

Kapitel 13: Lipide, Fette und Fettsäuren



Olivenöl - ein wertvoller Fett- und Vitaminlieferant

Freies Lehrbuch der organischen Chemie von H. Hoffmeister und C. Ziegler
(unter GNU Free Documentation License, Version 1.2 (GPL)).

Die jeweils aktuellste Fassung finden Sie unter: <https://hoffmeister.it/index.php/chemiebuch-organik>

Inhalt

Kapitel 13: Lipide, Fette und Fettsäuren.....	1
Die jeweils aktuellste Fassung finden Sie unter: https://hoffmeister.it/index.php/chemiebuch-organik	1
Inhalt.....	2
Einstieg in das Thema „Fette“.....	3
Bauprinzip und Funktion von Fetten (Lipiden).....	4
Chemischer Aufbau der Neutralfette aus Glycerin und Fettsäuren.....	5
Zwei symbolische Schreibweisen für Fette.....	5
Wie unterschieden sich die folgenden beiden Fette?.....	6
Vergleich der Schmelz- und Siedebereiche von Fetten und Ölen.....	6
Fettsäuren sind Bestandteile von Fetten.....	7
Typische Fettsäuren.....	8
Stearinsäure:.....	8
Ölsäure:.....	8
Linolensäure:.....	8
Linolsäure:.....	8
Ein Bestandteil des Sonnenblumenöls.....	9
Verwendung von Fetten.....	9
Lebensmittelindustrie:.....	9
Brat- und Backfett, Margarineherstellung, Salatöl, Mayonnaise, Konfektherstellung.....	9
Kosmetikindustrie:.....	9
Grundsubstanz von Cremes, Lotionen, Salben, Haut- und Haarpflegemittel, Seifenherstellung.....	9
Technische Anwendungen:.....	9
Lacke, Farben, Linoleum, Schmierstoffe.....	9
Informationen zum biologischen Hintergrund.....	10
a) Zusammensetzung einiger Fette und Öle.....	10
b) Verwendung der Fette im Körper als:.....	10
c) Der Mensch braucht Fette.....	11
Der Nahrungskreis zeigt den ungefähren Bedarf des Menschen.....	11
Aufgaben zur Ernährung:.....	12
Nachweis der ungesättigten Fettsäuren.....	13
Die Iodzahl.....	13
Zusatzinformationen:.....	13
Eigenschaften der Neutralfette.....	14
Chemischer Fettabbau.....	14
Biologischer Fettabbau (durch das Enzym Lipase).....	14
Versuche mit Fetten.....	15
Fette als Ausgangsstoff.....	16
Fetthärtung und Margarineherstellung.....	17
Margarinezusammensetzung.....	17
Fette Öle und feste Fette.....	18
Fetthärtung.....	18
Fetthärtung durch Hydrierung nach W. Normann, 1902.....	19
Schülerversuch zur Fetthärtung.....	19
LK: Bau und Bedeutung von Lipoiden.....	20
Wichtige Kennzahlen der Fette.....	21
Lösung:.....	22
Die Zellmembran als Beispiel für eine Lipiddoppelschicht.....	23
Lecithin - ein häufiges Membranlipid.....	23
Membranen bestehen aus einer Lipiddoppelschicht und enthalten Proteine.....	24
Singer und Nicolson 1972: „Fluid-Mosaik-Modell“.....	24
Fortgeschrittene Experimente.....	25
Wiederholungs und Übungsaufgaben zu Fetten.....	26

Einstieg in das Thema „Fette“

a) Brainstorming mit vorbereiteten Karten:

Jeder Schüler(klein)gruppe füllt Karten mit bereits bekanntem Wissen aus. Die Karten werden anschließend an die Tafel gehängt und sortiert.

b) Sammlung von Lebensmitteln, welche Fette und Öle enthalten

c) Welche dieser Lebensmittel enthalten für den Menschen wichtige Fette und Öle?



Bauprinzip und Funktion von Fetten (Lipiden)

Lipide: Die Dreifachester von Glycerin und verschiedener (v.a. geradzahlig) Carbonsäuren (also den Fettsäuren) werden als Fette bezeichnet. So kommt auch der Name der Verbindungsklasse „Triacylglycerine“ (bzw. Triglyceride) zustande.

