

# Glycerin-Projekt

Fällt die Fehling Probe mit Glycerin positiv aus?

MELANIE RIPSAM, CHRISTOPH HILLE  
Technische Universität München

13. Dezember 2016

**Dieses Werk ist lizenziert unter CC BY 3.0 DE**



## Einleitung

In der Veranstaltung „Vertiefende Aspekte der Organischen Chemie (LAG)“ an der TU München kam im SS 2016 die Frage auf, ob Glycerin (Propan-1,2,3-triol) eine positive Fehling-Probe gebe. Die Antwort sollte aufgrund der Abwesenheit reduzierender Gruppen in dem Substrat „nein“ lauten, jedoch findet man im Internet auch anderslautende Hinweise, nach denen der Fehling-Test mit Glycerin positiv verlaufen soll, sogar auf PROF. BLUMES Seiten.

Dort steht in der Tat: *„Auch die Fehlingsche Probe ist mit Glycerin positiv. Merkwürdigerweise reagiert Glycerin schon in der Kälte. Glykol und Sorbit dagegen reagieren auch nicht bei der klassischen Fehling-Probe mit Erhitzen.“* (Blume, 2014)

Tatsächlich findet man aber auch andersartige Hinweise: *„Der Zusatz von 150 ml reinstem Glycerin vor dem Auffüllen mit Wasser verlängert die Haltbarkeit einer selbst angesetzten Lösung.“* (chemie.de, 2016) Es wäre widersinnig, die Haltbarkeit einer Fehling-Lösung durch Beimischung von Glycerin zu verlängern, wenn letzteres einen positiven Test gäbe.

Durch folgende Experimente soll geprüft werden, ob die Fehling Probe mit reinem Glycerin negativ oder - wider Erwarten - positiv ausfällt. Des Weiteren soll die Hypothese überprüft werden, ob BLUMES positive Fehling-Probe auf Grund der Verwendung von altem, bzw. unreinem Glycerin zustande gekommen sein kann.

## Durchführung

### Herstellungen der Fehlingschen Lösungen

Die Herstellung der Fehlingschen Lösung I und II erfolgt nach der Anleitung auf [chemie.de](http://chemie.de)<sup>1</sup>, wobei ein Achtel der angegebenen Mengen verwendet wurde:

„Die hellblaue Fehlingsche Lösung I ist eine verdünnte Kupfer(II)-sulfat-Lösung (70 g Kupfersulfat-pentahydrat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) auf 1 L Wasser auffüllen). Die farblose Fehlingsche Lösung II ist eine alkalische Kaliumnatriumtartrat-Lösung (100 g Natriumhydroxid ( $\text{NaOH}$ ) in ca. 500 mL Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) lösen und darin 340 g Kaliumnatriumtartrat-tetrahydrat ( $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ) lösen und auf 1 L auffüllen). Der Zusatz von 150 ml reinstem Glycerin vor dem Auffüllen mit Wasser verlängert die Haltbarkeit einer selbst angesetzten Lösung. Nach Zusammenführen gleicher Volumina beider Fehling-Lösungen besitzt das Fehling-Reagenz aufgrund der Komplexbildung der  $\text{Cu(II)}$ -Ionen mit den Tartrat-Ionen eine charakteristische, dunkelblaue Farbe. Nach Zugabe der Testsubstanz erfolgt in der Wärme die Reduktion der Kupfer(II)-Ionen erst zu gelbem Kupfer(I)-hydroxid ( $\text{CuOH}$ ) und dann eine Umlagerung zu Kupfer(I)-oxid ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ).“

(chemie.de, 2016)

Ein Teil der Fehling II Lösung wurde nur mit Wasser aufgefüllt, während beim anderen Teil Glycerin zugesetzt wurde. Damit soll die Aussage zur längeren Haltbarkeit der Fehling II Lösung beim Zusatz von Glycerin überprüft werden.

