

Königsblau statt krebserregend

Ein neues Reagenz zum Nachweis von Aldehyden

Ingo Bertsche*[a]

Zusammenfassung: In diesem Beitrag wird das Königsblau-Reagenz als neues, ungefährliches und zuverlässiges Nachweisreagenz für Aldehyde vorgestellt. Mit Königsblau-Reagenz lassen sich flüchtige Aldehyde mit hoher Empfindlichkeit in der Gasphase nachweisen. Die Wirksamkeit wird eindrucksvoll an klassischen Experimenten demonstriert.

Stichworte: Aldehydnachweis · Königsblau-Reagenz

Königsblau-reagent instead of carcinogenic – A new reagent for the detection of aldehydes

Abstract: In this article the Königsblau-reagent is presented as a new, harmless and reliable reagent for the detection of aldehydes. With the Königsblau-reagent volatile aldehydes can be detected in the gas phase with high sensitivity. The effectiveness is demonstrated impressively by classical experiments.

Keywords: Detection of aldehydes · Koenigsblau-reagent

Einleitung

Als der Chemiker Hugo Schiff (1834–1915) den nach ihm benannten Nachweis entdeckte, war die Möglichkeit, eine Reihe von Aldehyden durch eine empfindliche Nachweisreaktion zu identifizieren, ein großer Fortschritt. Damals war die mögliche Gefährdung durch die bei der Reaktion verwendeten Farbstoffe Fuchsin bzw. Parafuchsin noch unbekannt. Bis heute hat die Schiff-Probe noch eine Bedeutung als qualitative Nachweisreaktion in der Schulchemie.

In den letzten Jahren wurde das Gefährdungspotenzial vieler Stoffe neu untersucht und bewertet. Der Farbstoff Fuchsin ist als möglicherweise krebserregend (H351) [1] und das verwandte Parafuchsin als krebserregend (H350) [2] eingestuft worden. Damit ist die Verwendung von Schiff-Reagenz in der Schule grundsätzlich in Frage zu stellen.

Selbstverständlich gibt es andere Nachweismethoden für Aldehyde, die in der Schule problemlos durchgeführt werden können (z. B. Benedict-Probe, Fehling-Probe). Aber insbesondere wegen ihrer Empfindlichkeit hatte die Schiff-Probe bis jetzt einen besonderen Stellenwert. Als mögliche Probleme werden die geringe Langzeitstabilität und Fehlverwendungen genannt: Durch den niedrigen pH-Wert des Schiff-Reagenz entweicht mit der Zeit Schwefeldioxid und es wird unbrauchbar. Wird das Reagenz erwärmt oder trocknet es ein, ist immer eine rote Färbung zu beobachten, ohne dass Aldehyde vorhanden sind [3].

Zum Mechanismus der Reaktionen des Schiff-Reagenz finden sich detaillierte Untersuchungen in der Fachliteratur [4]. Die Reaktionen sind komplex und für den Schulunterricht nicht relevant. Die grundsätzliche Farbänderung der Triphenylmethan-Farbstoffe beim Nachweis von Aldehyden beruht auf der konkurrierenden Additionsreaktion von Sulfite-Ionen an Farbstoff- bzw. Aldehyd-Molekülen.

Im Folgenden wird die Herstellung und Verwendung eines ungefährlichen, zuverlässigen und empfindlichen Nachweis-Reagenzes für Aldehyde aufgezeigt. Es ist für die Schulchemie be-

sonders geeignet und wird im folgenden Text „Königsblau-Reagenz“ genannt.

Theoretischer Hintergrund zum Königsblau-Reagenz

Bei der Suche nach weniger bedenklichen Farbstoffen zur Herstellung eines Analogons zum Schiff-Reagenz hat sich eine der meistbenutzten „Schulchemikalien“ als zuverlässige und bis jetzt als unbedenklich anzusehende Alternative erwiesen: Der Farbstoff Methylblau (Abb. 1 (I)) (C.I.42780, Acid blue 93) [5] gehört, wie auch das Fuchsin, zur Familie der Triphenylmethan-Farbstoffe. Methylblau ist für die Farbeigenschaften einer Reihe von blauen, löslichen Füllertinten verantwortlich [6].