- Fette sind Triglyceride (also Ester aus Fettsäuren + Glycerin)
- Fette teilen sich in zwei Gruppen auf: Fette mit gesättigten und Fette mit ungesättigten Fettsäuren
- Tierische Fette enthalten vor allem gesättigte Fettsäuren (außer bei Fischen, wo auch viele ungesättigte vorhanden sind!)
- Pflanzen enthalten vor allem Fette mit ungesättigten Fettsäuren. Diese sind in der Regel bei Raumtemperatur flüssig. Sie werden deshalb auch als Öle bezeichnet.
- Im Schnitt enthalten natürliche Fette:
 - ca. 96% Triglyceride (mit mindestens zwei verschiedenen Fettsäuren)
 - ca. 3% Diglyceride
 - ca. 1% Monoglyceride
- Reine Fette, welche nur aus Glycerin und Fettsäuren entstanden sind, werden gelegentlich auch als Neutralfette bezeichnet (Glyceride). Fettähnliche Verbindungen bezeichnet man als Lipide.
- In der Natur dienen Fette als Polsterstoff für Organe und Muskeln, Wärmeisolierungsstoff und vor allem als Energiespeicher- und Reservestoff (39 kJ/g). Es hat einen hohen physiologischen Brennwert.
- Natürliche Fette sind Mischungen verschiedener Glyceride. Die einzelnen Fettsäuren sind in den Glyceriden regellos verteilt.
- Eigenschaften sind durch den Fettsäureanteil bestimmt.
- Vorkommen in vielen natürlichen Lebensmitteln, z.B. Milchprodukte, Pflanzensamen, Nüsse, Raps, Fleisch- und Wurstwaren usw.
- Doppelbindungen in Fetten liegen immer in der cis-Form vor!
- Fettsäuren haben immer gradzahlige Kohlenstoffketten!

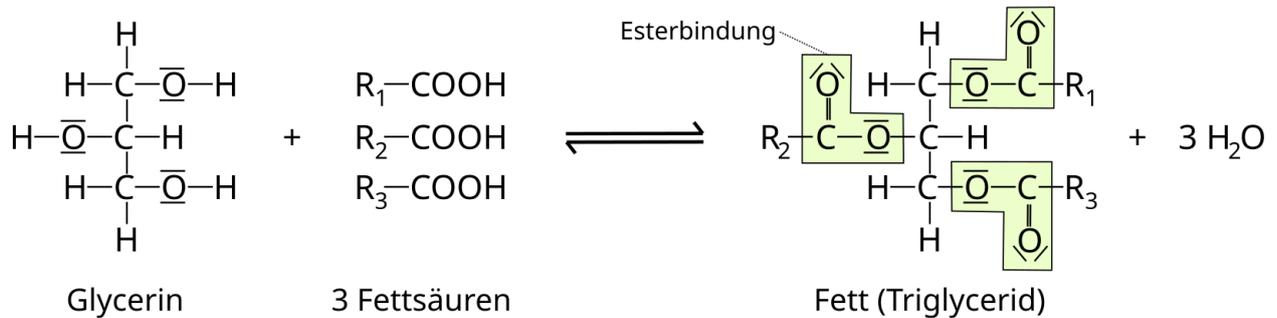
Chemischer Aufbau der Neutralfette aus Glycerin und Fettsäuren

Fette sind Ester des dreiwertigen Alkohols Glycerin mit langkettigen Monocarbonsäuren (=Fettsäuren).

