

Ruppersberg, Klaus

150 Jahre Alfred Wöhlk. Der Entdecker der Wöhlk-Reaktion würde 150 Jahre alt. Warum ist eine alte chemische Nachweisreaktion heute so interessant für den Chemieunterricht?

formal überarbeitete Version der Originalveröffentlichung in:

formally revised edition of the original source in:

Nachrichten aus der Chemie 66 (2018) 6, S. 625-628



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

urn:nbn:de:0111-pedocs-174608
10.25656/01:17460

<https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:0111-pedocs-174608>

<https://doi.org/10.25656/01:17460>

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

150 Jahre Alfred Wöhlk

Der Entdecker der Wöhlk-Reaktion würde 150 Jahre alt

Warum ist eine alte chemische Nachweisreaktion heute so interessant für den Chemieunterricht?

Alfred Wöhlk ist vielen Pharmaziestudenten, Lebensmittelchemiker, Medizinern und neuerdings auch Chemielehrkräften durch die „Wöhlk-Probe“ bekannt, mit der üblicherweise Lactose nachgewiesen wird. Die Wöhlk-Probe funktioniert aber auch mit Maltose, und wie sich im folgenden Experiment zeigt, auch mit Cellobiose und Lactulose. Was hat es mit Alfred Wöhlk, der am 25. Juli 2018 seinen 150. Geburtstag gefeiert hätte, auf sich? Wie entstand die Wöhlk-Probe, wie wurde sie genutzt, warum ist sie im medizinischen Bereich heutzutage „obsolet“ und warum ist die Wöhlk-Probe interessant für den experimentellen Chemieunterricht?

Wie entstand die Wöhlk-Reaktion?

Im Jahre 1904 war Alfred Wöhlk (1868-1949) an der Pharmazeutischen Lehranstalt Kopenhagen auf der Suche nach „Spezialreagenzien auf die einzelnen Kohlehydrate“. Zwar gab es schon „überaus feine Reagenzien sowohl auf Pentosen als auch Hexosen“, aber Milchzucker von Traubenzucker zu unterscheiden war z.B. noch nicht möglich ¹⁾. In Anlehnung an Experimente von Barfoed mit Natronlauge, „kohlen-sauren Alkalien“ und Kalkmilch untersuchte Wöhlk daraufhin das Verhalten verschiedener Zucker mit Ammoniaklösung und „hätte fast schon das Weiterverfolgen dieses Versuchs aufgegeben“, als sich nach Verlauf einer halben Stunde eine prachtvolle Farbänderung ergab (Abb. 1).

Ich löste zirka $\frac{1}{2}$ g Milchzucker in etwa 15 cc 10-prozentigem Ammoniak auf und erhitzte sofort bis zum Sieden. Es trat keine Farbänderung ein, und ich hätte beinahe auch das Weiterverfolgen dieses Versuchs aufgegeben, besonders da ein gleichzeitiger Versuch mit gewöhnlichem Traubenzucker (roh und etwas gelblich) keine besondere Farbänderung gab. Nach Verlauf einer halben Stunde beobachtete ich die Reagensgläser, und es zeigte sich dann, dass die eine Flüssigkeit von einer prachtvollen, lebhaft roten Farbe war. Beim Wiederholen des Versuches ergab es sich bald, dass der Milchzucker die rote Farbe veranlasst hatte. Man erkennt noch deutlich die rote Farbe, die beim

Abb. 1: Faksimile aus ¹⁾, Erläuterung siehe Text

Kurze Zeit später griff der Urologieprofessor Hans Malfatti aus Innsbruck die Publikation von Alfred Wöhlk auf und verbesserte sie durch die Zugabe von fünf Tropfen Kalilauge ($c = 1$ mol/L) zur

Anwendung am Urin von Patienten ²⁾. Durch die fünf Tropfen Kalilauge wird sichergestellt, dass die Lösung streng alkalisch bleibt: mindestens pH 12 ist erforderlich (Urin ist normalerweise leicht sauer, sein Toleranzbereich liegt zwischen pH 4,8 bis 7,6, und er puffert, z.B. durch Phosphate). Außerdem wird die Reaktion leicht beschleunigt. Strenggenommen müsste die Reaktion nun „Wöhlk-Malfatti-Probe“ heißen, aber im Jargon von unzähligen Pharmazie- und Medizinstudenten, Laboranten, MTAs und MTLAs heißt es nur „die Wöhlkprobe“. Sie findet fortan unzähligen Arzt- und Krankenhauslabors Anwendung, um z.B. eine relativ harmlose Lactosurie (Milchstau) von einer wesentlich gefährlicheren Schwangerschaftsdiabetes zu unterscheiden.