### Standard Fehling-Probe

Zuerst wurden die angesetzten Fehling-Lösungen getestet. Dazu wurden in zwei Reagenzgläsern jeweils 2 ml der beiden Fehling-Lösungen gemischt und in eines der Gläser

<sup>1</sup>Die Zusammensetzung der Fehling-Lösung nach „chemie.de“ entspricht auch den Angaben in der älteren Literatur (Schmidt, 1910, S. 970)

wurde 0.5 g Glucose hinzugegeben. Die Blindprobe und die „Positiv-Probe“ wurden in ein 95 °C warmes Wasserbad gestellt und jeweils vor dem Erhitzen und nach einer, zwei und drei Minuten Erhitzen die Farbe der Proben fotografisch festgehalten (siehe Abbildung 1), wobei die Proben jeweils für kurze Dauer des Fotografierens aus dem Wasserbad entfernt wurden.

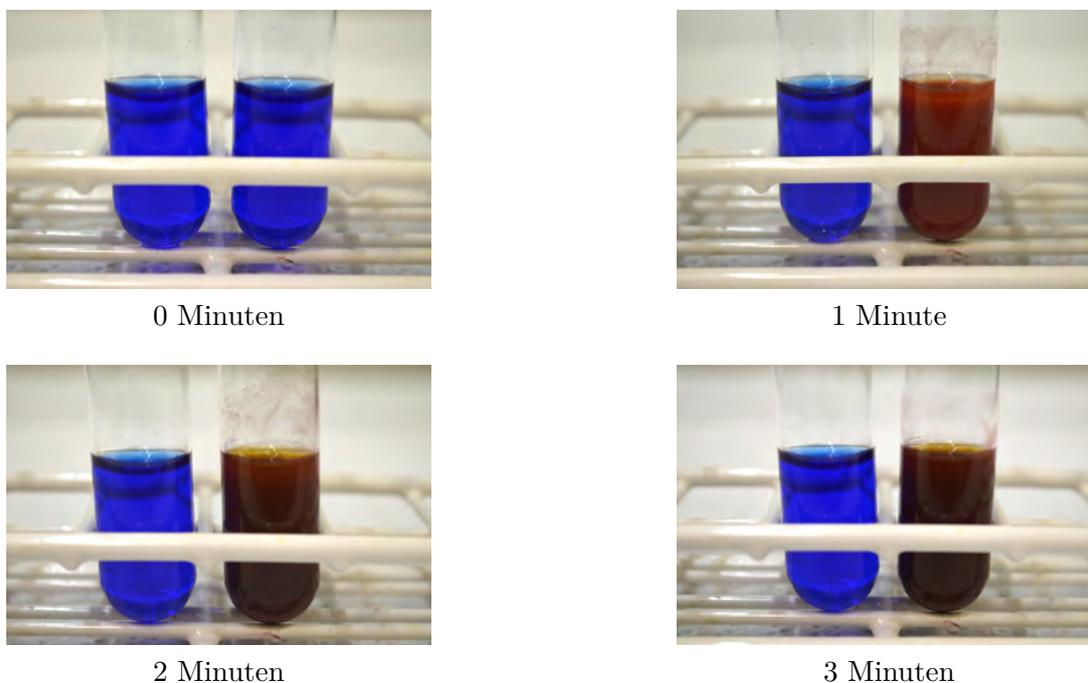


Abbildung 1: Farbänderung im Verlauf der Fehling Probe. Linkes Reagenzglas Blindprobe. Rechtes Reagenzglas mit Glucose. Nach einer Minute Erhitzen ist bereits der für eine positive Fehling-Probe charakteristische rote Farbton zu erkennen.

### Testen der Glycerin-Samples

Als Testsamples wurden Glycerine vier verschiedener Hersteller mit Reinheiten über 99% benutzt (siehe Tabelle 1). Alle Flaschen waren frisch gekauft und original verschlossen, so dass Verunreinigungen nach allgemeinen Erwartungen ausgeschlossen werden können. Zudem wurde ein altes Glycerin verwendet, welches über mehrere Jahre in Gebrauch und dabei an Luft und Licht gelagert worden war. Dieses war leicht gelblich und hatte einen süßen Geruch. Dies deutet auf Verunreinigungen hin, denn Glycerin ist farb- und geruchlos. (Schmidt, 1910, S.970) Außerdem wurde ein reines Glycerin künstlich gealtert, indem es über der Bunsenbrennerflamme bis zur Siedetemperatur erhitzt wurde und anschließend ca. fünf Minuten siedete.