Erinnere Dich an das Kapitel Veresterung und das Entstehen von Estern:

Allgemeine Form der Veresterung: **R₁-Hydroxylgruppe + Carboxylgruppe-R₂ ---> R₁-R₂-Ester + H₂O**

Bei der Bildung von Fetten liegt nun mit Glycerin ein Dreifachalkohol vor:

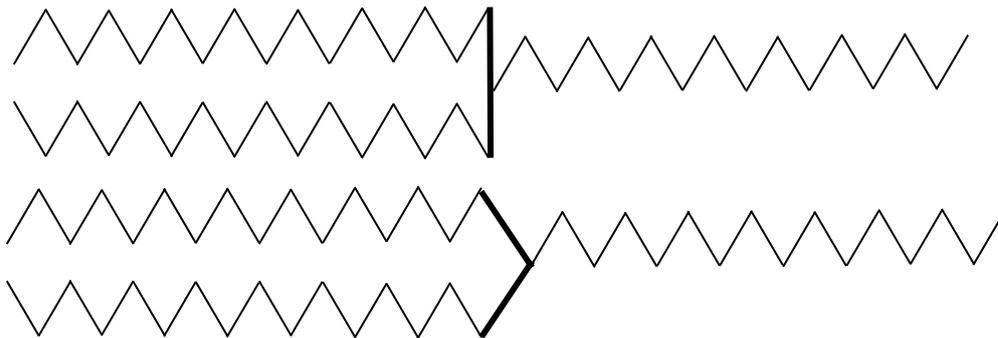


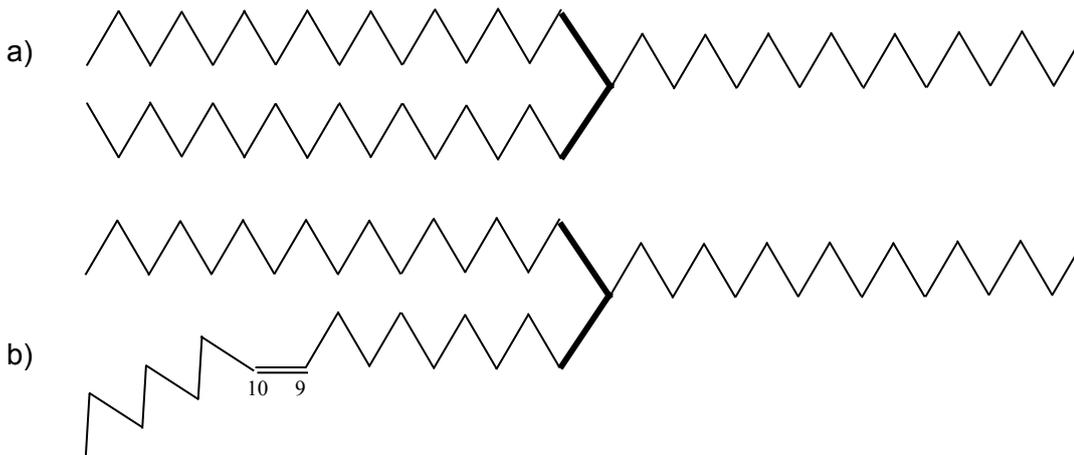
Sind R₁ = R₂ = R₃ => es liegt ein reines Triglycerid vor (allerdings stellt dies eine Ausnahmen in der Natur dar)

Beachte, dass das die Reaktion des OH der Carbonsäure mit dem H des Alkohols formal einer Veresterung entspricht. Dabei spaltet sich immer das Hydroxid (OH) der Carbonsäure ab und nicht das des Alkohols. Ursache ist v.a der -I-Effekt des zweiten Sauerstoffs der Carbonsäure.

Zwei symbolische Schreibweisen für Fette

Der dunkle Strich in der Mitte stellt das Glycerin dar, die Zick-Zackkette die jeweilig veresterte Fettsäure.



Wie unterschieden sich die folgenden beiden Fette?

Fett b) enthält eine Fettsäure mit Doppelbindung. Da ihm also zwei Wasserstoffe fehlen, nennt man solche Fettsäuren auch ungesättigte Fettsäuren. Vor allem pflanzliche Fette enthalten ungesättigte Fettsäure. Sie sind für die menschliche Ernährung wesentlich wichtiger als gesättigte Fettsäuren (also solche ohne Doppelbindungen). Man nennt sie deshalb auch **essentielle Fettsäuren**.

