Logo folgt

Stand: 24.11.2026 | Quelle: DEGINTU

Ersatzstoffprüfung: NO-Nachweis mittels Naphthionsäure & Vitamin B3

DEGINTU-ID: 206177 | Nr: 3100 | 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^+ + ^-O_3S–$C_{10}H_6$–NH_2 → ^-O_3S–$C_{10}H_6$–N=N–$C_{10}H_5(NH_2)$–SO_3^- + H^+ (Kupplung in 2-Stellung; Nicotinamid als Basenkatalysator nimmt das H^+ auf)

Durchführung

⚠ **Erprobungsvorschrift (Ersatzstoffprüfung):** Entworfen i. A. Claude und noch nicht praktisch erprobt. Ob Nicotinamid die Kupplung tatsächlich beschleunigt, soll dieser Versuch erst zeigen. Mengen, Farben und Nachweisgrenze müssen bestätigt werden.

Idee: Werner setzt seinen Nitritreagenzien Pyridin als Basenkatalysator der Azokupplung zu. In 10%iger Essigsäure (pH etwa 2,5) liegt Pyridin (pK_s 5,2) aber fast vollständig protoniert vor, nur etwa 0,1 % ist als freie Base wirksam. Nicotinamid (Vitamin B3) ist ebenfalls ein Pyridin, wegen der elektronenziehenden Amidgruppe aber viel schwächer basisch (pK_s 3,35). Bei gleichem pH liegt daher ein Vielfaches als freie Base vor. Pro Molekül katalysiert es schwächer, unterm Strich könnte es so gut wie Pyridin oder besser wirken. Zugleich ist es nicht flüchtig, geruchlos und gering toxisch.

Naphthionsäure dient hier zugleich als Diazo- und als Kupplungskomponente. Die 4-Stellung ist durch die Sulfonsäuregruppe besetzt, deshalb kuppelt das Diazoniumion in 2-Stellung neben der Aminogruppe, wie bei der Herstellung von Kongorot. Diese Kupplung ist im sauren Medium langsam. Genau hier soll Nicotinamid helfen.

Lösungen

- **Lösung A (Naphthionat):** 0,10 g Natriumnaphthionat (Natrium-4-aminonaphthalin-1-sulfonat) in einem 100-mL-Messkolben in Essigsäure (w = 10 %) lösen und bis zur Marke auffüllen. Die freie Naphthionsäure ist schwer löslich (etwa 0,3 g/L). Bleibt die Lösung trüb, filtrieren; die gesättigte Lösung ist brauchbar. Lichtgeschützt in einer braunen Flasche aufbewahren.
- **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 als Katalysator?

1. Fünf Reagenzgläser mit je 5 mL Lösung A füllen und mit 1 bis 5 nummerieren.
2. 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 (Blindprobe): 1,0 mL N.
3. In jedem Glas den pH-Wert mit Indikatorpapier prüfen und notieren.
4. In die Gläser 1 bis 4 je 1 mL Nitrit-Stufe 2 geben, in Glas 5 1 mL Wasser. Sofort mischen und die Zeit starten.
5. Die Färbung nach 1, 5 und 15 min vor weißem Hintergrund vergleichen und notieren.
6. Nach 15 min in jedes Glas eine Spatelspitze (ca. 0,5 g) Natriumacetat geben und mischen. Den Farbumschlag notieren.

Teil 2: Nachweisgrenze

1. Für die Nicotinamid-Menge, die in Teil 1 am schnellsten die kräftigste Färbung ergab, vier Gläser wie in Teil 1 ansetzen.
2. In drei Gläser je 1 mL der Nitrit-Stufen 1, 2 und 3 geben, ins vierte 1 mL Wasser (Blindprobe).
3. Nach 15 min (bzw. der Zeit aus Teil 1) und nach Zugabe von Natriumacetat vergleichen. 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 und ca. 30 s abkühlen lassen.
4. 5 mL Lösung A und die in Teil 1 beste Menge Lösung N einfüllen und sofort mit dem Gummistopfen verschließen.
5. 2 min schwenken, sodass die Kolbenwand benetzt wird. Dann in ein Reagenzglas gießen und wie in Teil 1 beobachten.
6. Blindprobe: Einen zweiten Kolben mit Raumluft genauso behandeln.

