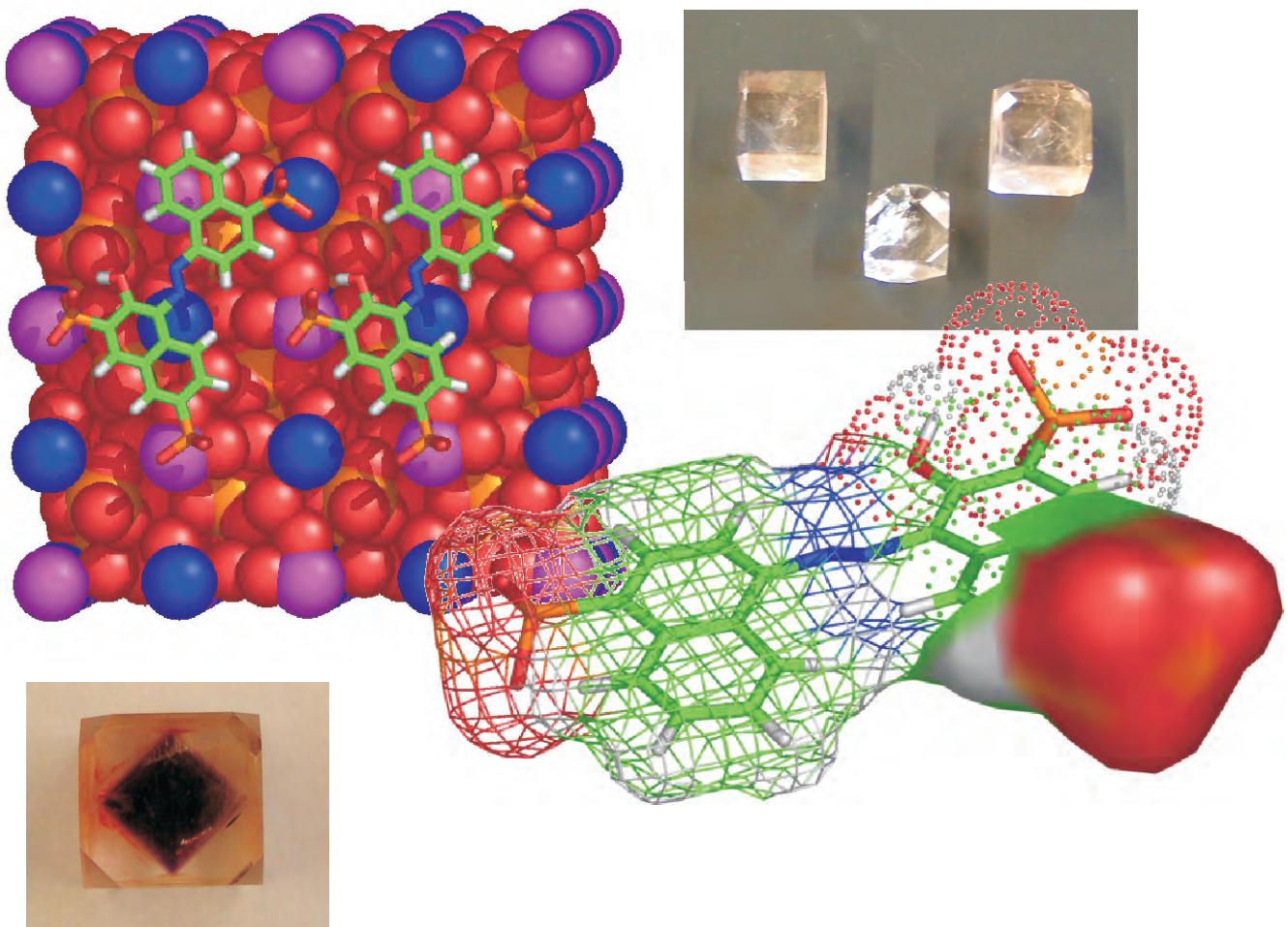


Georg Kerschensteiner Gymnasium
Müllheim (Baden)

Habitusänderung von Alaunkristallen unter dem Einfluß von Azofarbstoffen



vorgelegt von

Tobias Frey
Stefan Keller
Sebastian Pfefferle

2nd Edition 2008 by Stefan Müller and Otto Schäfer

30 Jahre
jugend **forscht**
an der Georg-Kerschensteiner Schule **1978-2008**
Technisches Gymnasium Müllheim

Habitusänderung von Alauneinkristallen unter dem Einfluß von Azofarbstoffen

A) EINLEITUNG.....	2
B) HAUPTTEIL.....	3
I. Alaune.....	3
1. Kaliumaluminiumsulfat-Dekahydrat – Alaun.....	4
2. Kristalldaten des Alauns.....	4
II. Azofarbstoffe.....	5
1. Geschichtlicher Hintergrund und wirtschaftliche Bedeutung.....	5
2. Struktureller Aufbau.....	6
3. Synthesemöglichkeiten.....	6
III. Habitusänderung an Alaun - Morphologische Voraussetzungen.....	6
1. Versuche zur Klärung der für die Habitusänderung wesentlichen Faktoren durch systematische Strukturänderung des Wirkmoleküls	7
2. Postulierte Wirkung zwischen dem Wirkmolekül und der Oberflächenstruktur der {100}- Fläche an Alaun.....	11
C) DANKSAGUNG.....	14

A) EINLEITUNG

Der Einfluss von gelösten Azofarbstoffen auf die Tracht eines wachsenden Alaunkristalls ist seit langer Zeit bekannt¹⁾. So treten an ursprünglich oktaedrischen Kaliumalaunkristallen bei weiterem Wachstum in einer gesättigten Alaunlösung, denen der Azofarbstoff Bismarckbraun zugesetzt wurde, sowohl Rhombendodekaederflächen als auch Würfelflächen auf. Nach unserem Wissens sind bisher nur wenige systematische Struktur-Wirkungsbeziehungen für das Wachstum von Kaliumalauneinkristallen bei Anwesenheit organischer Moleküle vorgenommen worden.