Vergleich der Schmelz- und Siedebereiche von Fetten und Ölen

Fette, welche Fettsäuren mit Doppelbindungen enthalten liegen nicht völlig eben übereinander, d.h. die Ausbildung der Van-der-Waals-Kräfte wird gestört. Die Konsequenz ist ein niedrigerer Schmelz- und Siedepunkt bei diesen Fetten. Sie sind in der Regel bei Raumtemperatur noch flüssig. Deshalb werden sie auch Öle genannt.

Fette Öle sind also Fette, welche ein Gemisch von ungesättigten Fettsäuren enthalten. Sie sind bei Raumtemperatur flüssig.

Dabei kann man sich die Position der Doppelbindungen leicht merken:

Die erste Doppelbindung ist immer **zwischen dem 9. und 10. Kohlenstoff der** Fettsäurekette. Sind weitere Doppelbindungen enthalten, so sind diese zwischen dem **12. und 13.** und dann zwischen dem **15. und 16.** Kohlenstoff. Man beginnt übrigens beim Zählen am C, welches die Carbonsäure trug und nun Bestandteil der Esterbindung ist.

Es gibt auch (wenige) tierische Öle. Bekanntestes Beispiel ist dabei der Lebertran.

Zusammenfassung: Fett enthält ungesättigte cis-Fettsäuren => es werden die Fette und die Fettsäuren sich nicht dicht aneinander (parallel) anlagern können => die VdW-Kräfte sind nur gering => nur geringe Energie ist notwendig die VdW-Kräfte zu überwinden, um die Fette voneinander zu trennen und den Aggregatzustand zu ändern
=> Smp. und Sdp. sind gering.

=> Cis-Fette haben tiefere Schmelzbereiche als die entsprechenden trans-Verbindungen!

Zusatzinformationen:

<https://de.wikipedia.org/wiki/Fette>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Fettsäure>

https://de.wikipedia.org/wiki/Öle#Fette_öle

<https://de.wikipedia.org/wiki/Lebertran>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Triglyceride>

Fettsäuren sind Bestandteile von Fetten

Fettsäure: unverzweigte Monocarbonsäuren, die Anzahl der C-Atome ist in der Regel geradzahlig, es gibt gesättigte und ungesättigte Fettsäuren (also ohne und mit Mehrfachbindungen)!

Beispiele für gesättigte Fettsäuren

Palmitinsäure: $C_{15}H_{31}COOH$



Stearinsäure: $C_{17}H_{35}COOH$



Buttersäure: C_3H_7COOH



Beispiele für ungesättigte Fettsäuren

Ungesättigte Fettsäuren sind oft pflanzlicher Herkunft. Sie sind für die Ernährung wertvoller und werden nicht so leicht in Körperfett umgewandelt. Einige ungesättigte Fettsäuren sind essentielle Nahrungsbestandteile, sie werden auch als Vitamin F zusammengefasst. (Strukturformeln siehe nächste Seite).

Ölsäure: $C_{17}H_{33}COOH$ 1 DB (9-Octadecensäure)



$C_{17}H_{33}COOH$ 1 Doppelbindung



Linolsäure: $CH_3(CH_2)_4CH=CH-CH_2-CH=CH(CH_2)_7COOH$
(=9,12-Octadecadiensäure)

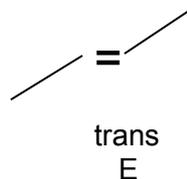
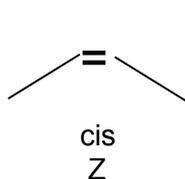
$C_{17}H_{31}COOH$ 2 Doppelbindungen

Linolensäure: $CH_3CH_2CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH(CH_2)_7COOH$
(Octadecatriensäure)

