

Ruppersberg, Klaus; Hain, Julia

Wie kann der Lactosegehalt von Milchprodukten im Schulexperiment sichtbar gemacht werden? Die Wiederentdeckung der Wöhlk-Reaktion für den Chemieunterricht

formal überarbeitete Version der Originalveröffentlichung in:

formally revised edition of the original source in:

Chemie konkret : CHEMKON 23 (2016) 2, S. 90-92



Bitte verwenden Sie in der Quellenangabe folgende URN oder DOI /
Please use the following URN or DOI for reference:

urn:nbn:de:0111-pedocs-145962

10.25656/01:14596

<https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:0111-pedocs-145962>

<https://doi.org/10.25656/01:14596>

Nutzungsbedingungen

Gewährt wird ein nicht exklusives, nicht übertragbares, persönliches und beschränktes Recht auf Nutzung dieses Dokuments. Dieses Dokument ist ausschließlich für den persönlichen, nicht-kommerziellen Gebrauch bestimmt. Die Nutzung stellt keine Übertragung des Eigentumsrechts an diesem Dokument dar und gilt vorbehaltlich der folgenden Einschränkungen: Auf sämtlichen Kopien dieses Dokuments müssen alle Urheberrechtshinweise und sonstigen Hinweise auf gesetzlichen Schutz beibehalten werden. Sie dürfen dieses Dokument nicht in irgendeiner Weise abändern, noch dürfen Sie dieses Dokument für öffentliche oder kommerzielle Zwecke vervielfältigen, öffentlich ausstellen, aufführen, vertreiben oder anderweitig nutzen.

Mit der Verwendung dieses Dokuments erkennen Sie die Nutzungsbedingungen an.

Terms of use

We grant a non-exclusive, non-transferable, individual and limited right to using this document.

This document is solely intended for your personal, non-commercial use. Use of this document does not include any transfer of property rights and it is conditional to the following limitations: All of the copies of this documents must retain all copyright information and other information regarding legal protection. You are not allowed to alter this document in any way, to copy it for public or commercial purposes, to exhibit the document in public, to perform, distribute or otherwise use the document in public.

By using this particular document, you accept the above-stated conditions of use.

Kontakt / Contact:

peDOCS
DIPF | Leibniz-Institut für Bildungsforschung und Bildungsinformation
Informationszentrum (IZ) Bildung
E-Mail: pedocs@dipf.de
Internet: www.pedocs.de

Mitglied der


Leibniz-Gemeinschaft



Abb. 0 (Titelbild-Vorschlag): Die Wiederentdeckung der Wöhlk-Probe für den Chemieunterricht

DAS EXPERIMENT

Wie kann der Lactosegehalt von Milchprodukten im Schulexperiment sichtbar gemacht werden?

Die Wiederentdeckung der Wöhlk-Probe für den Chemieunterricht

Klaus Ruppertsberg* und Julia Hain**

Stichworte: Lactose-Nachweis, Wöhlk-Probe, Chemieunterricht, Milchprodukte

Viele Menschen vermeiden Milchprodukte, weil sie aus verschiedenen Gründen keine Lactose (Milchzucker) vertragen [1, 2]. Mit einem historischen Experiment von Alfred Wöhlk aus dem Jahr 1904 lässt sich herausfinden, wieviel Lactose in unterschiedlichen Milchprodukten enthalten ist [3].

Lactose ist ein Disaccharid, das sich von Saccharose durch einen anderen molekularen Aufbau unterscheidet.