1990 versuchten Frank Dietsche und Wolfgang Ranft, beide damals Schüler unseres TGs, in einer „**Jugend forscht**“-Arbeit solche Struktur Wirkungsbeziehungen für Bismarckbraun zu klären. Sie scheiterten jedoch daran, dass Bismarckbraun ein komplexes Stoffgemisch darstellt und somit keine eindeutige molekulare Struktur besitzt.²⁾

Ihre Untersuchungen sprachen außerdem dafür, dass für die Wirksamkeit des Farbstoffs auf der Rhombendodekaederfläche eine Triazenverunreinigung verantwortlich ist. In einer früheren „**Jugend forscht**“-Arbeit (1984) sowie einer darauf aufbauenden wissenschaftlichen Veröffentlichung hatten G. Bolanz und O. Schäfer solche Struktur-Wirkungsbeziehungen für Gallussäurederivate und Alkylsulfonate durchgeführt.³⁾

Im Verlauf einer „**Jugend forscht**“-Arbeit über die Synthese von Rubineinkristallen (2001)⁴⁾ erfuhr unser betreuender Lehrer Herr Otto Schäfer von Herrn Udo Behnert, einem Kristallzüchter, von der Wirksamkeit des Azofarbstoffs Amaranth an Alaun. Da dem Amaranthmolekül eine eindeutige Struktur zugeordnet werden kann, sollte es für das Studium der Struktur – Wirkungsbeziehungen gut geeignet sein.

Amaranthzusatz zu Alaunzüchtungslösungen führt bei einem in die Nährlösung eingehängten Impfkristall im Verlauf des weiteren Wachstums vom Oktaeder zum Würfel d.h. die Wachstumsgeschwindigkeit der Würfelfläche wird drastisch herabgesetzt. Die so gezüchteten Würfel sind aufgrund von Flüssigkeitseinschlüssen in Gitterstörungen mehr oder weniger stark rot gefärbt und nicht transparent.

Ziel unserer Arbeit war durch gezielte Abänderung der Molekülstruktur des Farbstoffmoleküls einen Farbstoff zu finden, der zu farblosen und transparenten Würfeln führt, und den Mechanismus der selektiven Adsorption des Azofarbstoffmoleküls auf der Würfelfläche auf die Spur zu kommen.

Zu diesem Zweck wurden einige Azofarbstoffe gekauft, der größte Teil selbst synthetisiert und anschließend in zeitaufwendigen Versuchen auf ihr Habitusänderungsvermögen hin untersucht. Bei den synthetisierten Azofarbstoffen wurden außerdem die

Ausgangssubstanzen auf ihre Wirksamkeit hin untersucht.

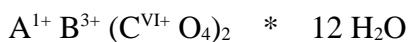
Einige der bekannten Azofarbstoffe, u.a. Buttergelb, Benzidinfarbstoffe, Bismarckbraun, Methylorange gelten als krebsfördernd. Der Grund liegt in der enzymatischen reduktiven Spaltung der Azogruppe im Körper. Die entstehenden Amine gelten als carcinogen. Azofarbstoffe, die nach der reduktiven Spaltung an beiden Bruchstücken sulfonierte sind, zeigen keine carcinogene Wirkung, da sie vom Körper nicht aufgenommen werden können. Bei den von uns synthetisierten Azofarbstoffen ist dies bis auf sechs der Fall. Diese Farbstoffe wurden freundlicherweise von Herrn Diplomchemiker Stefan Müller, einem ehemaligen Jufo-Teilnehmer, synthetisiert.

B) HAUPTTEIL

I. Alaune⁵⁾

Zu den Alaunen zählt man eine ganze Gruppe von Doppelsalzen. Es sind die Sulfate bzw. Selenate von einem einfach und einem dreifach geladenen Kation. Alle Alaune enthalten außerdem 12 Moleküle Kristallwasser je Formeleinheit.

Die Zusammensetzung lässt sich allgemein wie folgt formulieren:



In die Positionen A, B und C können folgende Bausteine treten:

A: Na, K, Rb, Cs, Tl, NH₄, NH₃CH₃, NH₃OH, C(NH₂)₃

B: Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ga, Rh, In, Ir,

C: S, Se

Alle Alaune kristallisieren im kubischen Kristallsystem, d.h. ihre Elementarzelle ist würfelförmig. Ihre möglichen Formen sind durch die Zugehörigkeit zur disdodekaedrischen Kristallklasse bestimmt. Das Kurzsymbol nach Hermann Maugin lautet m3. Das „m“ steht dabei für eine Spiegelebene und die Drei für eine dreizählige Drehachse.

- 1) Martha W. Girilami and Roland W. Rousseau
EFFECTS OF BISMARCK BRAUN R ON THE GROWTH RATES OF LARGE AND SMALL POTASSIUM ALUM CRYSTALS.
Journal of Crystal Growth 71 (1985) S. 220-224
- 2) Frank Dietsche und Wolfgang Ranft
NEUE ERGEBNISSE ZUR TRACHTÄNDERUNG AM ALAUNKRISTALL
Jugend forscht 1990
- 3) Gerald Bolanz and Otto Schäfer
INVESTIGATION OF HABIT CHANGES OF ALUM CRYSTALS BY NOVEL ADDITIVES TO THE NUTRIENT
Journal of Crystal Growth 78 (1986) S. 545-548
- 4) Caroline Hunzinger, Ines Kunstmüller und Fanny Ruch
SCHMELZLÖSUNGSGÜZÜCHTUNG VON RUBINKRISTALLEN
Jugend forscht 2001
- 5) Siegfried Haussuhl, KRISTALLOGRAPHIE DER ALAUNE I
Zeitschrift für Kristallographie , 116, 3/6, 1961