Tabelle 1: verwendete reine Glycerine

|            | Hersteller         | Reinheit<br>(gemäß Hersteller) |
|------------|--------------------|--------------------------------|
| Glycerin 1 | Fisher BioReagents | 99,5%                          |
| Glycerin 2 | Acros              | 99,97%                         |
| Glycerin 3 | Fisher Chemica     | 99,97%                         |
| Glycerin 4 | Sigma-Aldrich      | ≥ 99,5                         |

**Durchführung** Zuerst wurden jeweils 2 ml der beiden Fehling-Lösungen in einem Reagenzglas gemischt, danach wurden 0,5 g Glycerin hinzugegeben und die Mischung durch kräftiges Umschwenken homogenisiert. Anschließend wurden jeweils zwei Proben in ein 95 °C warmes Wasserbad gestellt und nach jeweils einer und zwei Minuten fotografiert.

**Beobachtung** Während bei den reinen Glycerinen kein Farbumschlag zu beobachten war (Abbildung 2 & 3), zeigte die Fehling Probe mit dem alten Glycerin (Abbildung 4) und dem künstlich gealterten Glycerin (Abbildung 5) bei zunehmenden Erhitzen ein Farbumschlag zu dunklem Mitternachtsblau. Das für eine positive Fehling-Probe charakteristische Rot zeigte sich aber nicht.

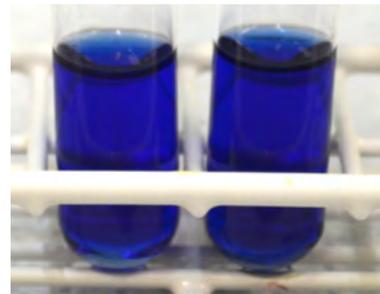
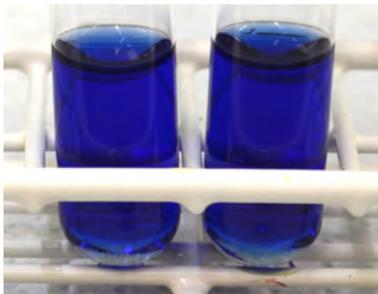


Abbildung 2: Fehling Probe mit Glycerin 1 und Glycerin 2 nach einer Minute (links) und zwei Minuten Erhitzen (rechts). Kein Farbumschlag.

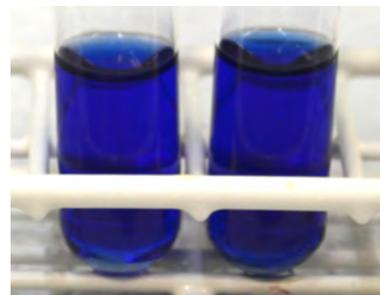
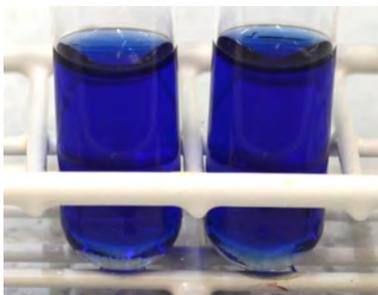


Abbildung 3: Fehling Probe mit Glycerin 3 und Glycerin 4 nach einer Minute (links) und zwei Minuten Erhitzen (rechts). Kein Farbumschlag.

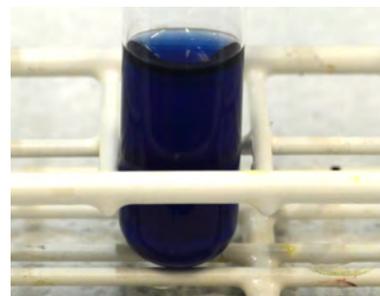
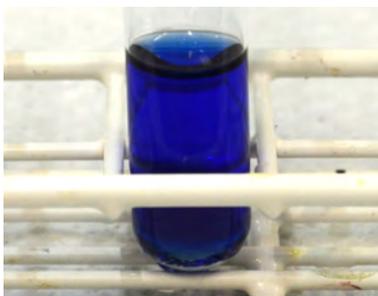


Abbildung 4: Fehling Probe mit altem Glycerin nach einer und zwei Minuten Erhitzen. Es ist eine deutliche Vertiefung des Farbtons zu erkennen.