Erwartete Beobachtung (Hypothese, nicht erprobt): Glas 1 ohne Nicotinamid färbt sich langsam und schwach. Wirkt Nicotinamid als Katalysator, färben sich die Gläser 2 bis 4 schneller und kräftiger. Die Blindprobe (Glas 5) bleibt farblos bis blassgelb. Der Farbstoff ist mit Kongorot verwandt und wie dieses ein pH-Indikator: Im sauren Reagenz erscheint er voraussichtlich violett bis blau, nach Zugabe von Natriumacetat rot. 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. Zu viel Nicotinamid kann die Diazotierung bremsen, weil bei höherem pH weniger salpetrige Säure vorliegt.

Deutung: NO_2 disproportioniert in Wasser zu salpetriger Säure und Salpetersäure. Die salpetrige Säure diazotiert einen kleinen Teil der Naphthionsäure zum 4-Sulfonato-naphthalin-1-diazoniumion. Dieses kuppelt mit der überschüssigen Naphthionsäure in 2-Stellung zum Aminoazofarbstoff. Nicotinamid nimmt als schwache Base das Proton aus der Zwischenstufe (σ-Komplex) der Kupplung ab und beschleunigt so den letzten Schritt. NO wird nur erfasst, soweit es vorher an der Luft zu NO_2 oxidiert wurde.

Entsorgung: Die Lösungen in den Sammelbehälter für organische Abfälle (halogenfrei) geben. Reste der Lösung A 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, braune Glasflasche 100 mL, Waage (0,01 g), Spatel, pH-Indikatorpapier, Uhr, weißer Hintergrund (Papier).

Für einen direkten Vergleich mit Werners Originalreagenz kann die Reihe aus Teil 1 zusätzlich mit Pyridin statt Nicotinamid angesetzt werden, dann nur im Abzug und durch die Lehrkraft. 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-amino-3-[(4-sulfonato-1-naphthyl)azo]naphthalin-1-sulfonat* (eigener Institutsstoff #198159, neu angelegt). Entstehung: diazotiertes Naphthionat kuppelt in 2-Stellung neben der Aminogruppe eines zweiten Naphthionat-Moleküls (siehe Reaktionsgleichung). Kennungen: freie Säure CAS 64755-28-8, PubChem CID 71371348 (Dinatriumsalz CID 101945240), CompTox DTXSID30794283; 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 3,4-Diaminonaphthalin-1-sulfonsäure (88246-85-9, 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
Wasser, entionisiert	H_2O	7732-18-5			
Natriumacetat-3-Hydrat	$CH_3COONa·3H_2O$	6131-90-4			
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-amino-3-[(4-sulfonato-1-naphthyl)azo]naphthalin-1-sulfonat	$C_{20}H_{13}N_3Na_2O_7S_2$				

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.

Nicotinamid ist ein primäres Amid und ein tertiärer Ringstickstoff. Ein stabiles N-Nitrosamin kann daraus nicht entstehen. Mit salpetriger Säure kann die Amidgruppe langsam zu Nicotinsäure und Stickstoff reagieren und dabei Nitrit verbrauchen; das würde sich in Teil 2 als geringere Empfindlichkeit zeigen.

Sicherheitshinweise

Schutzbrille tragen. Haut- und Augenkontakt mit Essigsäure (w = 10 %), Natriumnaphthionat 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.

Zugleich entfällt eine eigene Kupplungskomponente: Naphthionsäure dient als Diazo- und Kupplungskomponente. Damit entfallen Chloressigsäure (Werner Nr. 9), 1-Naphthylamin (Lunge) und N-(1-Naphthyl)ethylendiamin (Saltzman). Bei reduktiver Azospaltung des Farbstoffs entstehen Naphthionsäure und 1,2-Diaminonaphthalin-4-sulfonsäure. Beide sind sulfoniert und stark hydrophil; die zweite ist toxikologisch ungeprüft.

Verworfene Alternativen: 2,6-Lutidin (zu basisch und sterisch gehindert), 3,5-Lutidin (zu basisch, H301/H311 gemeldet).

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. Kupplung der Naphthionsäure in 2-Stellung vgl. Kongorot. 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).