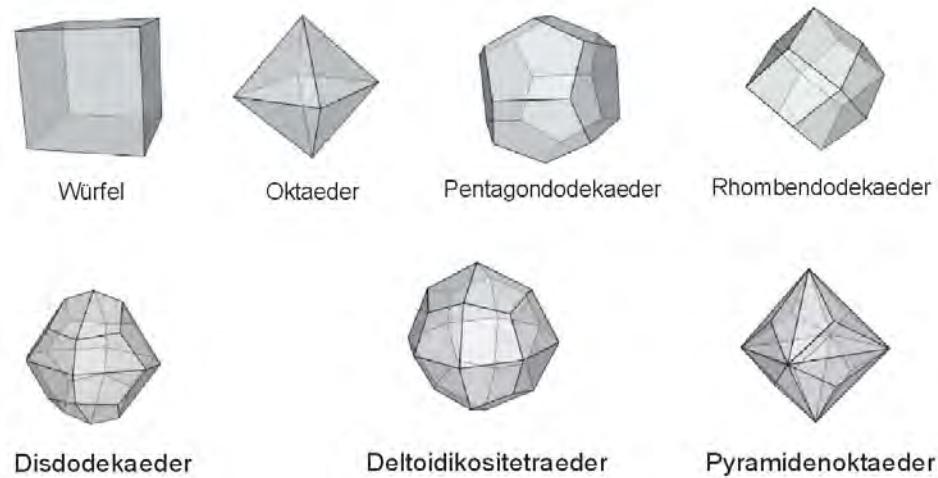


Abbildung 1: In der Kristallklasse m3 vorkommenden Formen

1. Kaliumaluminiumsulfat – Dodekahydrat $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$

Unter den Alaunen spielt das oben genannte Kaliumalaun die wichtigste Rolle. Wenn man von dem „Alaun“ spricht, ist üblicherweise dieses gemeint. Alaun eignet sich hervorragend für das Studium der Kristallzüchtung aus wässriger Lösung. Es ist preiswert, gesundheitlich unbedenklich, hat eine mit der Temperatur ansteigende Löslichkeitskurve und kristallisiert weitgehend unproblematisch. Die bevorzugte Form ist das Oktaeder. Als Tracht findet man häufig Oktaeder mit kleinen Würfelflächen und vereinzelt auch Rhombendodekaederflächen. Ist die Übersättigung während der Züchtung sehr klein, entstehen praktisch ideale Oktaeder. Solche Alaunoktaeder - an Perlonfäden hängend - waren unsere Ausgangskristallformen für die Habitusänderungsversuche.

2. Kristalldaten⁶⁾ des Alauns

Formel	$\text{AlKS}_2\text{O}_{20}\text{H}_{24}$
Formelgewicht	474.39 g mol ⁻¹
Kristallsystem	kubisch
Klasse	Disdodekaedrisch (m3)
Raumgruppe	P a -3 (no. 205)
Dimension der Elementarzelle:	$a = 12.157(2) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle	$V = 1796.72(51) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$z=4$
Dichte, berechnet	$\rho_{\beta}=1.754 \text{ g/cm}^3$
Dichte, gemessen	$\rho_{\gamma}=1.757 \text{ g/cm}^3$
Formeltyp:	$\text{ABC}_2\text{X}_{20}$

Atomkoordinaten:

Atom	Ort	Werk.	x	y	z
Al	1	+3	4a	0	0
K	1	+1	4b	1/2	1/2
S	1	+6	8c	0.31000	0.31000
O	1	-2	8c	0.24000	0.24000
O	2	-2	24d	0.30000	0.27000
O	3	-2	24d	0.02000	0.02000
O	4	-2	24d	0.04000	0.13000

Die Struktur der K^+ und Al^{3+} kann man sich vereinfacht als Cäsiumchloridstruktur vorstellen.

6) H. Lipson, C. A. Beevers, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A* **1934**, 148, 664-668

Die K^+ und Al^{3+} Ionen wechseln einander ab und bilden dabei eine kubisch primitive Packung. Jedes der Ionen ist von sechs Wassermolekülen umgeben. In den Würfellücken befinden sich die SO_4^{2-} Ionen.

II. Azofarbstoffe

1. Geschichtlicher Hintergrund und wirtschaftliche Bedeutung

Eine der innovativsten Sparten der chemischen Industrie in der zweiten Hälfte des 19.Jahrhunderts war die Entwicklung von Farben. Als Folge der Industrialisierung fielen in den Kokereien große Mengen an Teer an. Die Chemiker untersuchten diesen anfangs ungeliebten Stoff und gewannen eine Reihe von Substanzen aus ihm, die die Entwicklung der chemischen Industrie nachhaltig fördern sollten. Unter ihnen war auch das Anilin, dessen chemische Struktur zum damaligen Zeitpunkt noch ungeklärt war. Versuche, aus Anilin etwas Brauchbares zu produzieren, führten zu den ersten synthetisch erzeugten Farben. Nachdem um 1857 Perkin aus toluidinhaltigem Anilin das Mauvein gewonnen hatte und erste Fabriken zu dessen großtechnischer Produktion gegründet worden waren, setzte eine große Forschungstätigkeit auf diesem gewinnverheißenden Gebiet ein.

Der Aufstieg der deutschen chemischen Industrie im 19. und 20. Jahrhundert gründet sich auch auf die rasante Entwicklung der Farbensparten der BASF in Ludwigshafen und der Farbenfabriken Bayer in Leverkusen. Beide Fabriken waren Mitte des 19. Jahrhunderts gegründet worden. Als ein besonderer Glückstreffer erwies sich die Umsetzung von Anilin mit Salpetriger Säure, die 1858 von P. Grieß entdeckt worden war. Über die bei dieser Reaktion gebildeten Diazoniumsalze lassen sich Azofarbstoffe synthetisieren. Als erster Azofarbstoff wurde 1861 Anilingelb® (p-Aminoazobenzol) synthetisiert. In der Folge wurden zahlreiche Azofarbstoffe hergestellt und nach erfolgreicher Färbeprüfung umgehend in technischem Maßstab produziert. „Seit 1860 wurden in den Laboratorien zehntausende von Azofarbstoffen synthetisiert und vor dem 1. Weltkrieg erreichte die Zahl der fabrikmäßig hergestellten Azofarbstoffe einen vollen Tausender“⁷⁾.