Abb. 2: Alfred Wöhlk (links) und Mitarbeiter vor der Trianglen-Apothek in Kopenhagen, Nordre Frihavnsgade 3

Alfred Wöhlk wurde am 30. September 1910 Leiter der Kopenhagener Trianglen Apotheke in der Nordre Frihavnsgade 3, die auch noch besteht. Am 2. März 1949 starb Alfred Wöhlk im Alter von 80 Jahren.

Mitte der 1960er Jahre, teilweise schon früher, verschwand die Wöhlk-Probe aus den Krankenhauslabors zugunsten von schnelleren und effektiveren chromatografischen Methoden, aber der Reiz der farbenprächtigen Reaktion ist geblieben. Durch sie wird im schulischen Experimentalunterricht die direkte Veranschaulichung des Lactosegehalts von Milchprodukten möglich – ein neuer Nutzen für eine alte Reaktion!

Alfred Wöhk 1868-1949

Am 25.7.2018 würde der dänische Chemiker, Apotheker und Pharmazeut Alfred Wöhk (auch andere Schreibweisen: Woehk, Wøhik) 150 Jahre alt. Die insbesondere aus dem Pharmazie-Studium bekannte „Wöhk-Probe“ zum Nachweis von Lactose (und Maltose) erfährt seit einiger Zeit einen erneuten Aufschwung, weil sie im Chemieunterricht hervorragend als halbquantitativer Nachweis für den sehr unterschiedlichen Lactosegehalt von Milchprodukten eingesetzt werden kann ⁴⁾. Dies ist interessant, weil die von vielen Menschen beklagte Lactoseintoleranz von der Tagesdosis abhängig ist ³⁾ und durch eine Wöhk-Probe an Milchprodukten zusammen mit anderen Zuckern in einen mengenmäßig erfassbaren Zusammenhang gestellt werden kann. Aber auch am Ende eines schulischen Standardexperiments, der Stärkespaltung durch Speichelamylase, dient sie zum Nachweis des Disaccharids Maltose, das als Hauptprodukt anfällt, neben Glucose, Isomaltose und anderen zufälligen Resten der endohydrolytischen Spaltung ⁷⁾.

Alfred Wöhk kam am 25. Juli 1868 in Frederikshavn (an der „Spitze Dänemarks“) als achtetes Kind seiner Eltern Clara Wilhelmine Wöhk, geb. Knutzen, und Carl Andreas Nicolai Wöhk zur Welt ⁸⁾. Er hatte zehn Geschwister, studierte nach seinem Schulabschluss an der Pharmazeutischen Lehranstalt in Kopenhagen, wo er anschließend auch arbeitete und in deutscher Sprache publizierte ¹⁾. Im Jahre 1910 wurde er Inhaber der Trianglen-Apotheke in Kopenhagen, die er bis zu seinem Tod im Jahr 1949 leitete; nebenher publizierte er für Danmarks Farmaceutiske Selskab (Dänemarks Pharmazeutische Gesellschaft) und erfand das Medikament Magnyl[®], eine dänische ASS-Variante mit Magnesiumoxid ⁸⁾. Sowohl damals als auch heute ist der genaue Mechanismus der Wöhk-Reaktion nicht bekannt, ebenso gibt die Struktur des roten Farbstoffs immer noch Rätsel auf, da er nur im stark alkalischen Bereich stabil ist und sich nicht mit bekannten Lösungsmitteln ausschütteln lässt. Immerhin weiß man nun, dass der rote Farbstoff ein Absorptionsmaximum bei 527 nm hat ⁶⁾ und auch mit anderen Zuckern entsteht, die analog Lactose und Maltose aufgebaut sind (z.B. Cellobiose). Gegebenenfalls reicht auch ein Glucosemolekül, das an C4 eine Schutzgruppe besitzt. Ebenso dürfte klar sein, dass der Mechanismus mit Lobry-de-Bruyn-van-Ekenstein-Umlagerungen beginnt, denn die Umlagerungsprodukte Lactulose und Maltulose bilden in der Wöhk-Probe ebenfalls den typischen lachsroten Farbstoff mit dem Maximum bei 527 nm aus ⁶⁾.