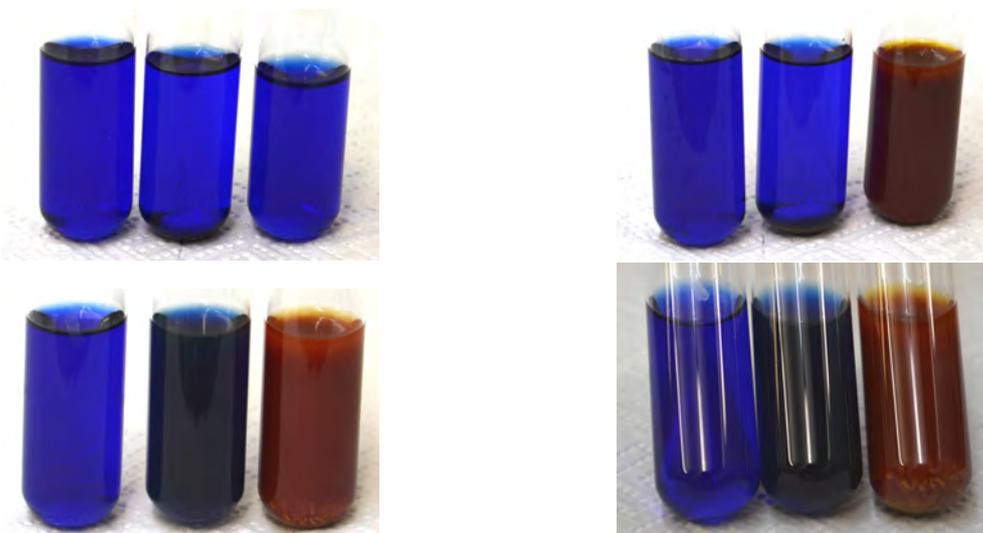


Abbildung 5: Farbvergleich Fehling Probe mit reinem Glycerin (links), künstlich gealtertem Glycerin (mitte) und Glucose (rechts) beim Erhitzen. Während beim reinen Glycerin kein Farbumschlag zu beobachten ist, kommt es beim künstlich gealterten Glycerin zu einer Vertiefung des Farbtons hin zu Mitternachtsblau. Die charakteristische rote Farbe wie bei der Fehling-Probe mit Glucose tritt aber nicht auf.

### Haltbarkeit Fehling II Lösung

Eine Woche nach Ansetzen der Fehling Lösungen wurde die Fehling II Lösung mit und ohne Zusatz von Glycerin verglichen. Dazu wurde die Standard Fehling-Probe mit Glucose, wie oben beschrieben, durchgeführt. Es wurde kein Unterschied beobachtet.

### NMR

Es wurde ein  $^1\text{H}$ NMR von einem reinen und dem künstlich gealterten Glycerin aufgenommen (siehe Abbildung 6). Im Spektrum des künstlich gealterten Glycerins ist keine Aldehydgruppe erkennbar. Dagegen können im Bereich von  $\delta = 3.8 - 5.5$  ppm verschiedene Signalgruppen erkannt werden, die im gealterten Glycerin klar intensiver waren als im neuen Glycerin (siehe Abbildung 7). Hier könnte es sich um Oxidationsprodukte komplexerer Struktur handeln, wie z. B. des Dihydroxyaceton-Dimers.

### Diskussion

1. Die Versuche belegen, dass reines Glycerin keine positive Fehling-Probe gibt.
2. Mit gealtertem Glycerin zeigten sich in der Fehling-Probe Farbveränderungen die darauf hindeuten, dass ein stark verunreinigtes Glycerin eine positive Probe geben könnte.
3. Für die positive Probe - selbst bei Raumtemperatur - gemäß PROF. BLUME konnte kein Beleg gefunden werden. Wir vermuten daher, dass dort ein stark kontaminiertes Glycerin zum Einsatz gekommen ist oder eine Proben-Verwechslung stattgefunden haben muss.