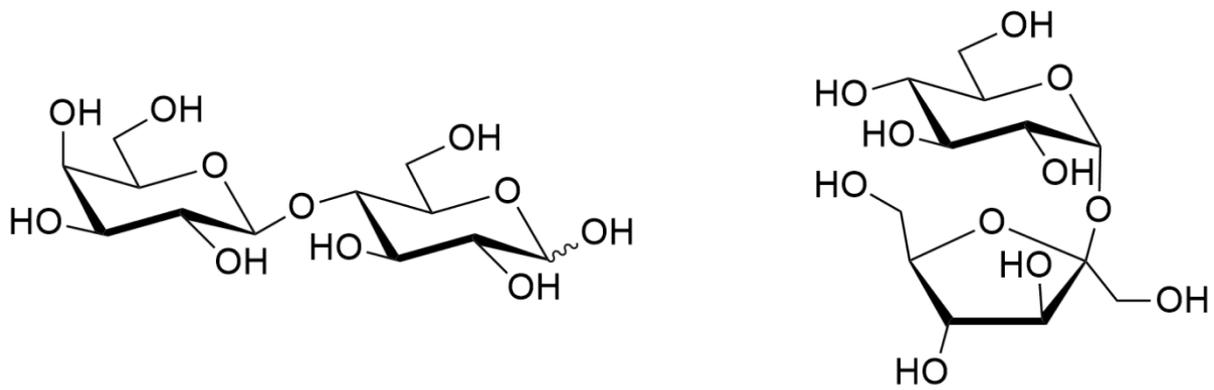


Abb.1 zeigt links die Sessel-Konformation von Lactose und rechts die von Saccharose. Die beiden Disaccharide sind aus unterschiedlichen Monomeren zusammengesetzt: Lactose ist nach IUPAC-Nomenklatur eine 4-O-(β-D-Galactopyranosyl)-D-glucopyranose, Saccharose ist ein α-D-Glucopyranosyl-(1-2)-β-D-fructofuranosid.

Während Saccharose leicht in verdünnter Salzsäure hydrolysiert werden kann, ist dies bei Lactose nicht möglich. Der Grund dafür liegt in der Stabilität der β-1,4-glycosidischen Bindung, die nur enzymatisch oder in großer Hitze und mit starken Säuren gespalten werden kann [4].



Abb. 2: Vorbereitung der Wöhler-Probe

Versuch: Nachweis von Lactose mit Ammoniak (Wöhlk-Probe):

Zeitansatz: 45 Minuten

Gefahrenhinweise [5]:

Ammoniaklösung („Salmiakgeist“), $w(\text{NH}_3) = 10\%$:   sollte nur im funktionierenden Abzug pipettiert werden! Schutzbrille! H314, H335.

Kalilauge ($c(\text{KOH}) = 1 \text{ mol/L}$):   Schutzbrille tragen, H314, H302, H290

Geräte und Chemikalien:

Eine Heizplatte, ein 1000 mL-Becherglas, ein Thermometer, das bis 100 °C misst, Wasser, ein wasserfester Stift zum Beschriften, Einmalpipetten, 12 Reagenzgläser, ein Reagenzglasständer, eine Schutzbrille, ein Smartphone oder eine Kamera für die Fotodokumentation, Ammoniaklösung ($w(\text{NH}_3) = 10\%$) („Salmiakgeist“), Kalilauge ($c(\text{KOH}) = 1 \text{ mol/L}$), verschiedene möglichst naturbelassene Milchprodukte, sowie zum Vergleich folgende Reinstoffe: 50 mg Lactose, 50 mg Fructose, 50 mg Glucose, 50 mg Galactose und 50 mg Saccharose.

Durchführung:

Mit der (Smartphone-) Kamera werden zu Dokumentationszwecken Aufnahmen von allen wichtigen Schritten und Veränderungen erstellt.

In einem 1000 mL-Becherglas werden 300 mL Wasser auf 60 °C erhitzt.

Von unterschiedlichen Milchprodukten aus einem Supermarkt werden je 2 mL mit Einmalpipetten in nummerierte Reagenzgläser pipettiert. Damit der Nachweis nicht gestört wird, dürfen die Milchprodukte keine roten Farbstoffe oder Glucose oder Fructose beinhalten. In diesem Beispiel wurden verwendet: 1) Vollmilch, 2) lactosefreie Milch, 3) Buttermilch, 4) Kefir, 5) Naturjoghurt, 6) Kaffeesahne, 7) Saure Sahne.

Je nach Viskosität der Milchprodukte müssen die Spitzen der Einwegpipetten etwas gekürzt werden.

In fünf weitere Reagenzgläser werden die oben genannten Zucker gegeben und jeweils in 2 mL Wasser gelöst.

Anschließend werden jeweils 2 mL Ammoniaklösung sowie 3 Tropfen Kalilauge hinzu pipettiert. Vorsichtig, aber gründlich schütteln, damit sich alles gut durchmischt! Dann werden die Reagenzgläser in das heiße Wasserbad gestellt und für mindestens 15 Minuten dort belassen, bis die Farben der Proben sich gut entwickelt haben. Nach jeweils 5 Minuten erfolgt eine Sichtkontrolle mit Fotodokumentation.