In unseren Tagen häuften sich die Anzeichen, dass bestimmte Azofarbstoffe zu Krebserkrankungen führen können. Dies führte zu einem deutlichen Rückgang in der Produktion. Heute werden die meisten noch im Handel befindlichen Azofarbstoffe in den Entwicklungsländern produziert (Indien und China). Einige Azofarbstoffe werden auch heute noch als Lebensmittelfarbstoffe verwendet. Hierzu gehören Amaranth 85® (E 123), Azorubin® (E 122), Gelborange® S (E 110), Cochenillerot® A (E 124), Rot26® (E 128), und Tartrazin® (E 102). Ein pharmakologisch bedeutender Azofarbstoff ist das Prontosil®, bei dem es sich um das 2,4-Diamino-azobenzol-4'-sulfonamid handelt. Prontosil® ist gegen

7)Hermann Römpf, *Römpf Chemie Lexikon*, 6. Aufl., 549, Stuttgart 1966

Staphylokokken- und Streptokokkeninfektionen wirksam⁸⁾. Die systematische Erforschung der Struktur-Wirkungsbeziehung führte zu den Sulfonamiden, die auch heute noch wegen ihrer bakteriostatischen Wirkung verwendet werden. Auch die Entwicklung des Salvarsan®, dem ersten Mittel gegen die Syphilis, nahm ihren Ausgang von einem Azofarbstoff, dem Trypanrot®⁹⁾.

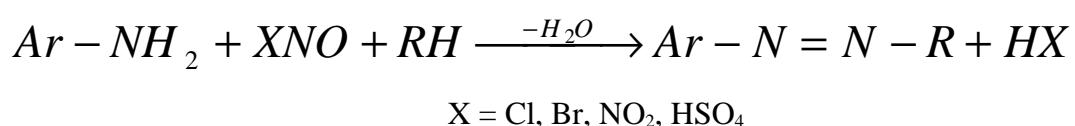
2. Struktureller Aufbau der Azofarbstoffe

Azofarbstoffe sind charakterisiert durch das Strukturelement der chromophoren Azogruppe $-\overline{N}=\overline{N}-$, deren Stickstoffatome jeweils mit sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen verbunden sind. Von diesen Kohlenstoffatomen gehört mindestens eines einem aromatischen Carbocyclus (meist Benzol- oder Naphthalin-Derivate) oder Heterocyclus (z. B. Pyrazolon, Thiazol) an, während das zweite der Azogruppe benachbarte Kohlenstoffatom auch Teil eines enolisierbaren Aliphaten (z. B. Acetessigsäure-Derivat) sein kann. Die gebräuchlichsten Typen von Azofarbstoffen sind deshalb vereinfacht folgendermaßen zu formulieren: $Aryl-N=N-R$, wobei $R = Aryl$, Heteroaryl oder $-CH=C(OH)-Alkyl$ sein kann.

3. Synthesemöglichkeiten

Diazotierung und Kupplung

Mit Abstand die größte Bedeutung unter allen technisch wichtigen Herstellungsverfahren besitzt die Azokupplung, bei der die Azogruppe synthetisiert wird. Bei der Azokupplung wird summarisch ein aromatisches Amin in Gegenwart einer nitrosylgruppenabspaltenden Verbindung XNO mit einem nucleophilen Partner RH (Kupplungskomponente) zu einer aromatischen Azoverbindung verknüpft. Die allgemeine Formulierung der Reaktion lautet:



Die Gleichung beschreibt nur die Bruttoreaktion der Azokupplung, die sich tatsächlich in zwei Hauptschritte gliedert, in die Diazotierung und die Synthese des Azofarbstoffes, die eigentliche Azokupplung.

III. Habitusänderung an Alaun – morphologische Voraussetzungen

Die Form eines Kristalls wird durch die am langsamsten wachsende Flächenart bestimmt. Beim Alaun ist dies die Oktaederfläche {1 1 1}. Die Würfelflächen {1 0 0} und Rhombendodekaederflächen {1 1 0} treten nur vereinzelt und sehr klein auf. Nach Zugabe bestimmter Substanzen, z. B. Gallussäure, Dodecylsulfonat, Amaranth, zur Züchtungslösung kommt es über eine Habitusänderung zur Formänderung.

8) Gerhard Domagk 1934, Nobelpreis Medizin 1939, Otto-Albrecht Nemüller, *Römpf Chemie Lexikon*, 8. Aufl., 1001, Stuttgart 1981
 9) Paul Ehrlich, Nobelpreis 1908, Otto-Albrecht Nemüller, *Römpf Chemie Lexikon*, 8. Aufl., 1001, Stuttgart 1981

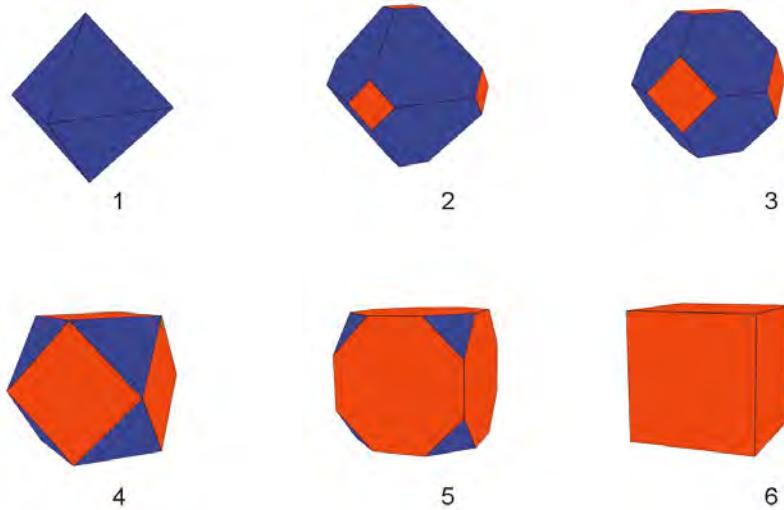


Abb. 2: 1 Oktaeder; 2, 3 oktaedrischer Habitus; 4 Kuboktaeder; 5 würfelförmiger Habitus; 6 Würfel