$C_{17}H_{29}COOH$ 3 Doppelbindungen

Bei natürlich vorkommenden ungesättigten Fettsäuren liegt an Doppelbindungen **immer die cis-Konfiguration** vor:

z.B. Ölsäure

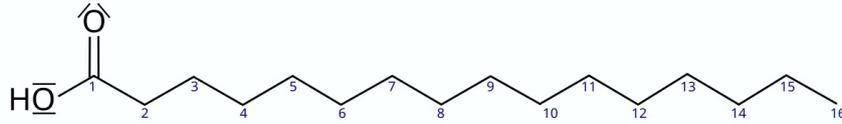


starrer Knick an der Doppelbindung

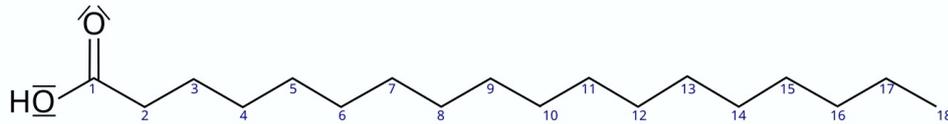
Merke: Cis-Triglyceride können sich nicht richtig parallel anordnen! Und somit keine Dichtepackung bilden!
=> geringere Van-der-Waals Wechselwirkungen => geringere Schmelz- und Siedepunkte als Trans-Glyceride.

Typische Fettsäuren

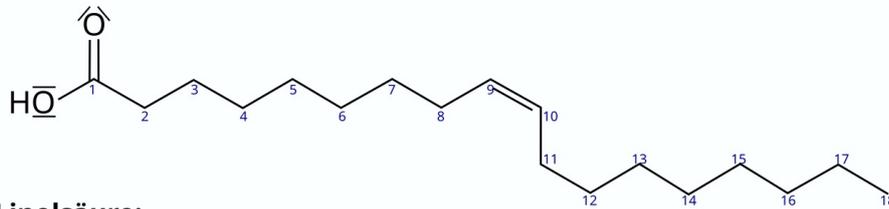
Palmitinsäure:



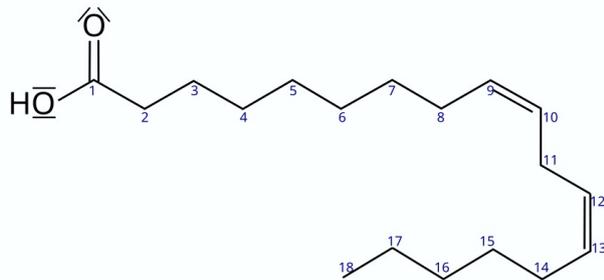
Stearinsäure:



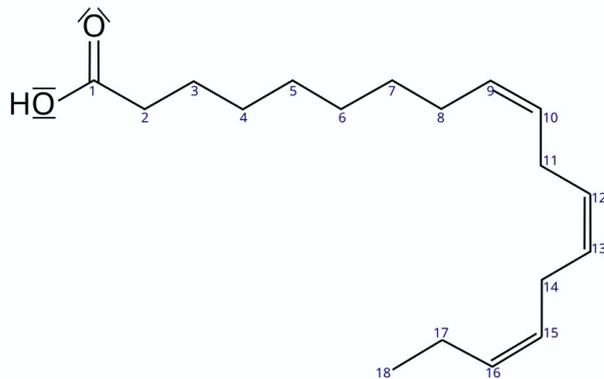
Ölsäure:



Linolsäure:



Linolensäure:

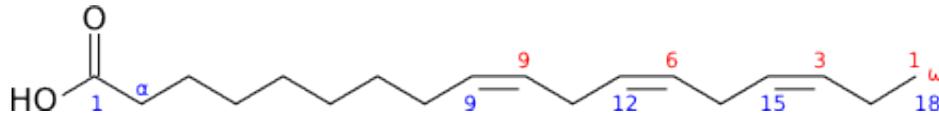


Linolsäure:

Linolsäure ist eine zweifach ungesättigte Fettsäure mit 18 Kohlenstoffatomen. Ihr wissenschaftlicher Name ist (cis,cis)-Octadeca-9,12-diensäure. Sie gehört zur Gruppe der Omega-6-Fettsäuren. Vorsicht beim Namen - es besteht Verwechslungsgefahr mit Linolensäure!