Während der Wartezeit können begründete Hypothesen für den erwarteten Ausgang des Experiments angefertigt werden.



Abb. 3: Reagenzgläser vor der Wöhler-Probe: Nr. 1-7: Milchprodukte (links), Nr. 8-12: Zuckerlösungen (rechts)



Abb. 4: Nach der Wöhler-Probe: Von links nach rechts befinden sich in den Reagenzgläsern 1) Vollmilch, 2) lactosefreie Milch, 3) Buttermilch, 4) Kefir, 5) Naturjoghurt, 6) Kaffeesahne, 7) Saure Sahne, 8) Lactose, 9) Fructose, 10) Glucose, 11) Galactose, 12) Saccharose

Nach spätestens 30 Minuten werden alle Reagenzgläser aus dem Wasserbad geholt.

Beobachtung:

Je nach Lactosegehalt des untersuchten Milchprodukts ergibt sich eine unterschiedlich starke rote Färbung. Lösungen von Fructose, Glucose und Galactose ergeben in Nuancen unterschiedliche Gelbfärbungen, die Saccharoselösung bleibt klar und farblos.

Auswertung:

Mit reiner Lactose ergibt sich die typisch lachsrote Färbung, die schon von Alfred Wöhlk im Jahre 1904 beobachtet wurde und die er damals „krapprot“ nannte [3]. Monosaccharide wie Fructose, Glucose und Galactose ergeben gelbliche Färbungen. Mit ihnen findet zwar eine Reaktion statt, aber es kommt nicht zur Entstehung des lachsroten Farbstoffs, weil keine Verknüpfung mit einem zweiten Monosaccharid vorhanden ist. Mit Saccharose ergibt sich keine Reaktion, da diese kein anomeres C-Atom enthält. Dadurch ist die Entstehung einer offenkettigen Form mit einem reduzierenden Ende ausgeschlossen. In den Milchprodukten erscheint eine dunkelrosa bis rote Färbung, wenn viel Lactose vorhanden ist (Vollmilch, Buttermilch, Kaffeesahne). Bei einem geringeren Lactosegehalt wird die Färbung schwächer. In lactosefreier Milch wurde Lactose enzymatisch in Galactose und in Glucose gespalten, daher ergibt sich eine gelbe Färbung, die auch bei einem Lösungsgemisch von Glucose und Galactose zu beobachten ist.

Schwierige Hydrolyse und widersprüchliche Angaben

Während man das Disaccharid Saccharose mit verdünnter Salzsäure problemlos hydrolysieren kann, ist dies bei Lactose nur mit besonderem Aufwand möglich, denn die β -1,4-Bindung zwischen Galactose und Glucose ist stabiler als die 1,2-Bindung zwischen Glucose und Fructose [4]. Allerdings lässt sich das Vollacetal mit dem Enzym Lactase (richtiger Name: β -Galactosidase) spalten. Dieses Enzym wird bei der Herstellung lactosefreier Milch eingesetzt und ist darüber hinaus in der Apotheke in Tablettenform erhältlich.