Messungen an Kristallen zeigen tatsächlich, dass die Habitusänderung dadurch zustande kommt, dass das zuvor rasche Wachstum der Fläche nach Zugabe bestimmter Substanzen (hier der wirksamen Azofarbstoffe) zur Züchtungslösung drastisch verlangsamt wird. Da dies jedoch nur bei relativ wenigen Substanzen eintritt, kann man davon ausgehen, dass es Wechselwirkungen zwischen der Kristalloberfläche, den Wirkmolekülen und den noch in Lösung befindlichen Ionen geben muss, die dazu führen, dass sich Ionen aus der Lösung nicht mehr so gut an die Kristallfläche anlagern können. Da alle gleichrangigen Würfflächen {1 0 0} abgebremst werden, während die Oktaederflächen {1 1 1} normal weiterwachsen, ist die Annahme begründet, dass die Ursache in einer Wechselwirkung zwischen der Anordnung der Ionen und Wassermolekülen auf der Würffläche und der Geometrie und Ladungsverteilung des Wirkmoleküls zu suchen ist.

1. Versuche zur Klärung der für die Habitusänderung wesentlichen Faktoren durch systematische Strukturänderung des Wirkmoleküls

Um diejenigen Strukturelemente an den untersuchten Azofarbstoffen zu finden, die auf der Würffläche des Alaunkristalls aktiv sind, griffen wir auf Methoden zurück, wie sie im Bereich der pharmakologischen Forschung angewendet werden. Das Wirkmolekül, hier das Pharmakon, wird systematisch abgeändert und die Substanz auf ihre pharmakologische Wirksamkeit hin überprüft.

In analoger Weise haben wir von der Struktur des Amaranthmoleküls ausgehend Farbstoffe mit ähnlicher Struktur entweder gekauft oder selber synthetisiert. Diese Farbstoffe wurden in einer gesättigten Alaunlösung aufgelöst. Die Farbstoffkonzentration betrug zu Beginn ca. 2%. In die Lösung wurde ein oktaedrischer Alaunkristall gehängt. Die eigentliche Züchtung erfolgte dann nach der Verdunstungsmethode innerhalb von 3 – 4 Wochen bei 19 – 21°C. Bei diesem ersten Screening ist der Anstieg der Farbstoffkonzentration im Verlaufe der Züchtung erwünscht, da eine eventuelle

Mindestkonzentration für die Habitusänderung in jedem Fall durchlaufen wird. Die positiv getesteten Farbstoffe wurden dann in einer aufwändigen Apparatur (Abb.3) erneut bei 21°C getestet, wobei die Kristalle in der Lösung bewegt wurden.



Abb. 3: Züchtungsapparatur mit der Möglichkeit in 11 Gefäßen gleichzeitig je 4 Kristalle bei konstanter Temperatur nach der Verdunstungsmethode zu züchten.
Je nach Kristallgröße dauert die Formänderung vom Oktaeder zum Würfel zwischen 4-12 Wochen.

Die folgenden Abbildungen geben die Struktur der auf ihre Wirksamkeit getesteten Azofarbsoffe wieder. Die Strukturformeln zeigen das Grundgerüst der jeweiligen Farbstoffmoleküle mit den Positionierungen (siehe Zahlen) der Sulfogruppen links und rechts von der Azogruppe. Wenn der Name angegeben ist, handelt es sich um kommerziell erworbenes Material. Ist die Versuchsnummer angegeben, wurde der Farbstoff von uns synthetisiert. Der links von der Azogruppe skizzierte Molekülteil (rot gezeichnet) ist der des Ausgangsamins. Rechts von der Azogruppe (grün gezeichnet) befindet sich derjenige des Kupplungsteils.