Das zentrale Carbenium-Kohlenstoff-Atom im Methylblau-Molekül reagiert mit verschiedenen Nucleophilen. Dabei wird der Chromophor verkleinert und die Absorptionsmaxima zu kürzeren Wellenlängen verschoben.

Methylblau (I) reagiert mit Wasser-Molekülen bzw. Hydroxid-Ionen zum Methylblau-Carbinol (II) (Abb. 1) [7]. Diese Reaktion läuft schon in neutralen Lösungen hinreichend schnell ab, sodass sich verdünnte Methylblau-Lösungen innerhalb weniger Stunden entfärben. Unterhalb eines pH-Wertes von pH=6,5 erfolgt eine schnelle Rückbildung des Chromophors durch Abspaltung von Hydroxid-Ionen am zentralen Kohlenstoff-Atom. Die Zugabe einer ausreichend starken Säure zu einer Methylblau-Carbinol-Lösung verursacht deswegen eine blaue Färbung [8].

Für den Nachweis von Aldehyden ist der Vorgang des „Tintelöschens“ wichtig. Einige interessante Experimente zum Themenkreis „Chemie des Tintenkillers“ finden sich auch im Internet [9]. Methylblau (I) reagiert mit Sulfite-Ionen reversibel zu einem Methylblau-Sulfite-Addukt (III) (vgl. Abb. 1). Grundsätzlich sind das Hydrogensulfite-Ion und das Sulfite-Ion beide in der Lage, als Nucleophil zu reagieren. Das Sulfite-Ion ist aufgrund seiner zweifachen negativen Ladung aber das stärkere Nucleophil [10]. Das Methylblau-Sulfite-Addukt (III) hat im Gegensatz zum Methylblau (I) ein weniger ausgedehntes delokalisiertes Elektronensystem. Die Absorption liegt deswegen bei kürzeren Wellenlängen.

In wässriger Lösung ist das Gleichgewicht zwischen Sulfite- und Hydrogensulfite-Ionen ($\text{pK}_s(\text{HSO}_3^-) = 6,99$) abhängig vom pH-

[a] I. Bertsche
Gymnasium Kenzingen
Breslauer Str. 13
79314 Kenzingen
* E-Mail: Ingo.bertsche@gymkenz.de

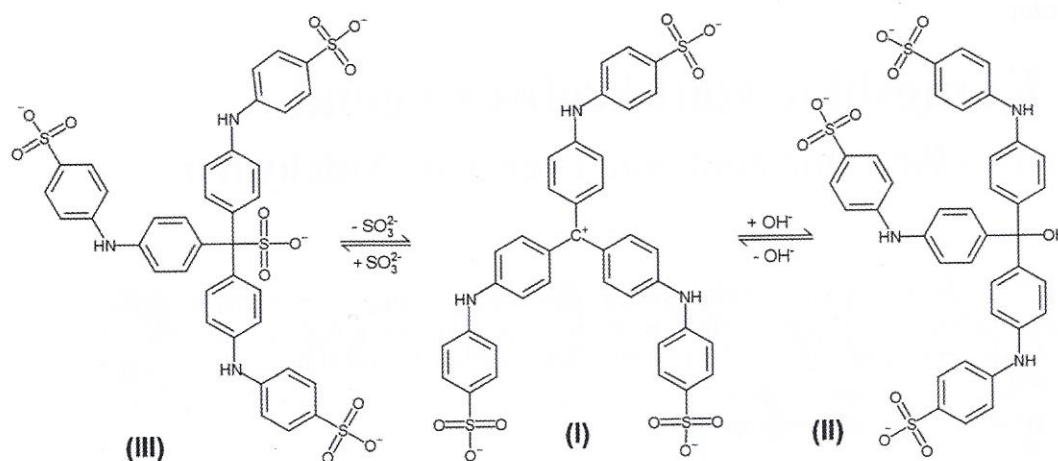


Abb. 1: Reaktionen von Methylblau nach [5]