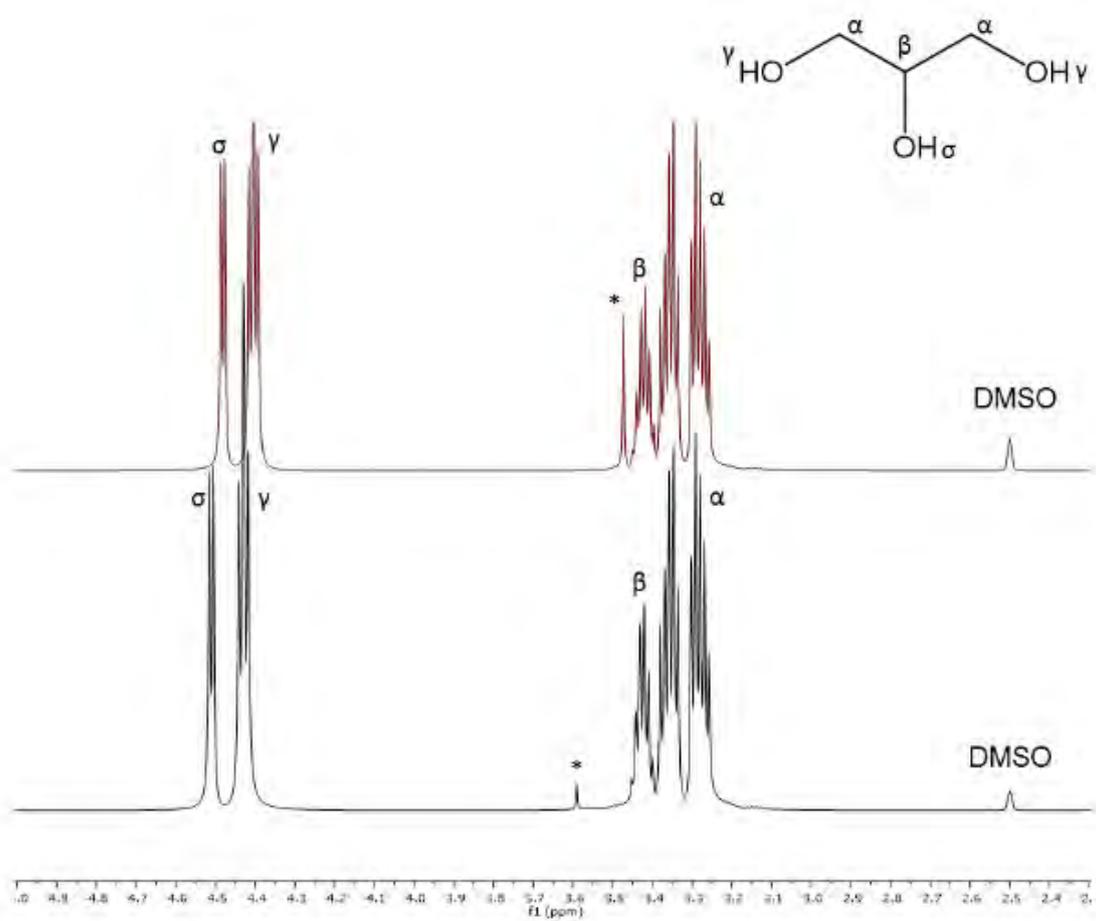


Abbildung 6: Skaliertes  $^1\text{H}$  NMR Spektrum ( $\text{D}_6\text{-DMSO}$ , 500 MHz) des künstlich gealterten Glycerins oben und im Vergleich von reinem Glycerin unten. Es sind in beiden Proben vornehmlich Signale des Glycerins zu sehen; der mit einem Stern markierte Peak entspricht wahrscheinlich  $\text{H}_2\text{O}$ .