Es ist anzumerken, dass es einige Internet-Fundstellen gibt, bei denen eine angebliche Hydrolyse von Lactose im Reagenzglas beschrieben wird. Dieser Irrtum ist bereits in der Original-Veröffentlichung von Alfred Wöhlk [6] enthalten; dort ist in einer Tabelle „hydrolysierter Milchzucker“ mit dem Ergebnis „hellgelb“ aufgeführt. Dieses (falsche) Ergebnis erhielt auch der Autor, als er versuchte, Lactose ähnlich wie Saccharose mit Salzsäure zu hydrolysieren: man erhält aber kein Hydrolysat, sondern lediglich eine Lösung mit einem für die Wöhlk-Reaktion zu niedrigen pH-Wert. Neutralisiert man das vermeintliche Hydrolysat und führt dann die Wöhlk-Reaktion nach o.a. Anweisung durch, dann ergibt sich wieder die lachsrote Färbung. Wie Alfred Töpel [4] ausführlich darlegt, lässt sich Lactose nämlich gerade nicht „mit schwacher Salzsäure“ hydrolysieren. Wäre dies der Fall, hätten Millionen von Menschen keine Lactoseunverträglichkeit mehr, denn dann würde die Lactose bereits im Magen hydrolysiert. Leider führt A. Schunk in seinem Experiment des Monats November 2012, fußend auf P. Grob [7] eine falsche Erklärung an: *„Im stark basischen Milieu wird Lactose zu Glucose und Galactose hydrolysiert. Galactose wird durch Luftsauerstoff zu Schleimsäure (eine Dicarbonsäure) oxidiert und diese reagiert weiter mit Ammoniak zu einem roten Farbstoff (\"Pyrrolrot-Reaktion\")“* [6]. Ein Kontrollexperiment mit Schleimsäure erbrachte keine Färbung. In einem weiteren Kontrollexperiment ließ sich die Wöhlk-Probe auch bei Sauerstoffabschluss (unter Stickstoffatmosphäre) erfolgreich durchführen. Nach allem, was die Autoren bisher dargelegt haben, müssen die Erklärungen aus [6] und [7] falsch sein. Wahrscheinlich liegt eine Verwechslung mit einer Anleitung zur Pyrrol-Herstellung aus dem sehr bekannten Lehrbuch von Gattermann und Wieland vor [8], wo Pyrrol aus Ammoniummuocat hergestellt und anschließend mit einem salzsauren Fichtenspan nachgewiesen wird. Diese Reaktion setzt jedoch ganz andere Versuchsbedingungen voraus, nämlich Temperaturen von 170 °C – 300 °C. Weiterhin ist in [7] die Verwendung von 25%iger Ammoniaklösung und 32%iger Natronlauge aufgeführt. Solche hohen Konzentrationen sind unnötig und können dazu führen, dass die Reaktion mit einer unansehnlichen schwarz-braunen Farbe endet. Eine weitere Unkorrektheit ist bei Ch. Fleiss (2013) in „Kohlenhydrate im Unterricht“ [9] zu finden: *„Da Vollmilch eine Rotfärbung aufweist, ist der Test auf Lactose (oder Galactose) positiv. Die Farbreaktion der lactosefreien Milch zeigt eine leichte Orangefärbung. Daraus ist zu schließen, dass in dieser Galactose enthalten ist.“* Wie oben bereits mehrfach dargelegt und wie sogar auch die Abbildung in [9] zeigt, ist bei lactosefreier Milch oder bei Galactose oder bei Glucose oder bei einer Mischung von beiden lediglich eine Gelbfärbung zu erkennen, die je nach Konzentration unterschiedlich intensiv ist. Galactose führt, wie auch schon von A. Wöhlk im Jahre 1904 festgestellt, zu keiner lachsroten

Färbung; sogar eine Mischung von Galactose und Glucose ergibt keine „Wöhlk-Färbung“. Das bedeutet, dass für die Bildung des lachsroten Farbstoffes unbedingt das Disaccharid Lactose (oder Maltose) vorhanden sein muss.

Etwas unbefriedigend und Gegenstand weiterer Untersuchungen ist die fehlende Antwort auf die berechnete Frage, „worauf aber die Bildung der roten Farbe beruht... da sich nämlich der Farbstoff nicht ausschütteln lässt und durch Zusatz von Säuren zersetzt wird“ [3]. An der Lösung dieses Problems arbeiten die Autoren derzeit. Ein möglicher Mechanismus beginnt sicherlich mit einer Öffnung der Lactose am anomeren C-Atom:

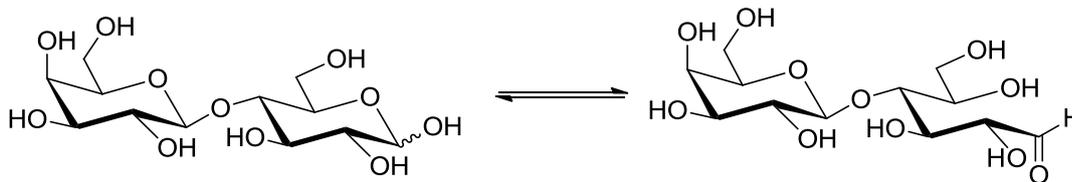


Abb.5 : Gleichgewicht zwischen ringförmiger und offenkettiger Form bei Lactose nach [10].

Anschließend ist durch den erheblichen Ammoniak-Überschuss die Bildung einer Schiffsbasis oder eines Enamins möglich [11]. Wegen des stark alkalischen pH-Werts muss aber auch an eine Lobry-de-Bruyn-van-Ekenstein-Umlagerung gedacht werden [12]. Die Autoren untersuchen derzeit verschiedene Mechanismen und hoffen auf ein baldiges Ergebnis.