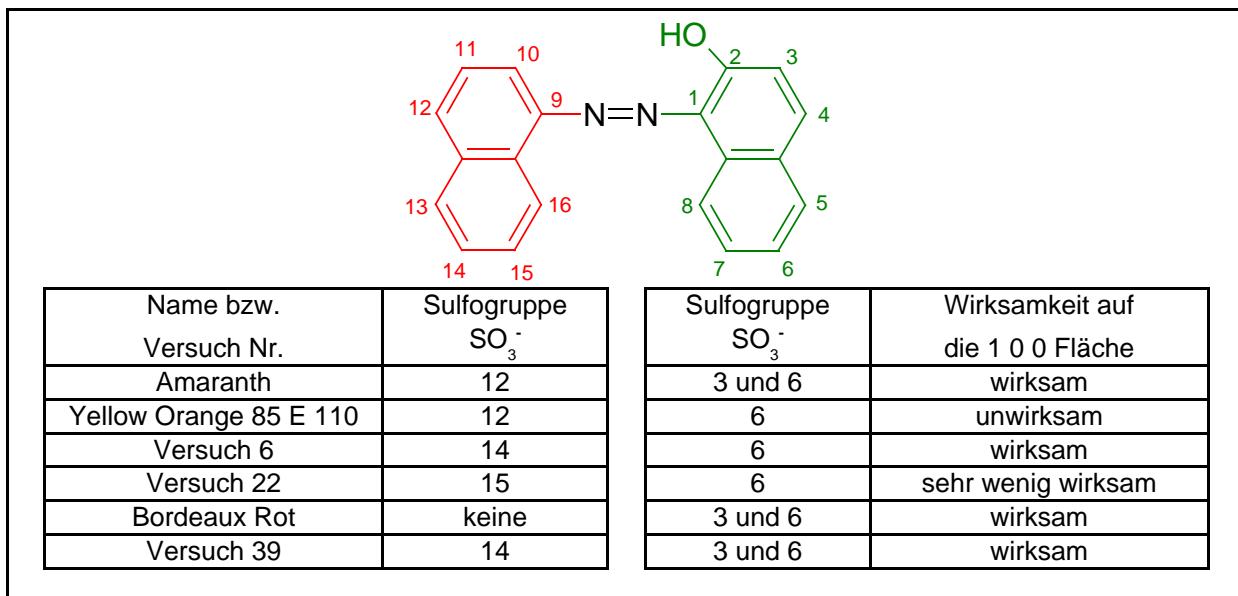


Abb.4a

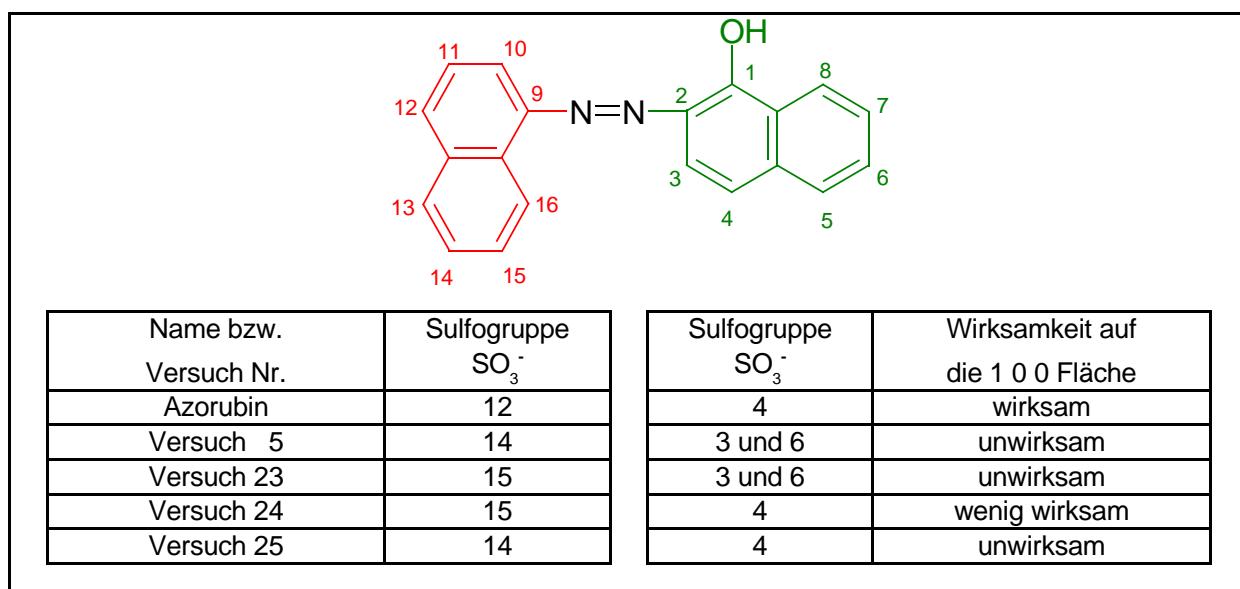
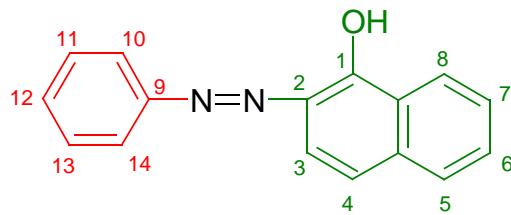


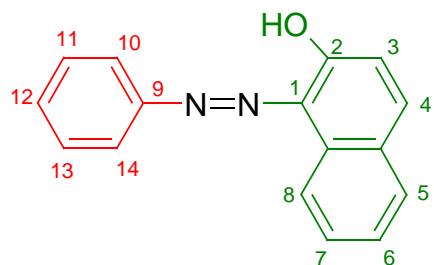
Abb.4b



Name bzw. Versuch Nr.	Sulfogruppe SO_3^-
Versuch 17	12
Versuch 18	12

Sulfogruppe SO_3^-	Wirksamkeit auf die 1 0 0 Fläche
3 und 6	unwirksam
4	unwirksam

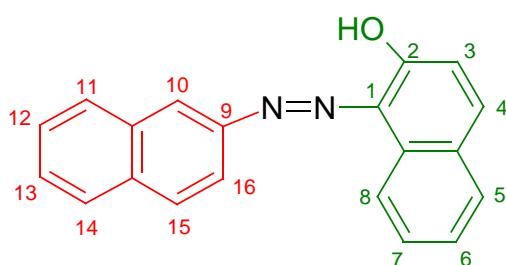
Abb.4c



Name bzw. Versuch Nr.	Sulfogruppe SO_3^-
Versuch 19	12
Versuch 31	12
Versuch 32	keine

Sulfogruppe SO_3^-	Wirksamkeit auf die 1 0 0 Fläche
6	unwirksam
3 und 6	unwirksam
3 und 6	unwirksam

Abb.4d



Name bzw. Versuch Nr.	Sulfogruppe SO_3^-
Versuch 3	10
Versuch 27	11 und 13
Versuch 40	11 und 13

Sulfogruppe SO_3^-	Wirksamkeit auf die 1 0 0 Fläche
6	unwirksam
6	unwirksam
3 und 6	unwirksam