Alpha- und Omega-Fettsäuren

Beispiel Linolensäure:



Quelle Bild: Public Domain by Wikicommonsuser Edgar181 - Thank you <https://commons.wikimedia.org/wiki/Image:ALAnumbering.svg>

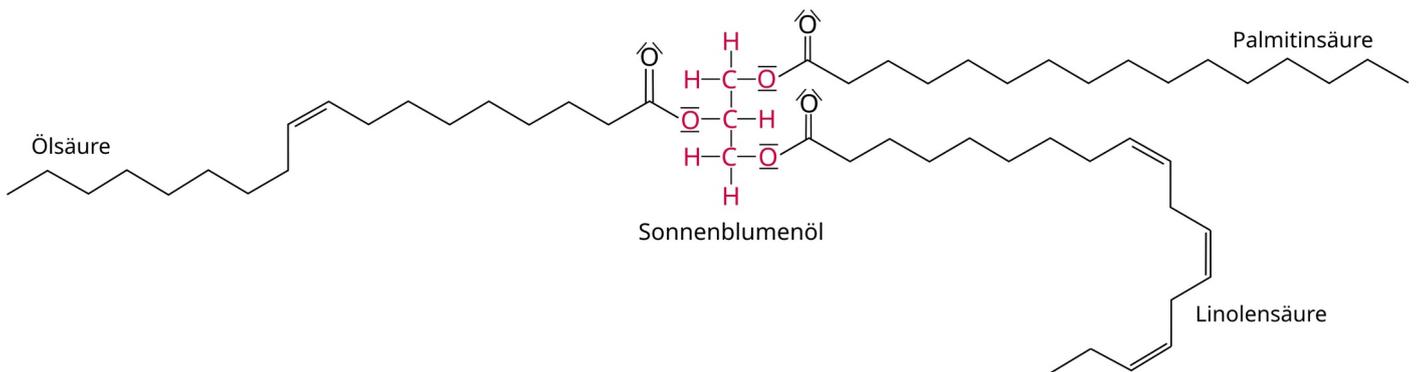
Alpha-Linolensäure (α -Linolensäure, oft auch nur Linolensäure genannt) gehört zu den dreifach ungesättigten Fettsäuren mit 18 Kohlenstoffatomen und gehört zur Gruppe der Omega-3-Fettsäuren. Mehrere andere Fettsäuren tragen den Begriff Linolensäure im Namen, unterscheiden sich jedoch erheblich. Die Gamma-Linolensäure ((all-cis)-Octadeca-6,9,12-triensäure) gehört zur Gruppe der Omega-6-Fettsäuren. Dihomogammalinolensäure ((all-cis)-Eicosa-8,11,14-triensäure) besteht aus 20 Kohlenstoffatomen. Linolensäure ist vom Namen her leicht mit Linolsäure zu verwechseln.

Merke: Der Anfang der Fettsäure wird mit „alpha“, das Ende mit „omega“ bezeichnet.

Zusatzinformationen:

<https://de.wikipedia.org/wiki/Linolensäure>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Linolsäure>

Ein Bestandteil des Sonnenblumenöls**Summenformel: $C_{55}H_{98}O_6$** 

Im Sonnenblumenöl findet man mehrere Triglyceride. Die Grafik zeigt eines davon. Die zweite und die dritte Fettsäure von oben sind ungesättigt. Sie enthalten Doppelbindungen. Allerdings ist der abknickende Bindungswinkel von 120° nicht korrekt dargestellt.

Alle Doppelbindungen liegen in cis-Konfiguration vor!

Wenn man die Kohlenstoffkette der Fettsäuren am von der Estergruppe entfernten Molekülende beginnt, so wird dieses als das Omegaende bezeichnet. Die erste Doppelbindung ist dann am 3. Kohlenstoffatom. Man nennt diese Säure somit auch Omega-3-Fettsäure.



Triglyceride mit verschiedenen Fettsäuren sind optisch aktive Substanzen. Sie besitzen mehrere chirale Kohlenstoffe.