Die Wöhlk-Reaktion im schulischen Experimentalunterricht

Viele Menschen vertragen nach dem vierten Lebensjahr keinen Milchzucker mehr, oder meinen, keinen Milchzucker (Lactose) zu vertragen ³⁾. Mit der Wöhlk-Reaktion lassen sich die sehr unterschiedlichen Lactosegehalte von Milchprodukten anschaulich untersuchen ⁴⁾.

Experiment

Was passiert, wenn man Milchprodukte sowie verschiedene Zucker mit Ammoniak reagieren lässt?

Zeitansatz: 45 Minuten

1 Gefahrenhinweise

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

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

2 Geräte und Chemikalien

Eine Heizplatte, ein 1000 mL-Becherglas mit 300 mL demin. Wasser, 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 ($c = 1 \text{ mol/L}$, verschiedene möglichst naturbelassene Milchprodukte (ohne Glucose-Fructose-Sirup und ohne Farbstoffe; ggf. könnten Milchprodukte mit Farbstoffen durch das Einlegen entfetteter Wollfäden o.a. geeignetes Adsorbens entfärbt werden), zum Beispiel: 1) Kuhmilch, 2) lactosefreie Milch, 3) Buttermilch, 4) Kefir, 5) Naturjoghurt, 6) Crème fraîche, 7) Saure Sahne, 8) Joghurt-Dessert (mit Fructose-Glucose-Zusatz), 9) milchbasierte Kaffeesahne (Abb. 3) sowie zum Vergleich jeweils 50 mg der folgenden Reinstoffe: A) Lactose, B) Maltose, C) Cellobiose, D) Lactulose, E) Glucose, F) Galactose, G) Fructose, H) Arabinose, I) Mischung aus Galactose/ Glucose, K) Saccharose (Abb.4).

3 Durchführung

In einem 1000 mL-Becherglas werden 300 mL demin.* Wasser auf 70 °C erhitzt und die Temperatur konstant auf 70 °C gehalten (Kontrolle der Temperatur mit einem Thermometer, das idealerweise so an einem Stativ befestigt wird, dass es die Wassertemperatur misst und nicht die Bodentemperatur; *Tipp: Verwendung von demin. Wasser verhindert Kalkbildung).

Von den unterschiedlichen Milchprodukten (Abb. 3) werden je 2 mL mit Einmalpipetten in nummerierte Reagenzgläser pipettiert. Je nach Viskosität der Milchprodukte müssen die Spitzen der Einwegpipetten etwas gekürzt werden.



Abb. 3: von links nach rechts: Milchprodukte gemäß Auflistung in 2

In zehn weitere Reagenzgläser werden jeweils 50 mg der oben genannten Zucker gegeben (Abb.4) und jeweils in 2 mL Wasser gelöst.



Abb. 4: Schüler beim Abwiegen von jeweils 50 mg Zucker gemäß Auflistung in 2

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 70 °C heiße Wasserbad gestellt (Abb. 5) 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 mit der Smartphone-Kamera.

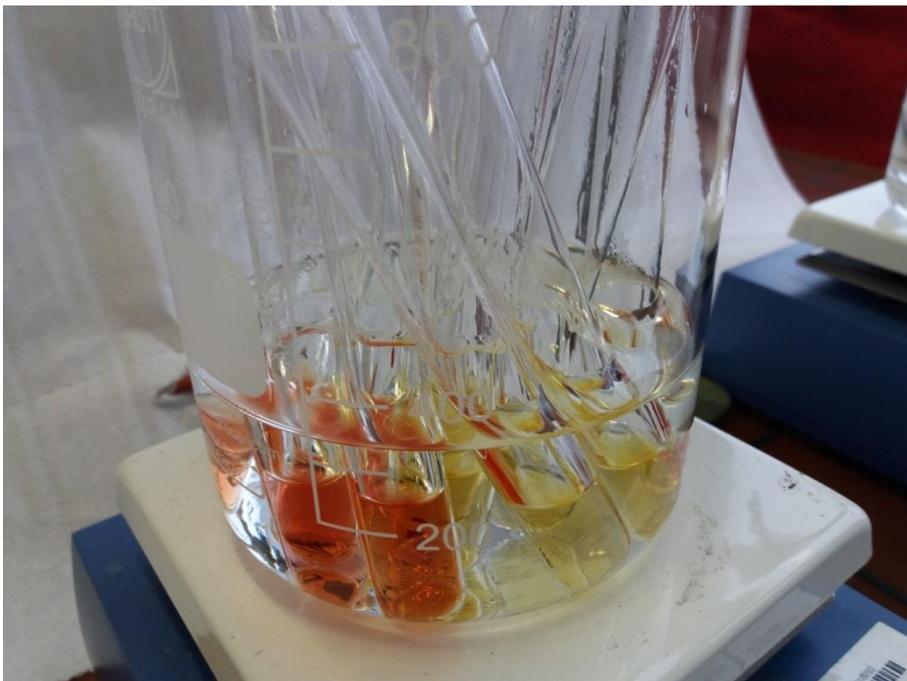


Abb. 5: Farbreifung der Zuckerlösungen im Wasserbad bei 70 °C nach 12 Minuten.

3.1 Didaktisch-methodische Hinweise zur Durchführung:

Einige in diesem Beispiel gewählten Zucker, insbesondere Cellobiose (Dimer der Cellulose) und Arabinose (reduzierende Pentose), dürften nicht an allen Schulen vorhanden sein und können durch andere reduzierende Zucker ersetzt oder weggelassen werden. Lactulose ist preiswert in Apotheken erhältlich (mildes Abführmittel, Verbesserung der Leberwerte). Die Prüfung einer Mischung von Galactose und Glucose sollte in jedem Fall durchgeführt werden, um zu beweisen, dass Lactose in der Wöhlk-Probe nur dann eine rote Färbung hervorruft, wenn sie nicht hydrolysiert ist, was u.a. in ⁵⁾ fälschlich behauptet wird. Die Spaltprodukte Galactose und Glucose produzieren jedoch lediglich eine gelbe Farbnuance, genau wie alle anderen reduzierenden Hexosen und Pentosen.

Bei größerem Zeitansatz kann das Experiment auch in zwei Stufen durchgeführt werden: Erst werden die Zuckerlösungen getestet und die Ergebnisse protokolliert, dann werden im zweiten Schritt die Milchprodukte getestet; die Ergebnisse werden dann mit den Ergebnissen der Zuckerlösungen verglichen.

4 Dokumentieren und protokollieren des Versuchsverlaufs

Fertige während der Wartezeit eine Fotodokumentation des Versuchsverlaufs an (Smartphone-Kamera o.a.) und protokolliere, zu welchem Zeitpunkt welche Farbänderung zu beobachten ist!

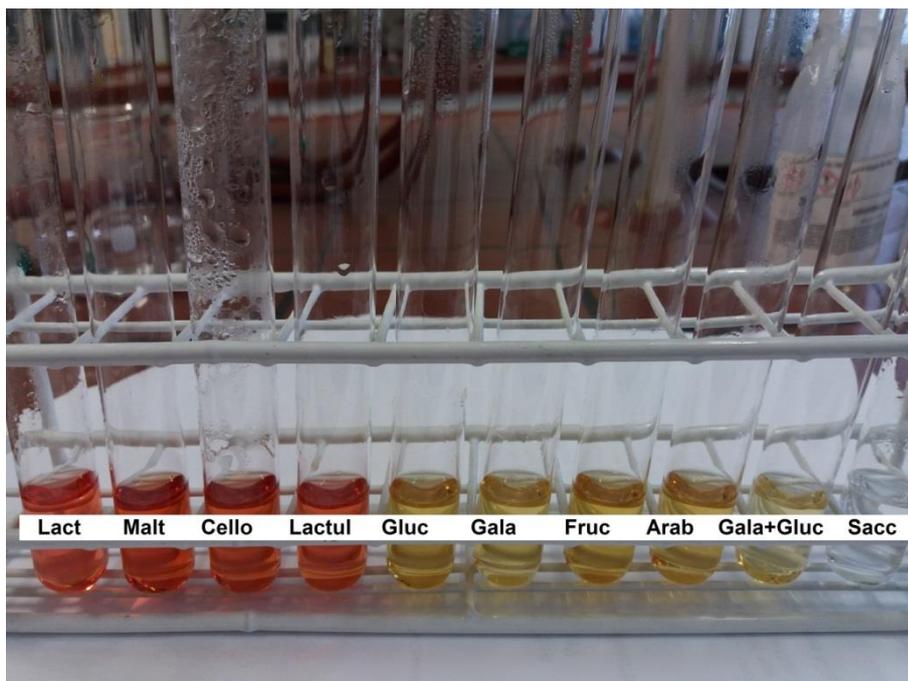


Abb. 6: Ausgereifte Farben der Zuckerlösungen gemäß Auflistung in 2

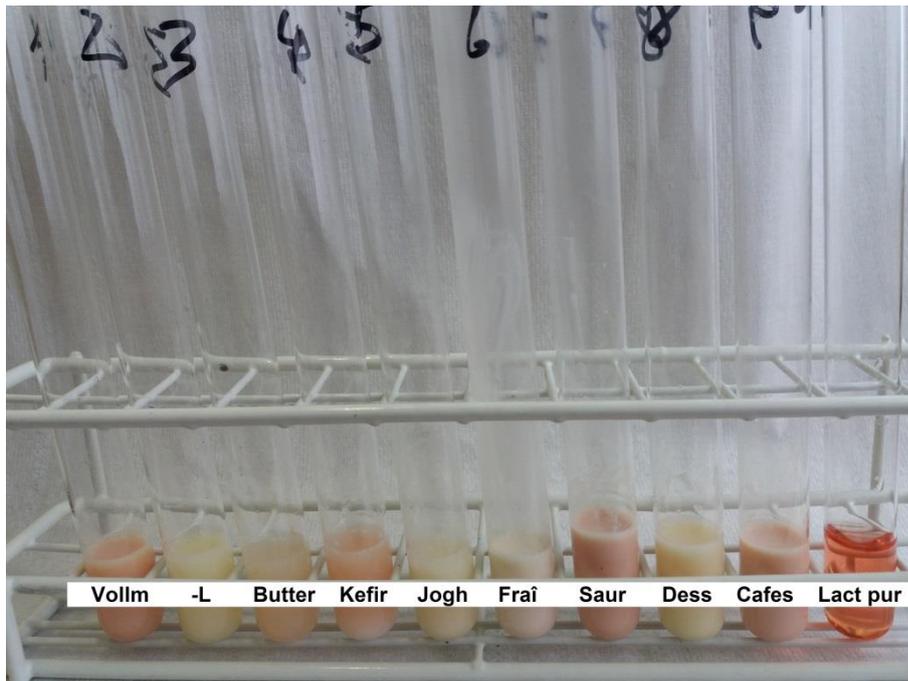


Abb. 7 Ausgereifte Farben der Milchprodukte gemäß Auflistung in 2

5 Beobachtungen

Bei den Milchprodukten ergeben Vollmilch, Saure Sahne und Kaffeesahne eine rosa Färbung, die sich durch die lachsrote Färbung von reiner Lactose und die Mischung mit weiß erklären lässt.

Lactosefreie Milch ergibt eine gelbe Färbung, die sich mit der Probe „Galactose und Glucose“ bei den reinen Zuckern korrelieren lässt.

Bei Buttermilch, Kefir, Joghurt, Crème fraîche und Joghurt-Dessert zeigen sich je nach getestetem Produkt Ergebnisse, die auf weniger Lactose als in der Vollmilchprobe hinweisen.

6 Diskussion

Einige Milchprodukte unterliegen im Produktionsprozess mikrobiellen und/ oder enzymatischen Einwirkungen, durch die Lactose abgebaut wird. Daher fällt das farbliche Ergebnis anders aus als bei der vergleichbaren Vollmilchprobe.

Bei der Prüfung der reinen Zucker fällt auf, dass auch andere Zucker außer Lactose die lachsrote Färbung hervorrufen, hier Maltose, Cellobiose und Lactulose. Dass die Wöhlk-Probe auch bei Maltose funktioniert, ist schon seit 1904 bekannt. Neu ist hingegen die Erkenntnis, dass die Wöhlk-Probe offensichtlich ein Nachweis für alle Zucker vom Maltosetyp ist, d.h. ein Disaccharid, dessen zweites Monosaccharid eine Glucose ist (oder deren alkalisches Umlagerungsprodukt, z.B. in Maltulose oder Lactulose). Ob das erste Monosaccharid eine Glucose (wie bei Maltose) oder eine Galactose (wie bei Lactose) ist, ist egal. Es bestehen sogar begründete Vermutungen, dass statt des ersten Monosaccharids eine Schutzgruppe an C₄ auch zur lachsroten Färbung führen könnte⁶⁾.

7 Ausblick

Leider ist eine Überprüfung der Hypothesen sehr schwierig, da die Wöhlk-Probe nur im streng alkalischen Bereich funktioniert und sich der rote Farbstoff weder auskristallisieren noch mit anderen Lösungsmitteln ausschütteln lässt. Nichtsdestotrotz besteht Hoffnung, dass das Geheimnis des roten Farbstoffs eines Tages doch noch gelüftet werden könnte.

8 Literatur

- 1) A. Wöhlk, Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie (1904) 43: 670.
<https://doi.org/10.1007/BF01520629>
- 2) H. Malfatti, Über den Nachweis von Milchzucker im Harn. Centralblatt für die Krankheiten der Harn- und Sexualorgane. Georg Thieme Verlag Leipzig, 1905, S.68-71.
- 3) M.C. E. Lomer, G.C. Parkes, J. D. Sanderson, J. D., Lactose intolerance in clinical practice – myths and realities. *Alimentary Pharmacology & Therapeutics*, 27, 2008: 93–103.
DOI:10.1111/j.1365-2036.2007.03557.x, S.99.
- 4) K. Ruppertsberg, J. Hain, Das Experiment: Wie kann der Lactosegehalt von Milchprodukten im Schulexperiment sichtbar gemacht werden? *CHEMKON - Chemie konkret* 2016, 23 (2) 90-92, DOI 10.1002/ckon.201610272
- 5) Ch. M. Fleiss, Kohlenhydrate im Chemieunterricht, Plus Lucis 1-2, 2013, S.40-41, siehe auch <http://pluslucis.univie.ac.at/PlusLucis/131/s40.pdf>
- 6) K. Ruppertsberg, J. Hain, P. Mischnick, *Auf der Spur der roten Farbe: Ein historischer Lactose-Nachweis wiederentdeckt. CHEMKON - Chemie konkret*, 2017 24(4), 304 - 325. DOI: 10.1002/ckon.201790012
- 7) K. Ruppertsberg, Stärkeverdauung durch Speichel - was kommt eigentlich dabei heraus? Ein einfacher Maltose-Nachweise am Ende der enzymatischen Hydrolyse von Amylose und die überraschende Anwesenheit von Glucose, *MNU-Journal* 2016 69 (5) 325-328, urn:nbn:de:0111-pedocs-150973
- 8) K. Ruppertsberg, J. Hain, Die Wiederentdeckung der Wöhlk-Probe. *Chemie in unserer Zeit*, 2016, 51: 106–111, DOI: 10.1002/ciuz.201600744, urn:nbn:de:0111-pedocs-145962



Klaus Roppersberg studierte von 1979 bis 1986 Chemie und Biologie für die Lehrämter an den Sekundarstufen II und I an der Universität Köln. Nach vier Jahren in der chemischen Industrie wechselte er zurück in den Lehrerberuf und war zuletzt Fachbereichsleiter Chemie an der Domschule in Schleswig. Seit 2014 ist er an das Leibniz-Institut für die Pädagogik der Naturwissenschaften und Mathematik (Abt. Chemiedidaktik - Ilka Parchmann) an der Universität Kiel abgeordnet.