Abb.4e

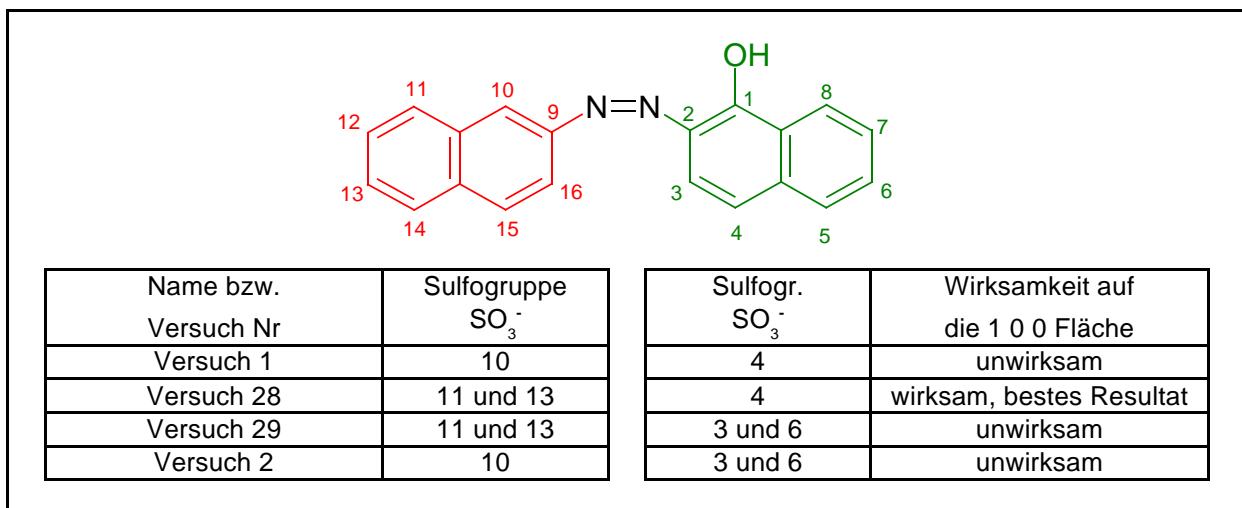


Abb.4f

2. Postulierte Wechselwirkung zwischen dem Wirkmolekül und der Oberflächenstruktur der {100} -Fläche am Alaun

Zur Erklärung der Habitusänderung wurde von folgender Arbeitshypothese ausgegangen.

- Die Anbindung des Wirkmoleküls erfolgt über Salzbrücken zwischen den Kationen K^+ bzw. Al^{3+} und den SO_3^- -Gruppen.
- Eine weitgehende Abdeckung der {100}-Fläche durch die Wirkmoleküle gemäß ihres Flächenbedarfs muss erfolgen.
- Das Kohlenstoffgerüst des Farbstoffmoleküls liegt als planares Gebilde vor, an dem die polaren Sulfogruppen je nach Azofarbstoff unterschiedlich positioniert sind.
- Das Farbstoffmolekül liegt als energetisch günstiges *trans*-Isomer vor.
- Auf der Kristalloberfläche wird sich die energieärmste Konformation anlagern.

Die Anzahl der Variationsmöglichkeiten in der Kupplungskomponente wird durch die Notwendigkeit der eindeutigen Anbindung der Diazogruppe beschränkt. In unserem Fall bewirkt die OH-Gruppe die Steuerung. Eine gewisse Mindestlöslichkeit des Farbstoffs in Alaunlösung muss gewährleistet sein, was in der Regel durch die Anwesenheit von zwei Sulfogruppen erreicht wird.

In einer ersten Versuchsreihe wurden von der Amaranthstruktur ausgehend die Stellung und Anzahl der Sulfonsäuregruppen sowohl in der Kupplungs- als auch der Diazokomponente variiert (Abb.4a). Als Ergebnis wurde festgestellt, dass die Sulfogruppe in Position 12 nicht essentiell ist. Wirksamkeit wurde festgestellt, wenn sich in Position 3 und 6 (Abstand der S-S-Atome: 80.1 pm, entsprechender Al-Al-Abstand: 86.0 pm) oder in 6 und 14

(Abstand der S-S-Atome in der am besten passenden Konformation: 149.8 pm, entsprechender Al-Al-Abstand: 173.1 pm) Sulfogruppen befinden. Die Übereinstimmung differiert um etwa 13,5% , bildet jedoch den optimalen Wert in unserer Versuchsreihe. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem Grenzwert, welcher allgemein für epitaktisches Anwachsen einer Kristallart auf einer anderen angenommen wird.

Aufbauend auf der Wirksamkeit von Bordeaux-Rot wurde der Einfluss der Größe des Aromaten im Azoteil untersucht. Dazu wurde anstelle von 1-Naphthylamin Anilin eingesetzt. In diesem Fall war keine Wirksamkeit nachweisbar. Indizien dafür, dass Position 12 nicht essentiel ist, sind die Versuche 19 und 31 (Abb.4d), bei denen Sulfanilsäure als Azokomponente diente. Gelborange® zeigte ebenfalls keine Wirkung und unterstützt damit unsere Hypothese.

Wir wagten die Voraussage, dass ein Farbstoff, der sowohl in Position 3 und 6 als auch in Position 14 Sulfogruppen enthält, eine stärkere Wirksamkeit besitzen sollte als Farbstoffe, die Sulfogruppen in zwei (Amaranth, Versuch Nr.6, Abb.4a) der drei genannten Positionen enthalten. Ein solcher Farbstoff wurde in Versuch 39 (Abb.4a) synthetisiert. Dieser Farbstoff zeigte eine solch starke Wirksamkeit, dass er zu erheblichen Störungen des Kristalls durch Lösungseinschlüsse führte.

Der optimale Farbstoff ist somit der, der das Wachstum der Würfelfläche zwar abbremst, jedoch nicht so stark mit der Kristalloberfläche wechselwirkt, dass es Gitterstörungen gibt und somit Einschlüsse von farbiger Lösung auftreten. Der Farbstoff, der diese Kriterien erfüllt, ist derjenige, der in Versuch 28 (Abb.4f) synthetisiert wurde.

Eine Veränderung der Positionierung der Azogruppe aus der 1. in die 2. Stellung am Naphthylgerüst führte uns zum Azorubin (Abb.4b). Ausgehend von dieser Struktur wurden sowohl die Position der Sulfogruppen als auch die Größe der Diazokomponente variiert. Während beim Amaranth Position 12 nicht essentiel ist, zeigt sich beim Azorubin, dass sie vorhanden sein muss in Kombination mit der Sulfogruppe in Position 4. Die Sulfogruppen in Position 14 und 15 erwiesen sich nunmehr als unwirksam.

Daraus folgt, dass die Positionierung des Amaranthmoleküls auf der Kristalloberfläche nicht identisch ist mit der des Azorubinmoleküls. Im Azorubingerüst ist die Position der Sulfogruppe in 4 und 12 essentiell. Ein Versuch zum Größeneinfluss des Aromaten in der Azokomponente wurde auch unternommen (18, Abb.4c). Dabei zeigte sich, dass das Naphthylskelett für die Wirksamkeit erforderlich ist.