Die Autoren



[*] Klaus Ruppertsberg, geboren 1959, war mehrere Jahre Fachbereichsleiter Chemie an der Domschule Schleswig und ist seit August 2014 in die Abteilung Chemiedidaktik (Prof. Dr. Ilka Parchmann) an das Leibniz-Institut für Pädagogik der Naturwissenschaften und Mathematik an der Universität Kiel abgeordnet. Das 1. Staatsexamen für die Fächer Chemie und Biologie legte er an der Universität Köln ab, das 2. Staatsexamen für das Lehramt an Gymnasien am Studienseminar Bensheim an der Bergstraße.

Korrespondenzadresse:

Klaus Ruppertsberg
IPN Abt. Chemiedidaktik
Olshausenstr. 62
24118 Kiel
ruppertsberg@ipn.uni-kiel.de



[**] Julia Hain, geboren 1990, hat ihr Studium der Chemie in 2014 mit dem Master of Science abgeschlossen und arbeitet als wissenschaftliche Mitarbeiterin unter Leitung von Prof. Dr. Thisbe K. Lindhorst am Otto Diels - Institut für organische Chemie an der Christian-Albrechts-Universität Kiel.

Korrespondenzadresse:

Julia Hain
Christian-Albrechts-Universität Kiel
Otto-Diels-Institut für Organische Chemie
Otto-Hahn-Platz 4
24118 Kiel
jhain@oc.uni-kiel.de

Schlagwörter

Lactose, Milchprodukte, Wöhlk-Probe, Ammoniak

Zusammenfassung

Viele Menschen vermeiden Milchprodukte, weil sie Lactose schlecht vertragen. Mit einer historischen Nachweisreaktion aus dem Jahr 1904 kann in einem einfachen und schön anzusehenden Schulexperiment sichtbar gemacht werden, welche Milchprodukte viel, wenig oder gar keine Lactose enthalten.

Englischer Titel:

Woehlk-test on lactose – A school lesson on how to make lactose visible in dairy products

Keywords

Lactose, dairy products, Woehlk-test, ammonia

Abstract

Many people avoid dairy products because they poorly tolerated lactose. With a historical detection reaction from 1904 the lactose content of dairy products can be simply visualized.

Literatur:

- [1] Curry, A. (2013), Die Milch-Revolution, online auf: <http://www.spektrum.de/news/die-milch-revolution/1203870> ,letzter Abruf 25.11.2015
- [2] Höffeler, F. (2009), Geschichte und Evolution der Lactose(in)toleranz, *Biologie in unserer Zeit* 39, S. 378-387, DOI 10.1002/biuz.200910405
- [3] Wöhik, A. (1904), Über eine neue Reaktion auf Milchzucker (und Maltose), *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 43(11), 670-679
- [4] Töpel, A. (2004), *Chemie und Physik der Milch*, Behr's Verlag Hamburg, S.98, ISBN 3-89947-131-8
- [5] <https://www.experimentas.de/experiments/view/1429> , zuletzt abgerufen am 25.11.2015
- [6] <http://www.axel-schunk.de/experiment/edm1211.html> , zuletzt abgerufen am 25.11.2015
- [7] Grob, P. (2000), *Einfache Schulversuche zur Lebensmittelchemie*, Aulis-Verlag Deubner und Co Köln, S. 65-66
- [8] Gattermann, L., Wieland, T. (1982), *Die Praxis des organischen Chemikers*, S. 644, Berlin
- [9] Fleiss, Ch.(2013), Kohlenhydrate im Unterricht, *Plus Lucis* 1-2/2013, S. 40-41; siehe auch: <http://pluslucis.univie.ac.at/PlusLucis/131/s40.pdf> , zuletzt abgerufen am 25.11.2015
- [10] Bukatsch, F., Glöckner, W. (1975), *Experimentelle Schulchemie Band 6.1*, Aulis Deubner Köln, S.124
- [11] <https://de.wikipedia.org/wiki/Imine> , zuletzt abgerufen am 25.11.2015
- [12] <https://de.wikipedia.org/wiki/Lobry-de-Bruyn-Alberda-van-Ekenstein-Umlagerung> , zuletzt abgerufen am 25.11.2015