

Teste dein Wissen mit Aufgaben aus der ChemieOlympiade!

Azofarbstoffe ohne giftige Amine und ohne Eiskühlung

Hast du schon einmal auf einer Gummibärchentüte die kleingedruckten Inhaltsangaben zu den Farbstoffen nachgelesen? Während es sich heutzutage um natürliche Farbstoffe handelt, waren dies früher fast ausschließlich Azofarbstoffe. Seit einiger Zeit weiß man, dass bei der Verdauung von einigen Azofarbstoffen giftige Abbauprodukte entstehen können [1]. In der derzeit gültigen Richtlinie für Sicherheit im Unterricht heißt es hierzu auf Seite 25 [2]: „In der Schule dürfen nur Azofarbstoffe verwendet werden (...), die durch chemische Reduktionsmittel bzw. im Körper durch Darmbakterien und

Azoreduktasen der Leber reaktiv in nicht karzinogene Amine gespalten werden.“ Und weiter: „Die Synthese von Azofarbstoffen ist nur dann zulässig, wenn hierzu keine karzinogenen Substanzen verwendet werden.“ Einfachste Lösung: Anstelle von gesundheitsschädlichen Aminen werden lediglich Aminosäuren eingesetzt, wie sie auch im menschlichen Körper und in der Nahrung vorkommen. Die „Probe nach Pauly“ [3] ist eine historische Nachweisreaktion aus dem Jahr 1904 und führt ohne giftige Amine und sogar ohne Eis zu unbedenklichen Azofarbstoffen.

Um einen Azofarbstoff herzustellen, benötigst du eine aromatische Verbindung mit einer Diazo-Gruppe. Sie ist thermisch nicht stabil und muss immer frisch hergestellt werden (Abb. 1).

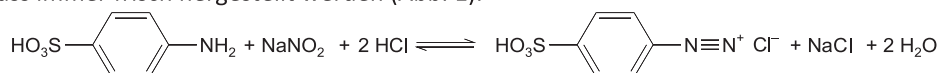


Abb. 1: Reaktionsschema zur Herstellung des Diazonium-Salzes der Sulfanilsäure

Versuch 1: Herstellung von Azofarbstoffen mit Aminosäuren (Pauly-Reaktion)

Hinweis: Die im Versuch benötigten Lösungen „DIAZO-1“ und „DIAZO-2“ sollten bereits vorher hergestellt worden sein. Natriumnitrit ist als Feststoff ein Gefahrstoff (GHS03, GHS06, GHS09) und darf in der Schule nur von Schülern ab Klasse 5 nach

Ersatzstoffprüfung (ESP) benutzt werden, jedoch trägt die 0,5 %-ige Lösung keine Gefahrstoffbezeichnung und darf ohne Einschränkung in der Schule verwendet werden [4].

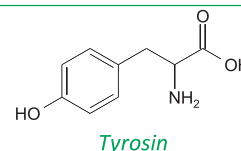
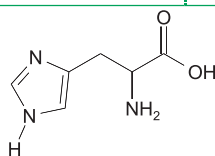
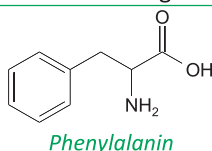
Tab. 1: Herstellung der Lösungen

Lösung „DIAZO-1“ (GHS07)

Für DIAZO-1 wird 1 g Sulfanilsäure (GHS07) in 50 mL demin. Wasser suspendiert und mit 10 mL Salzsäure (w = 25 %) (GHS 05, GHS07) versetzt. Anschließend wird mit demin. Wasser auf ein Volumen von 200 mL aufgefüllt.

Lösung „DIAZO-2“ (keine GHS-Einstufung)

DIAZO-2 wird nur tropfenweise benötigt, daher reicht es aus, 0,1 g Natriumnitrit (GHS03, GHS06, GHS09) in 20 mL demin. Wasser zu lösen.



Geräte und Chemikalien: 1 Reagenzglasständer, 5 Reagenzgläser, Analysenwaage, Feinspatel, Phenylalanin, Histidin, Tyrosin, demin. Wasser, Ammoniak-Lösung (w = 10 %) (GHS05, GHS07), vorbereitete Lösungen DIAZO-1 (GHS07) und DIAZO-2, Pipette zum Abmessen von 2 mL

Anmerkung: Da Histidin in hoher Konzentration ebenfalls eine rote Farbe ergeben kann, empfiehlt es sich, mit einer Analysenwaage gleiche Stoffmengen abzuwiegen. Im gezeigten Beispiel wurden je Aminosäure 0,5 mmol verwendet, dies sind gerundet 85 mg Phenylalanin, 80 mg Histidin und 90 mg Tyrosin.

Durchführung: Je 0,5 mmol der Aminosäuren werden abgewogen (vgl. Anmerkung) und in ein gekennzeichnetes Reagenzglas (1, 2, 3) überführt. Es werden jeweils 2 mL demin. Wasser dazu gegeben, so dass Suspensionen entstehen. Ein viertes, mit ebenfalls 2 mL demin. Wasser gefülltes, Reagenzglas (4) dient als Blindprobe. Nun werden 8 mL DIAZO-1 mit 4 Tr. DIAZO-2 gemischt und die Mischung auf die vier Reagenzgläser aufgeteilt. Es wird vorsichtig

geschüttelt, damit sich alles gut vermischt. Nach Zugabe von jeweils 2 mL Ammoniak-Lösung (w = 10 %) lassen sich die gelben bis orangen Färbungen der Lösungen beobachten.



Abb. 3: Probe nach Pauly (v.l.n.r.: Blindprobe, Phenylalanin, Histidin, Tyrosin, jeweils 0,5 mmol)

Tab. 2: Versuchsbeobachtung (vgl. Abb. 3):

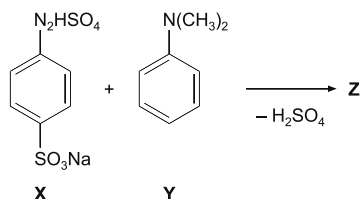
	Diazo- und Ammoniaklösung ohne Aminosäure (Blindprobe)	Mit 85 mg Phenylalanin 0,5 mmol	Mit 80 mg Histidin 0,5 mmol	Mit 90 mg Tyrosin 0,5 mmol
Farbe der Lösung	Hellgelb	Hellgelb	Orange-gelb/ Orange	Rot-orange/ Rot

Zur Erhöhung der Ausbeute wird in manchen Versuchsanleitungen die Verwendung eines Eisbades vorgeschrieben. Da es sich bei der Pauly-Probe nur um einen qualitativen Nachweis handelt, kann auf die Eiskühlung verzichtet werden. Als Zerfallsprodukt der diazotierten

Sulfanilsäure entsteht neben dem molekularen Stickstoff (den man aufgrund der geringen Mengen jedoch nicht als ausperlendes Gas erkennen kann) die p-Phenolsulfonsäure, die zu einem hellgelben Azofarbstoff reagiert.

Hierzu eine Aufgabe aus der ChemieOlympiade der 4. Runde 2000

Folgendes Reaktionsschema ist gegeben:



a) Zeichnen Sie die Strukturformel des Reaktionsproduktes Z.

Eine Frage stellt sich:

Sind die Farbstoffe identisch und liegen nur in unterschiedlicher Konzentration vor oder handelt es sich tatsächlich um unterschiedliche Substanzen? Dies kannst du ganz einfach mit einer Dünnschichtchromatographie (DC) klären.

Mit einer Mikropipette oder einer dünnen Glaskapillare werden jeweils 20 µL aus den Lösungen aus Vers. 1 (Abb. 3) auf eine DC-Platte aufgebracht (Abb. 4). Hier musst du darauf achten, dass der Auftragepunkt nicht zu groß wird. Es ist besser, einen Moment zu warten, bis das Lösungsmittel verdunstet ist und dann noch etwas Lösung auf die gleiche Stelle zu geben. Es sollte von allen Stoffen ungefähr immer die gleiche Menge aufgetragen werden, damit man das Ergebnis dann auch gut interpretieren kann.