Wert. Bei einem pH-Wert von pH=4,3 sind praktisch ausschließlich Hydrogensulfit-Ionen vorhanden, während sich bei einem pH-Wert von pH=7,4 mit der Henderson-Hasselbalch-Gleichung ein Konzentrationsverhältnis von $c(\text{SO}_3^{2-}) : c(\text{HSO}_3^-) = 2,6 : 1$ berechnen lässt. In neutralen und schwach alkalischen Lösungen verläuft die Bildung des Methylblau-Sulfit-Addukts deswegen schneller und vollständiger (siehe Abb. 4).

Auch Aldehyd-Moleküle addieren leicht Sulfit- bzw. Hydrogensulfit-Ionen und bilden dabei Hydroxysulfonate (Abb. 2) [10, 11]. Die entstehenden Hydroxid-Ionen verursachen einen Anstieg des pH-Wertes.

Das Königsblau-Reagenz enthält im Wesentlichen das Methylblau-Sulfit-Addukt, das Methylblau-Carbinol und einen geringen Überschuss an Sulfit-Ionen. Der pH-Wert wird durch ein Phosphat-Puffersystem ($\text{pK}_s(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 7,2$) mit hoher Kapazität auf pH=7,4 gepuffert.

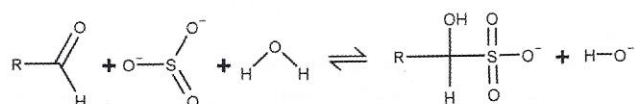


Abb. 2: Nucleophile Addition von Sulfit-Ionen an Aldehyde

Das Reagenz wird auf Chromatografiepapier-Streifen aufgetragen. Mit diesen Teststreifen können Aldehyde in der Gasphase nachgewiesen werden. Würde das Reagenz direkt in eine flüssige Probe gegeben, könnte eine darin enthaltene Säure den pH-Wert stark genug absenken und so eine positive Reaktion vortäuschen. Die Teststreifen zeigen bei Aldehyden bzw. Säuren jeweils eine charakteristische blaue Farbänderung (Abb. 3).

In der Gasphase vorhandene Aldehyde lösen sich zunächst in der Flüssigkeit auf dem Teststreifen und reagieren dann mit Sulfit bzw. Hydrogensulfit. Die dabei entstehenden Hydroxid-Ionen werden durch das Puffersystem abgefangen. Die Konzentration der Sulfit-Ionen sinkt ab und die Gleichgewichtslage verschiebt sich vom Methylblau-Sulfit-Addukt teilweise zum Methylblau. Als positive Reaktion bei der Anwesenheit von Aldehyden ist deswegen eine gleichmäßige blaugrüne bis blaue Färbung auf der ganzen Fläche des Teststreifens zu beobachten (siehe Abb. 3a). Es handelt sich um die Mischfarbe aus Methylblau-Sulfit-Addukt und Methylblau.

Säuren in der Gasphase wirken anders auf den Teststreifen: Sie lösen sich an den Ecken und Kanten wesentlich schneller als im Rest des Papiers. An Ecken und Kanten ist die Oberfläche bezogen auf das Reagenzvolumen besonders groß, sodass

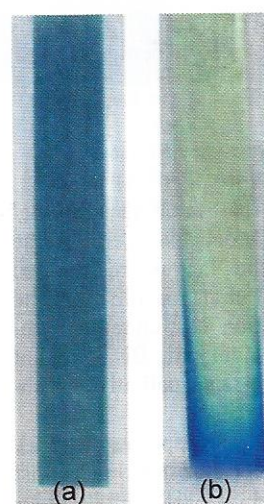


Abb. 3: Charakteristische Farbreaktion bei Aldehyden (a) und bei Säuren (b)

dort der pH-Wert als erstes stark absinkt und eine leuchtend-blaue Färbung am Rand hervorgerufen wird (Abb. 3b).

