauvioletter Farbe zu erkennen.
- Man trennt Original und Kopie eines Durchschreibpapiers. Das Original legt man nun mit der Oberseite auf die Kopie und schreibt mit dem Stäbchen ein Wort auf die Unterseite des Originals.
Ergebnis: Auf der Kopie ist kein Schriftzug erkennbar.
- Man wendet die Kopie und legt das Original auf die Unterseite der Kopie. Nun schreibt man auf die Oberseite des Originals.
Ergebnis: Auf der Kopie ist kein Schriftzug erkennbar.
- Unter das Original legt man ein weißes Blatt Papier, das man zuvor dünn mit Salzsäure bestrichen hat. Man schreibt auf das Original und betrachtet dann das weiße Blatt.
Ergebnis: Auf dem weißen Blatt ist ein blauvioletter Schriftzug zu erkennen.
- Man legt auf die Oberseite der Kopie und die Unterseite des Originals jeweils ein feuchtes pH-Papier und reibt mit einem Kunststoffstäbchen mehrfach darüber. Man registriert den Farbabdruck auf dem Durchschreibpapier.
Ergebnis: Der Abdruck auf der Kopie zeigt eine Säure an, der Abdruck auf dem Original weist auf neutrale Reaktion hin.
Hinweis: Man sollte keinen flüssigen Indikator verwenden, da dieser auch in tieferliegende Papierschichten eindringt, die einen anderen (evtl. basischen) pH-Wert besitzen.
- Man schreibt auf kohlefreies Durchschlagpapier ein bis zwei Wörter auf das Original. Den Schriftzug auf der Kopie bestreicht man nun mit Natronlauge, die man etwa 5 min einwirken läßt. Dann betrachtet man den Schriftzug erneut.
Ergebnis: Der Schriftzug auf der Kopie ist verblaßt.

nach R. Blume, Bielefeld DC2

Versuche zum Thema Triphenylmethanfarbstoffe:**Darstellung von Malachitgrün**

Geräte: ■ RG ■ Brenner		Chemikalien: ■ Dimethylanilin (T,N,SI#) ■ Benzaldehyd (Xn, SI) ■ PbO ₂ (T, N, LV), C3 ■ R: 61-20/22-33-50/53-62 ■ S: 53-45-60-61 ■ H ₂ O ₂ , 10%-ig (O) ■ konz. Schwefelsäure (C) ■ konz. Salzsäure (C)				Gefährdungsbeurteilung: 	
TRGS 500 <input checked="" type="checkbox"/>	 <input checked="" type="checkbox"/>	 <input checked="" type="checkbox"/>	 Abzug <input checked="" type="checkbox"/>	 geschlossenes System <input type="checkbox"/>	Lüftungsmaßnahmen <input type="checkbox"/>	 <input type="checkbox"/>	Weitere Maßnahmen • PbO ₂ wird vom Lehrer zugegeben

Durchführung:

In einem Rg wird über kleiner Flamme ein Gemisch aus 1 ml Dimethylanilin, 0,5 ml Benzaldehyd und 0,5 ml konzentrierter Schwefelsäure erhitzt. Man lässt abkühlen, fügt 1 bis 2 ml konzentrierte Salzsäure zu und erhitzt bis zum Sieden. Dabei färbt sich die Flüssigkeit braun.

Man lässt wiederum abkühlen und gibt eine Spatelspitze Bleidioxid sowie 1 ml 10%iges H₂O₂ hinzu. Eine Probe wird mit Wasser verdünnt. Beobachtung?

Zu dieser Probe gibt man konzentrierte Salzsäure zu, bis eine Farbänderung eintritt.

Auswertung: