Logo folgt

Stand: 24.11.2026 | Quelle: DEGINTU

Ersatzstoffprüfung: NO-Nachweis mittels Naphthionsäure, Diphenylaminsulfonat & Vitamin B3

DEGINTU-ID: 206171 | Nr: 3099 | Institut für Chemieinformation

Schülerversuch ab Jahrgangsstufe 5

Kategorie: Qualitative Analytik, Aromaten und Farbstoffe

Reaktionsgleichung

2 NO_2 + H_2O → HNO_2 + HNO_3

$^-O_3S–C_{10}H_6–NH_2$ + HNO_2 + H^+ → $^-O_3S–C_{10}H_6–N_2^+$ + 2 H_2O (Naphthionat → Diazoniumion)

$^-O_3S–C_{10}H_6–N_2^+$ + $C_6H_5–NH–C_6H_4–SO_3^-$ → $^-O_3S–C_{10}H_6–N=N–C_6H_4–NH–C_6H_4–SO_3^-$ + H^+ (Kupplung in 4-Stellung des nicht sulfonierten Rings; Nicotinamid als Basenkatalysator nimmt das H^+ auf)

Durchführung

⚠ **Erprobungsvorschrift (Ersatzstoffprüfung)** baut auf den Erprobungsvorschriften „Nachweis von Stickoxiden mit Naphthionat und Diphenylaminsulfonat“ und „Ersatzstoffprüfung NO-Nachweis mittels Naphthionsäure & Vitamin B3“ auf. Mengen, Farben und Nachweisgrenze müssen bestätigt werden.

Idee: Naphthionsäure dient nur noch als Diazokomponente. Kupplungskomponente ist Natrium-N-phenylsulfanilat (DPAS-Na), das in 4-Stellung des nicht sulfonierten Rings kuppelt; diese Stelle ist frei und reaktiver als die 2-Stellung der Naphthionsäure. Nicotinamid (Vitamin B3, pK_s 3,35) ersetzt Pyridin als Basenkatalysator der Kupplung: In 10%iger Essigsäure liegt von ihm ein Vielfaches mehr als freie Base vor als von Pyridin (pK_s 5,2). Geprüft wird, ob Nicotinamid die Kupplung mit DPAS beschleunigt und die Nachweisgrenze senkt.

Diazotierung und Kupplung laufen nacheinander ab: DPAS kommt erst nach der Gasaufnahme bzw. Nitritzugabe dazu. So kann es Nitrit weder durch N-Nitrosierung abfangen noch durch NO_2 zum violetten Diphenylbenzidin-Produkt oxidiert werden.

Lösungen

- **Lösung A (Diazokomponente):** 0,03 g Natriumnaphthionat (Natrium-4-aminonaphthalin-1-sulfonat) in einem 100-mL-Messkolben in Essigsäure (w = 10 %) lösen und bis zur Marke auffüllen. Bleibt die Lösung trüb, filtrieren. Lichtgeschützt in einer braunen Flasche aufbewahren.
- **Lösung B (Kupplungskomponente):** 0,1 g Natrium-N-phenylsulfanilat in 10 mL Wasser lösen (w ≈ 1 %). Am Versuchstag frisch ansetzen, weil DPAS an der Luft langsam oxidiert wird.
- **Lösung N (Nicotinamid, w ≈ 20 %):** 10 g Nicotinamid in Wasser lösen und auf 50 mL auffüllen.
- **Nitrit-Vergleichsreihe:** 0,1 mL (2 Tropfen) Natriumnitrit-Lösung (w = 0,5 %) im Messkolben mit Wasser auf 100 mL auffüllen. Das ergibt Stufe 1 mit ca. 5 mg/L $NaNO_2$ bzw. ca. 3,3 mg/L Nitrit. Daraus durch zweimaliges Verdünnen 1 : 10 die Stufen 2 (ca. 0,33 mg/L Nitrit) und 3 (ca. 0,033 mg/L Nitrit) herstellen.

Teil 1: Wirkt Nicotinamid bei der Kupplung mit DPAS?

1. Fünf Reagenzgläser mit je 5 mL Lösung A füllen und mit 1 bis 5 nummerieren.
2. In die Gläser 1 bis 4 je 1 mL Nitrit-Stufe 2 geben, in Glas 5 (Blindprobe) 1 mL Wasser. Mischen und 5 min stehen lassen (Diazotierung).
3. Lösung N und Wasser zugeben, sodass jedes Glas 1,0 mL Zusatz erhält: Glas 1: 1,0 mL Wasser; Glas 2: 0,1 mL N + 0,9 mL Wasser; Glas 3: 0,5 mL N + 0,5 mL Wasser; Glas 4: 1,0 mL N; Glas 5: 1,0 mL N.
4. Den pH-Wert jedes Glases mit Indikatorpapier prüfen und notieren.
5. In jedes Glas 0,5 mL Lösung B geben, sofort mischen und die Zeit starten.
6. Die Färbung nach 1, 5 und 15 min vor weißem Hintergrund vergleichen und notieren.

Teil 2: Nachweisgrenze

1. Vier Gläser mit je 5 mL Lösung A füllen. In drei Gläser je 1 mL der Nitrit-Stufen 1, 2 und 3 geben, ins vierte 1 mL Wasser (Blindprobe). 5 min stehen lassen.
2. Die in Teil 1 beste Menge Lösung N (mit Wasser auf 1,0 mL ergänzt) und danach je 0,5 mL Lösung B zugeben und mischen.
3. Nach 15 min (bzw. der Zeit aus Teil 1) vergleichen und die niedrigste Stufe notieren, die sich noch von der Blindprobe unterscheidet.
4. Zum Vergleich dieselbe Reihe ohne Nicotinamid (1,0 mL Wasser statt Lösung N) ansetzen.

Teil 3: Stickoxide im Abgas der Brennerflamme

1. Gasbrenner mit nichtleuchtender, rauschender Flamme betreiben.
2. Einen trockenen 250-mL-Erlenmeyerkolben mit der Stativklemme am Hals fassen und mit der Öffnung nach unten etwa 15 cm über die Flammenspitze halten, ca. 30 s lang. Den Kolben nicht in die Flamme halten.
3. Den Kolben abnehmen, mit der Öffnung nach oben stellen, ca. 30 s abkühlen lassen, 5 mL Lösung A einfüllen und sofort mit dem Gummistopfen verschließen.
4. 2 min schwenken, sodass die Kolbenwand benetzt wird. Die Lösung in ein Reagenzglas gießen und weitere 3 min stehen lassen.
5. Die in Teil 1 beste Menge Lösung N und danach 0,5 mL Lösung B zugeben und mischen.
6. Blindprobe: Einen zweiten Kolben mit Raumluft genauso behandeln. Beide Gläser sofort und nach 10 min vergleichen.

Erwartete Beobachtung (Hypothese, nicht erprobt): Die Gläser mit Nitrit bzw. Brennerabgas färben sich orange bis rot. Wirkt Nicotinamid als Katalysator, entsteht die Färbung in den Gläsern 2 bis 4 schneller und kräftiger als in Glas 1. Die Blindprobe bleibt blassgelb; die schwach gelbliche Eigenfarbe der DPAS-Lösung bestimmt die Nachweisgrenze mit. Der Farbstoff ist ein Aminoazofarbstoff wie Orange IV; sein Farbton hängt vom pH-Wert ab. Weil Nicotinamid einen Teil der Essigsäure abpuffert, steigt der pH-Wert mit der Nicotinamid-Menge. Ein Teil der Wirkung kann deshalb auch vom höheren pH-Wert kommen; die notierten pH-Werte helfen bei der Deutung.

Deutung: NO2 disproportioniert in Wasser zu salpetriger Säure und Salpetersäure. Die salpetrige Säure diazotiert die Naphthionsäure zum 4-Sulfonato-naphthalin-1-diazoniumion. Dieses kuppelt mit DPAS in 4-Stellung des nicht sulfonierten Rings zum Azofarbstoff. Nicotinamid nimmt als schwache Base das Proton aus der Zwischenstufe (σ-Komplex) der Kupplung ab. NO wird nur erfasst, soweit es vorher an der Luft zu NO2 oxidiert wurde.

Entsorgung: Die Lösungen in den Sammelbehälter für organische Abfälle (halogenfrei) geben. Reste der Lösungen A und B nicht eindampfen.

Geräte und Material

Erlenmeyerkolben 250 mL (Borosilikatglas) mit passendem Gummistopfen, Stativ mit Stativklemme, Gasbrenner, Reagenzgläser (mind. 10) mit Stopfen, Reagenzglasständer, Messpipetten 1 mL und 5 mL, Messkolben 100 mL (3x), Messkolben oder Messzylinder 50 mL, Messzylinder 10 mL, braune Glasflasche 100 mL, Waage (0,01 g), Glasstab, pH-Indikatorpapier, Uhr, weißer Hintergrund (Papier).

Erst anlegen bzw. erproben, wenn die Variante „Ersatzstoffprüfung NO-Nachweis mittels Naphthionsäure & Vitamin B3“ gezeigt hat, dass Nicotinamid die Kupplung beschleunigt. Ergebnis der Erprobung bitte hier nachtragen.

Nicht zugeordnete Stoffe (bitte manuell ergänzen): Essigsäure 10%, Natriumnitrit 0,5 %, Wasser

Ergänzung der Stoffliste (i. A. Claude, 18.10.2026): Produkt *Dinatrium-4-[[4-[(4-sulfonatophenyl)amino]phenyl]azo]naphthalin-1-sulfonat* (eigener Institutsstoff #198158, neu angelegt). Entstehung: Naphthionat wird diazotiert, das Diazoniumion kuppelt in 4-Stellung des nicht sulfonierten Rings von DPAS (siehe Reaktionsgleichung). Der Stoff steht weder in DEGINTU noch in GESTIS; Kennungen: keine CAS-Nr., kein PubChem-/CompTox-Eintrag, bei ECHA weder registriert noch gemeldet. Einstufung: keine GHS-Einstufung gemäß dem Stoffgruppenkonzept analog zu Gelborange S (2783-94-0, GESTIS ZVG 491393, ohne Einstufung, WGK 1). Voraussetzungen: keine eigenen toxikologischen Daten zu Farbstoff und Spaltaminen, zwei sulfonierte Baugruppen, reduktive Spaltung nur zu sulfonierten Aminen, Vorliegen als Sulfonat. Spaltamine: Naphthionsäure (nur Skin Irrit. 2, Eye Irrit. 2) und 4'-Aminodiphenylamin-4-sulfonsäure (345205-45-0, keine Prüfdaten). Grund: Die Stoffliste muss alle Reaktanten einschließlich der Reaktionsprodukte enthalten; das Produkt fehlte bzw. stand mit falscher Rolle.

Gefahrstoffe

Name	Formel	CAS-Nr.	H-Sätze	P-Sätze	Piktogramme
Essigsäure 10%	CH_3COOH·aq		H315 H319	P280 P332+P313 P362+P364 P305+P351+P338	GHS07
Natrium-N-phenylsulfanilat	$C_{12}H_{10}NNaO_3S$	6152-67-6	H315 H319 H335	P261 P264 P271 P280 P302+P352 P305+P351+P338	GHS07
Wasser, entionisiert	H_2O	7732-18-5			
Natriumnitrit 0,5 %					
Nicotinamid	$C_6H_6N_2O$	98-92-0	H319	P305+P351+P338	GHS07
Natrium-4-aminonaphthalin-1-sulfonat	$C_{10}H_8NO_3NaS$	130-13-2	H315 H319 H335	P264 P280 P302+P352 P332+P313 P337+P313 P305+P351+P338	GHS07
Dinatrium-4-[[4-[(4-sulfonatopheny	Aminodiphenylazo		naphthalin-1-sulfonat		

Weitere Gefahren und Hinweise

Heißes Glas: Der Kolben über der Flamme wird heiß. Nur an der Stativklemme anfassen und vor dem Befüllen kurz abkühlen lassen. Nur Borosilikatglas verwenden.

Gebildete Diazoniumsalze liegen nur in Spuren (µmol-Bereich) gelöst vor. Lösungen nicht eindampfen.

DPAS ist ein sekundäres Arylamin. In Gegenwart von Nitrit können Spuren der N-Nitrosoverbindung entstehen. Durch die Zugabe von DPAS erst nach der Diazotierung wird das minimiert. Aus Nicotinamid (primäres Amid, tertiärer Ringstickstoff) kann kein stabiles N-Nitrosamin entstehen; mit salpetriger Säure kann die Amidgruppe langsam zu Nicotinsäure und Stickstoff reagieren und Nitrit verbrauchen.

Sicherheitshinweise

Schutzbrille tragen. Haut- und Augenkontakt mit Essigsäure (w = 10 %), Natriumnaphthionat, DPAS-Na und Nicotinamid vermeiden (reizend). Den Staub beim Einwiegen nicht einatmen.

Substitution

Ersatz für Pyridin als Kupplungskatalysator in Werners Nitritreagenzien. Pyridin ist leichtentzündlich (H225), gesundheitsschädlich beim Verschlucken, bei Hautkontakt und beim Einatmen (H302, H312, H332), leicht flüchtig und stark riechend. Nicotinamid (Vitamin B3) ist nicht flüchtig, geruchlos und wird als Lebensmittelzusatz und Arzneistoff verwendet.

Ersatz für die üblichen Kupplungskomponenten: 1-Naphthylamin (Lunge), N-(1-Naphthyl)ethylendiamin (Saltzman) und Werners mit Chloressigsäure alkylierte Naphthionsäure. Eingesetzt werden nur reizende Stoffe: Natriumnaphthionat (H315, H319), DPAS-Na (H315, H319, H335), Nicotinamid, Essigsäure 10 %. Bei reduktiver Azospaltung des Farbstoffs entstehen Naphthionsäure (Ames-negativ) und 4-Amino-diphenylamin-4′-sulfonat, beide sulfoniert und stark hydrophil. Das zweite Spaltamin ist toxikologisch ungeprüft.

Literatur

Werner, W.: Nachweis von Nitrit und Nitrat über die Bildung von Azofarbstoffen. Fresenius' Z. Anal. Chem. 304 (1980) 117–124 (Pyridinzusatz, Naphthionsäure-Reagenzien) als Ausgangspunkt. Vorversuch zur Kupplung von DPAS: versuchsvorschriften.klemeyer.eu/experiment/186706.

Regioselektivität vgl. Orange IV (Tropäolin 00) und Methylblau (versuchsvorschriften.klemeyer.eu/experiment/186009). pK_s-Werte: Pyridin 5,2; Nicotinamid 3,35.

Hinweis: Diese PDF-Datei ersetzt nicht die Gefährdungsbeurteilung und deren Dokumentation z.B. mit der Datenbank DEGINTU (degintu.dguv.de).