Sobald der pH-Wert einen Wert von pH=6,5 unterschreitet, reagiert das im Reagenz enthaltene Methylblau-Carbinol (II) zum Methylblau. Verringert sich der pH-Wert noch weiter, sinkt die Konzentration an Sulfit-Ionen durch die Bildung von Hydrogensulfit-Ionen immer weiter ab. Daraus folgt eine Verschiebung der Gleichgewichtslage vom Methylblau-Sulfit-Addukt zum Methylblau (I). Die leuchtend-blaue Färbung ist auf die Bildung von Methylblau zurückzuführen.

Für Methylblau wurde bei einem pH-Wert von pH=4,3 ein Absorptionsmaximum von 585 nm gemessen.

Das Methylblau-Sulfit-Addukt ist in hoher Konzentration für die grünliche Färbung verantwortlich. Untersucht man geeignete Lösungen nach Zugabe von Sulfit im Gleichgewicht, so



Ingo Bertsche studierte an der Albert-Ludwigs-Universität in Freiburg die Fächer Chemie, Mathematik und Informatik. Er arbeitet am Gymnasium in Kenzingen bei Freiburg und ist als Fachberater für Chemie tätig.

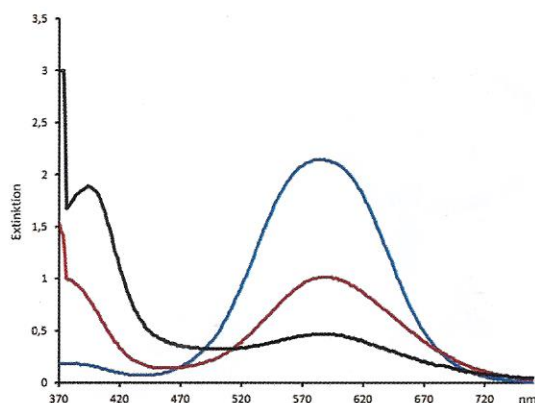


Abb. 4: Methylblau-Lösung ($c_0 = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 4,3$) (blau), Methylblau-Lösung ($c = 5 \cdot c_0$, $\text{pH} = 4,3$) nach Zugabe von Sulfid (rot), Methylblau-Lösung nach Zugabe von Sulfid ($c = 16 \cdot c_0$, $\text{pH} = 7,0$) (schwarz)

lässt sich ein Absorptionsmaximum bei 392 nm bestimmen (Novaspec II, Abb. 4).

Experimenteller Teil

Versuch 1: Herstellung von Königsblau-Reagenz und Königsblau-Teststreifen

Chemikalien: Blaue Tinte (z. B. Pelikan 4001 königsblau) oder Methylblau (GHS07), Natriumdihydrogenphosphat-dihydrat, Dikaliumhydrogenphosphat (wasserfrei), Natriumsulfit-Lösung ($c(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Geräte: 50-mL-Messzylinder, zwei Spatel, Trichter, 10-mL-/5-mL-Messpipetten, Rührkern, Magnetrührgerät, 150-mL-Becherglas, zwei Wägebecher, Waage, Trichter, Chromatografie-Papier (z. B. Chromatografiepapier MN260, Rutka Laborbedarf)

Durchführung: In den Wägebechern werden 1,39 g Natriumdihydrogenphosphat-dihydrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) bzw. 5,32 g Dikaliumhydrogenphosphat (K_2HPO_4) abgewogen. In das Becherglas werden mit der Messpipette 10 mL Tinte gefüllt (oder alternativ werden 0,1 g Methylblau zunächst vollständig in 15 mL dest. Wasser gelöst) und dann die Phosphate zugegeben. Mit dem Magnetrührgerät wird bis zum vollständigen Lösen der Salze gerührt. Jetzt werden 2,6 mL Natriumsulfit-Lösung zugegeben, etwa 20 Minuten weiter gerührt und dann mit dest. Wasser auf 25 mL aufgefüllt.

Beobachtungen/Anmerkungen: Die genannten Phosphate werden aufgrund ihrer besonders guten Löslichkeit verwendet. Das Königsblau-Reagenz ist dunkel oliv-grün gefärbt und hat einen pH-Wert von 7,4. Zur Herstellung der Königsblau-Teststreifen werden die Chromatografiepapier-Streifen kurz in das Reagenz getaucht. Das Reagenz ist etwa einen Monat lang haltbar, die Teststreifen müssen kurz vor der Verwendung hergestellt werden und dürfen nicht eintrocknen.

Versuch 2: Untersuchungen mit Königsblau-Reagenz

Chemikalien: Königsblau-Teststreifen, Methanol (GHS 02, GHS06, GHS 08), Ethanol (GHS02, GHS07), Propan-1-ol (GHS02, GHS05, GHS07), Methanal-Lösung (GHS05, GHS06, GHS08), Ethanal (GHS02, GHS08, GHS07), Propanal (GHS02, GHS05, GHS07), Butanal (GHS02), Methansäure (GHS02, GHS05, GHS06), Ethansäure (GHS02, GHS05), Propansäure (GHS02, GHS05, GHS07), Benzaldehyd (GHS07), Aceton (GHS02, GHS07)

Geräte: Reagenzgläser, Stopfen, Pipetten, Reagenzglashalter
Durchführung: Im Abzug wird in jedes Reagenzglas ca. 0,3 mL der zu testenden Substanz gefüllt und mit einem Stop-

fen verschlossen. Ein Königsblau-Teststreifen wird ins Reagenzglas eingehängt und mit dem Stopfen festgeklemmt.

Beobachtung: Durch Alkanole wird keine Blaufärbung hervorgerufen (Abb. 5, links). Die Alkansäuren verursachen nach etwa fünf Minuten, je nach Flüchtigkeit, die charakteristische Säure-Blaufärbung (Abb. 5, rechts). Durch die Aldehyde wird nach ein bis drei Minuten eine charakteristische flächige blaue Färbung der Teststreifen hervorgerufen (Abb. 6, links). Lediglich bei Benzaldehyd zeigt sich erst nach längerer Zeit eine blaugüne bis blaue Färbung des Teststreifens. Aceton verursacht keine Farbreaktion (Abb. 6, rechts).

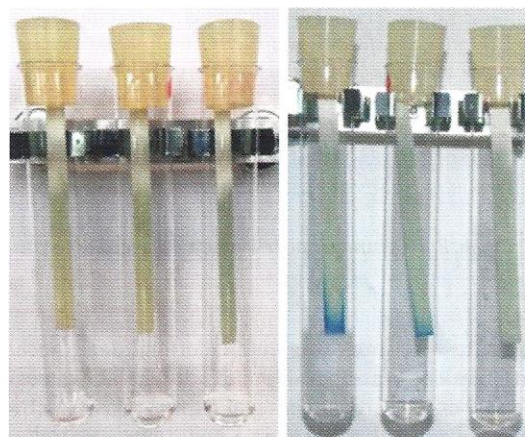


Abb. 5: (links) Untersuchung von Methanol, Ethanol und Propan-1-ol, (rechts) Untersuchung von Methan-, Ethan- und Propansäure

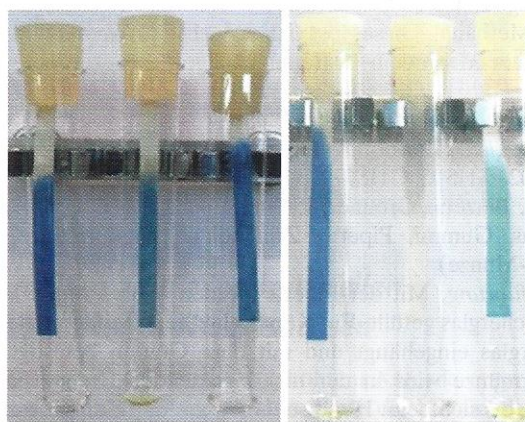


Abb. 6: (links) Untersuchung von Methanal, Ethanal und Propanal, (rechts) Untersuchung von Butanal, Aceton und Benzaldehyd

Deutung: Die untersuchten Stoffe besitzen bei Raumtemperatur (22°C) eine ausreichend große Flüchtigkeit. Aufgrund der charakteristischen Farbreaktionen ist ein spezifischer Nachweis der Aldehyde in der Gasphase möglich.

Versuch 3: Nachweis von Aldehyden im Zigarettenrauch mit Königsblau-Reagenz

Chemikalien: Königsblau-Teststreifen, dest. Wasser

Geräte: Schlauchstück (kurz), Glasrohr (kurz und lang), Reagenzglas mit seitlichem Ansatz und durchbohrtem Stopfen, Wasserstrahlpumpe, Zigarette, Reagenzglas mit Stopfen

Durchführung: Die Zigarette wird mit dem Schlauchstück am kurzen Glasrohr befestigt. Das kurze Glasrohr wird oben in den Stopfen und das lange Glasrohr von unten in den Stopfen gesteckt. In das Reagenzglas werden 5 mL dest. Wasser eingefüllt und dann der Stopfen aufgesetzt (Abb. 7).

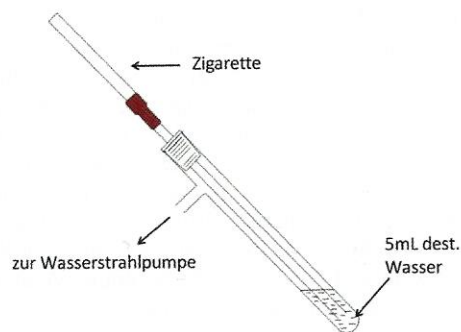


Abb. 7: Versuchsaufbau zur Untersuchung von Zigarettenrauch



Abb. 8: Teststreifen über Zigarettenwaschwasser

Die Zigarette wird im Abzug entzündet und der Rauch langsam mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe durch das Wasser gezogen. Wenn die Zigarette abgeraucht ist, wird das Waschwasser in das Reagenzglas überführt, ein Königsblau-Teststreifen eingehängt und mit dem Stopfen festgeklemt.

Beobachtung: Nach einigen Minuten ist eine charakteristische blaue Färbung zu beobachten (Abb. 8).

Deutung: Zigarettenrauch enthält verschiedene Aldehyde, vor allem Methanal. Dieses löst sich zunächst im Wasser und kann anschließend mit dem Teststreifen nachgewiesen werden.

Versuch 4: Teilweise Oxidation von Propan-1-ol

Chemikalien: Zwei Königsblau-Teststreifen, Propan-1-ol (GHS02, GHS05, GHS07)

Geräte: Pinzette, Brenner, 150-mL-Becherglas mit passendem Uhrglas, Gummi, Pipette, Zündhölzer, Kupfermünze (z.B. 1 Cent-Münze)

Durchführung: Mit der Pipette werden 4 mL Propan-1-ol in das Becherglas gefüllt. Ein Königsblau-Teststreifen wird in das Becherglas eingehängt und mit dem Gummi befestigt. Die Kupfermünze wird in der nichtleuchtenden Brennerflamme erhitzt, bis sich beim Herausnehmen aus der Flamme an ihrer Oberfläche ein schwarzer Feststoff bildet. Dann wird die heiße (aber keinesfalls glühende) Münze in das Becherglas gegeben. Das Becherglas wird mit dem Uhrglas abgedeckt. Dieser Vorgang wird 2 bis 3 mal wiederholt.

Beobachtung: Der Teststreifen im Becherglas zeigt nach kurzer Zeit die für Aldehyde charakteristische blaue Färbung. Der zweite Teststreifen auf dem Uhrglas dient als Vergleichsprobe (Abb. 9).

Deutung: Das Propan-1-ol wird durch heißes Kupfer(II)oxid zu Propanal oxidiert. Dieses verdampft teilweise und kann anschließend mit dem Teststreifen nachgewiesen werden.

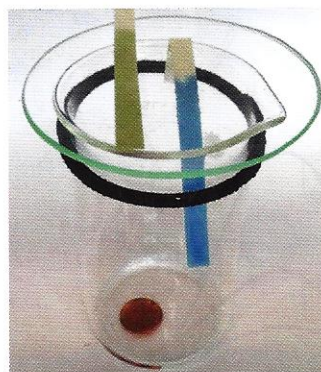


Abb. 9: Nachweis von Aldehyden bei der teilweisen Oxidation von Propan-1-ol

Ausblick

Im Moment werden weitere Experimente zur Verwendung von Königsblau-Reagenz erprobt. Durch die Empfindlichkeit der Teststreifen sollten flüchtige Aldehyde in vielen Stoffen wie z.B. Parfüms, Duschgels und Zitruschalen nachweisbar sein.

Literatur

- [1] Sicherheitsdatenblatt, Fuchsin basisch (CAS: 58969-01-0), Sigma-Aldrich, Stand: 09.12.2014.
- [2] Sicherheitsdatenblatt, Basic Red 9 (CAS: 569-61-9), Sigma-Aldrich, Stand: 27.03.2013.
- [3] Glöckner W., Jansen W., Weissenhorn R.G. (2008). Handbuch der experimentellen Chemie Sekundarbereich II, Band 10: Funktionelle Gruppen, Fette, Farbstoffe. Aulis Verlag Köln, S. 98.
- [4] Robins, J. H., Abrams, G. D., Pincok, J. A. (1980). The structure of Schiff reagent aldehyde adducts and the mechanism of the Schiff reaction as determined by nuclear magnetic resonance spectroscopy. Canadian Journal of Chemistry, 58, S. 339–347.
- [5] Sabnis, R. W. (2010). Handbook of biological dyes and stains – Synthesis and industrial applications. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, S. 24.
- [6] Fischer, Dr. N., Leiter Chemische Entwicklung und Produktsicherheit, Pelikan PBS-Produktionsgesellschaft. Auskunft per E-Mail zu „Pelikan 4001 Königsblau“, 10.06.2016.
- [7] Gupta, S. K., Mishra, S., Rani, V. R. (2000). A study on equilibrium and kinetics of carbocation-to-carbinol conversion for di- and triarylmethane dye cations in aqueous solutions: Relative stabilities of dye carbocations and mechanism of dye carbinol formation. Indian Journal of Chemistry Vol. 39A, 703–708.
- [8] Pöhls, Ch., Busker, M. (2015). Experimente mit blauer Tinte. CHEMKON 22/3, S. 138–141.
- [9] Prof. Blumes Medienserver für Chemie. http://www.chemieunterricht.de/dc2/tip/09_03.htm
- [10] Sykes, P. (1988). Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie. 9. überarbeitete Aufl., Wiley-VCH Weinheim, 248–249.
- [11] Clayden, J., Greeves, N., Warren, S. (2012). Organic Chemistry. Oxford University Press, Auflage: 2nd edition.

Eingegangen am 24. Juli 2016

Angenommen am 16. September 2016

Online veröffentlicht am 12. April 2017