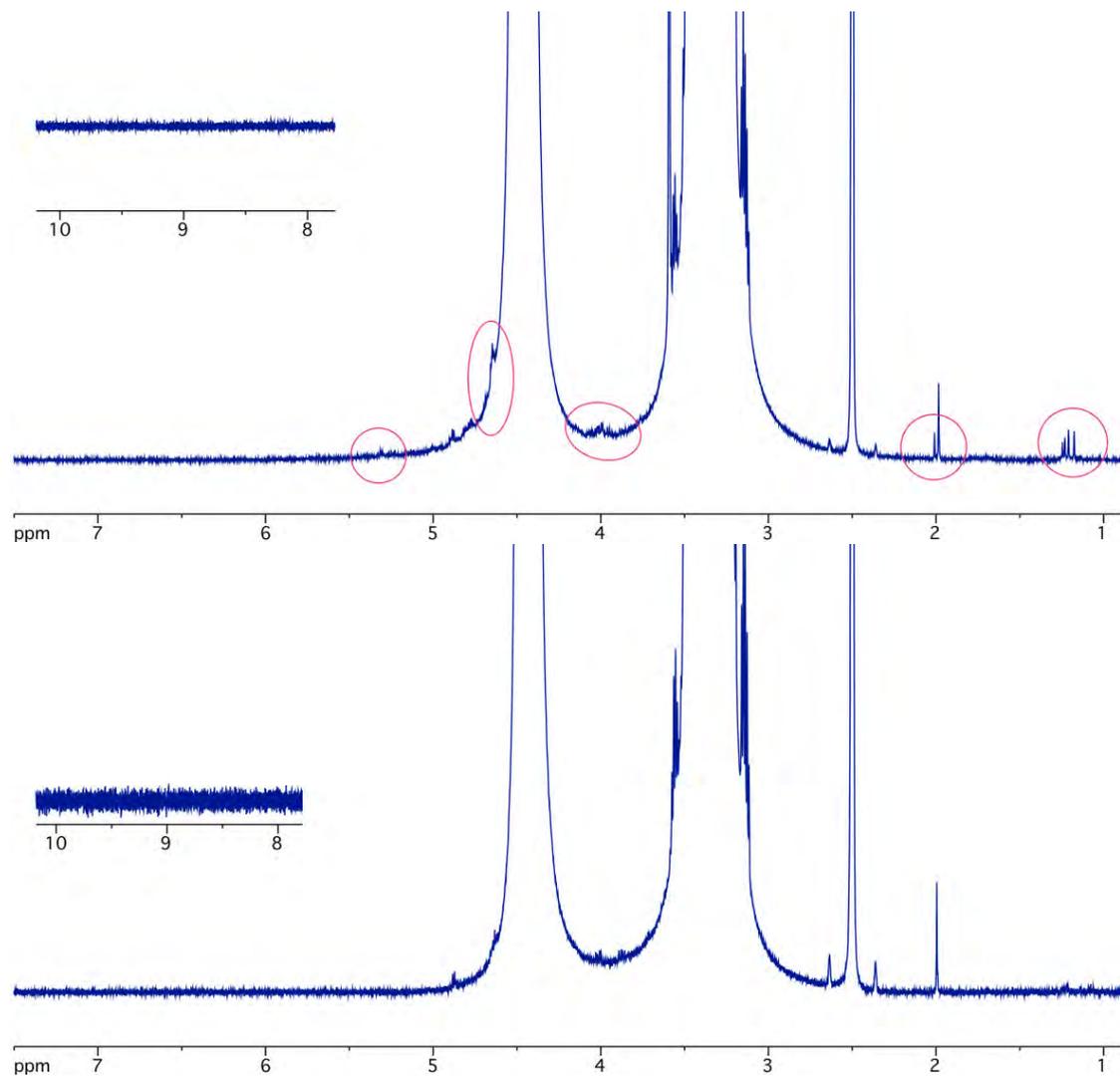


Abbildung 7: Ausschnitte aus dem  $^1\text{H}$ NMR Spektrum ( $\text{D}_6\text{-DMSO}$ , 500 MHz). Im gealterten Glycerin (oben) sind Regionen mit neuen Signalen zu erkennen. Der Bereich von 8-10 ppm ist frei, was die Abwesenheit von aldehydischen Carbonylgruppen beweist.

## Literatur

Blume, R. (2014). *Glycerin - eine unentbehrliche Verbindung*. <http://www.chemieunterricht.de/dc2/r-oh/glycerin.htm>, 02.12.2016.

chemie.de. (2016). *Fehling Probe*. <http://www.chemie.de/lexikon/Fehling-Probe.html>, 02.12.2016.

Schmidt, E. (1910). *Ausführliches Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie, Bd. 2: Organische Chemie*. Braunschweig: Vieweg.