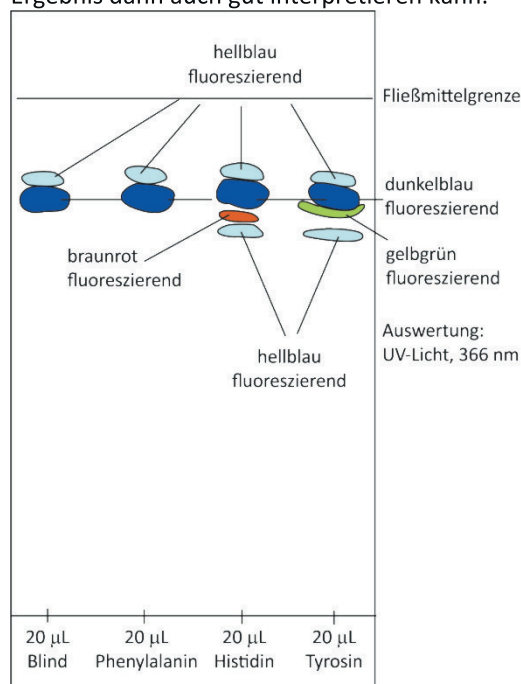


Abb. 4: Dünnschichtchromatographie mit den Lösungen aus Versuch 1 (Abb. 1), Auswertung bei UV-Licht (366 nm)

Verbindung X ist ein Salz.

- Geben Sie die Strukturformel mit allen Bindungen und Ionenladungen der Verbindung X wieder.
- Verbindung X reagiert mit (i) NaI, (ii) KCN (CuCN) und (iii) H₂O. Geben Sie die jeweiligen Reaktionsprodukte an.
- Geben Sie den Reaktionsmechanismus für die Reaktion von X mit Y an.

Laufmittel: 2-Propanol¹ : Essigsäureethylester¹ : demin. Wasser im Verhältnis von 5:1:4

Unter UV-Licht (366 nm) sind bei allen vier Proben ein dunkelblau und ein hellblau fluoreszierender Punkt zu sehen. Dies sind Reste der Sulfanilsäure, die teilweise mit sich selbst reagiert hat und in jedem Reagenzglas enthalten war. Bei Phenylalanin und der Blindprobe ist dasselbe Ergebnis zu beobachten. Das bedeutet, dass Phenylalanin offensichtlich nicht an der Bildung eines Azofarbstoffs beteiligt war. Die beiden unteren Punkte der Histidin-Probe fluoreszieren braunrot und hellblau, während die beiden unteren Punkte der Tyrosin-Probe gelbgrün und hellblau fluoreszieren. Es sind unterschiedliche Farbstoffe.

Aufgaben:

- Zeichne das Reaktionsschema zur Entstehung von Azohistidin (Hilfen: [5] und [6]).
- Bilde begründete Hypothesen und erkläre: Warum ergibt sich im Reagenzglas mit Phenylalanin dieselbe hellgelbe Farbe wie in der Blindprobe?

Zum Nachschlagen und Nachlesen:

- <https://de.wikipedia.org/wiki/Azofarbstoff> (letzter Aufruf am 7.3.2018)
- RiSU 2016. https://www.kmk.org/fileadmin/Dateien/veroeffentlichungen_beschluesse/1994/1994_09_09-Sicherheit-im-Unterricht (letzter Aufruf am 7.3.2018).
- Proske, W., Schwab, M., Ruppertsberg, K., Venke, S. (2016). Sicher experimentieren: Ersatzexperimente für den Chemieunterricht. NiU-Ch, 27, Nr. 156, S. 18 – 23.
- Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung, Information 213-098, Stoffliste zur DGUV-Regel 113-018 <http://publikationen.dguv.de/dguv/pdf/10002/213-098.pdf>, S. 90 (letzter Aufruf am 7.3.2018).
- <https://de.wikipedia.org/wiki/Pauly-Reaktion> 8 (letzter Aufruf am 8.3.2018).
- Liebner, E.. Azokupplung (theoretisch) auf Youtube <https://www.youtube.com/watch?v=am0CpO7NmSM>

Viel Spaß! K. Ruppertsberg, S. Nick und M. Rohlf