Ausgehend von der Kupplungskomponente von Azorubin wurde die Stellung der Diazogruppe im Aminteil von der 1 in die 2 Stellung verschoben. Weiter wurden im Aminteil die Position und Anzahl der Sulfogruppen variiert. Es zeigte sich im Falle von Versuch 28 (Abb.4f), dass

hiermit ein Molekül gefunden wurde, das unserer Forderung nach möglichst geringem Farbstoffeinbau und guter Wachstumsinhibition der {100}-Fläche erfüllt. Analoge Änderungen wurden auch mit der Kupplungskomponente von Amaranth durchgeführt.

Ansatz um die Wirksamkeit bestimmter Farbstoffe auf das Wachstum der {1 0 0}-Fläche zu verstehen:

Wie oben schon erwähnt, sollte ein Farbstoffmolekül durch planare Adsorption an die Kristalloberfläche seine Wirkung entfalten. Wir sind davon ausgegangen, daß die einfach negativ geladenen Sulfogruppen bevorzugt Salzbrücken zu den höher geladenen Aluminiumkationen als zu den Kaliumkationen bilden.

Die verschiedenen Farbstoffmoleküle wurden mit einer MM2-Rechnung¹⁰ geometrieeoptimiert (Erzeugung von Atomkoordinaten, die der Realität recht nahe kommen) und in einem Visualisierungsprogramm¹¹ auf die {1 0 0}-Fläche von Alaun angelagert. Zur Untersuchung von potentiellen Wechselwirkungen zwischen Molekül und Kristall wurde diejenige planare Konformation gewählt, die die geringsten intramolekularen, sterischen als auch elektrostatischen repulsiven Wechselwirkungen enthielt. Es wurde untersucht, wieviele der Aluminium- und Kaliumkationen, bei einer möglichst günstigen translatorischen Anordnung der Moleküle auf der Kristallfläche, von der umgebenden Lösung abgeschirmt würden. Für eine günstige Anordnung sollte eine möglichst dichte Oberflächenbedeckung erreicht werden und intermolekulare sterische als auch elektrostatische Abstoßungen nicht vorhanden sein.

Als Ergebnis dieser Betrachtungen kann festgehalten werden, daß bei einem wirksamen Farbstoff alle Aluminiumkationen von der Züchtungslösung abgeschirmt sein sollten. Weiter müssen bei Farbstoffen mit zwei günstigen SO₃⁻-Gruppen an einem Naphthylgerüst (Bordeaux Rot, Versuch 39, Abb.4a) mindestens ein Drittel, in den anderen Fällen mindestens die Hälfte der Kaliumkationen abgeschirmt sein. Bei geringerer Abdeckung wird die Wirkung sehr schwach, Versuch 22, (Abb.4a).

10: Chem3D Ultra

11: PyMOL (<http://www.pymol.org>)

Versuch	I Al {1 0 0}-Abdeckung	II K {1 0 0}-Abdeckung	III Wirkung auf {1 0 0}-Fläche	IV Farbstofftyp	V günstiges Sulfogruppen-paar an einem Kupplungsstein	VI intra- und intermolekulare Abstoßungen
Amaranth	100%	67%	+	1,1	+	-
Yellow Orange	100%	33%	-	1,1	-	-
V 39	100%	33%	+	1,1	+	-
V 6	100%	50%	+	1,1	-	-
V 19	100%	33%	-	1,1	-	-
Bordeaux Rot	100%	33%	+	1,1	+	-
V 22	100%	33%	sehr wenig	1,1	-	-
V 31	67%	33%	-	1,1	+	+
V 32	67%	33%	-	1,1	+	-
V 3	67%	67%	-	1,2	-	+
V 40	75%	25%	-	1,2	+	-
V 17	100%	50%	-	2,1	+	+
V 27	100%	33%	-	2,1	+	+
Azorubin	100%	67%	+	2,1	-	-
V18	67%	67%	-	2,1	-	-
V 24	100%	50%	+	2,1	-	-
V 25	100%	67%	-	2,1	-	+
V 5	100%	67%	-	2,1	+	+
V 23	100%	67%	-	2,2	+	+
V 29	100%	50%	-	2,2	+	+
V 28	100%	50%	+	2,2	+	-
V29	67%	67%	-	2,2	-	+
V 2	100%	67%	-	2,2	+	+

I: Abdeckung der Aluminium- bzw. Kaliumkationen auf der gesamten {1 0 0}-Fläche bei optimaler Konformation und dichtester translatorischer Flächenbedeckung durch die Farbstoffmoleküle.

II: Experimenteller Befund bei 2% Farbstoffkonzentration in der Züchtungslösung bei 20-21°C Züchtungstemperatur (+: wirksam, -: unwirksam).

III: Position der Azogruppe an den beiden Aromatischen Ringen, erste Ziffer Kupplungskomponente (vgl. Abb. 4, grüner Moleküllteil), zweite Ziffer = Aminteil (vgl. Abb. 4, roter Moleküllteil).

IV: hier ist die Anwesenheit von zwei Sulfonatgruppen in einem Aromatenanteil gemeint, die einen festen Abstand voneinander haben. Weiter muß dieser Abstand jenem von zwei Aluminiumataomen entsprechen, um als günstig tituliert werden zu können.

V: intramolekulare Abstoßungen vom Typ: 1,3-Allylspannung (~15 kJ/mol)¹², syn-Pentanspannung (~14 kJ/mol)¹² und elektrostatischer Abstoßung durch Annäherung von Sulfonatgruppen in einer der planaren Konformationen; intermolekulare Abstoßungen durch elektrostatische Wechselwirkungen durch Annäherung von Sulfonatgruppen in einer maximal bedeckenden translatorischen Anordnung auf der {1 0 0}-Fläche von Alau;

C) DANKSAGUNG

Wir danken unserem betreuendem Lehrer Herrn Oberstudienrat Otto Schäfer, der Schulleitung des Georg-Kerschensteiner Gymnasiums Frau Oberstudiendirektorin Beate Wagner, Herrn Dipl. chem. Stefan Müller, Herrn Prof. Dr. Benz und seinen Mitarbeitern Herrn Dr. Keller und Herrn Dr. Eckstein vom Kristallographischen Institut der Universität Freiburg. Frau Oberstudienrätin Karin Wiedemann für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

BILDNACHWEIS

Deckblatt und alle anderen Abbildungen: eigene Bilder