Verwendung von Fetten

Lebensmittelindustrie:

Brat- und Backfett, Margarineherstellung, Salatöl, Mayonnaise, Konfektherstellung

Kosmetikindustrie:

Grundsubstanz von Cremes, Lotionen, Salben, Haut- und Haarpflegemittel, Seifenherstellung

Technische Anwendungen:

Lacke, Farben, Linoleum, Schmierstoffe

Informationen zum biologischen Hintergrund

a) Zusammensetzung einiger Fette und Öle

Anzahl C-Atome	Doppelbindung nach C Nr.	Trivialname	enthalten in Butter zu	in Olivenöl zu	in Kokosfett zu	in Leinöl zu	in Sonnenblumenöl zu
4, 6, 8, 10	-	Buttersäure , Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure	ca. 9%	0%	ca. 16%	0%	0%
12	-	Laurinsäure	4%	0%	48%	0%	0%
14	-	Myristinsäure	8%	1%	16%	0%	0%
16	-	Palmitinsäure	22%	10%	9%	5%	8%
18	-	Stearinsäure	10%	2%	3%	4%	8%
18	9	Ölsäure	37%	78%	6%	22%	27%
18	9, 12	Linolsäure	10%	9%	2%	17%	57%
18	9, 12, 15	Linolensäure	0%	0%	0%	50%	0%
20	5, 8, 11, 14	Arachidonsäure	0%	0%	0%	0%	0%

Fettgedruckte Säuren sind besonders wichtig und häufig anzutreffen. Gerade auch ihre auswendig gelernten Formeln in Klausuren und Abaufgaben sorgen für einen Energieschub. ;-)

b) Verwendung der Fette im Körper als:

- Langzeitenergiespeicher (neben Zucker & Glykogen sind Fette die wichtigsten Energiespeicher).
- Isolatoren gegen Kälte in Form von Fettschichten
- Lösungsmittel für fettlösliche Stoffe in Magen, Darm & Blut (z.B. für fettlösliche Vitamine (A, D, E, K))
- Schutzpolster für innere Organe und Nervenzellen
- Bestandteil der Zellmembranen

Sonstige Verwendung

- Butter ist prima um lästige Rückstände von Preisschildern, z.B. auf Plastikverpackungen und Glas zu entfernen ;-)

c) Der Mensch braucht Fette

Der physikalische Brennwert von 1g Fett liegt (je nach Fett) bei ca. 39 kJ/g Fett. Im Vergleich dazu haben Kohlenhydraten nur einen Brennwert von ca. 17 kJ/g. Also aufpassen beim Essen! Fette erzeugen kein Sättigungsgefühl und enthalten mehr als doppelt so viel Energie wie Kohlenhydrate.

Bei der Verdauung werden Fette einfach in Fettsäuren und Glycerin gespalten. Besonders tierische Fette werden besonders leicht verdaut und entsprechend schnell wieder vom Körper, bei Energieüberschuss, also z.B. nach einem reichhaltigen Essen, zu tierischen Fetten zusammengesetzt. Es bilden sich im Körper also Depotfette.

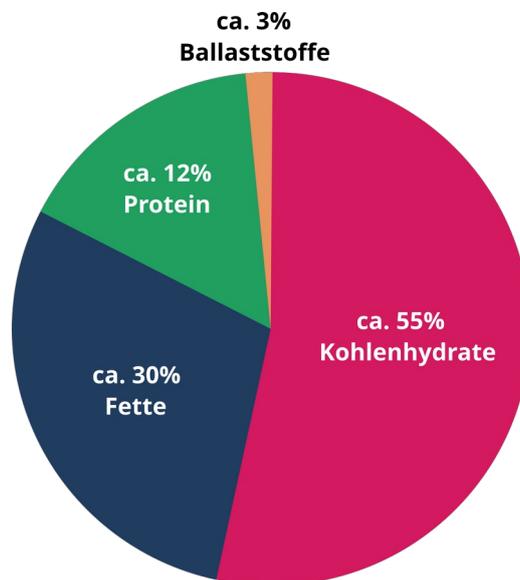
Auch überschüssige Kohlenhydrate werden vom menschlichen Körper zu Fett umgewandelt. Jemand der also viel Bier trinkt, welches ja bekanntlich fettfrei ist, nimmt trotzdem zu.

Pflanzliche Fette, wie Olivenöl und Sonnenblumenöl hingegen werden nicht so schnell vom aufgenommen. Entsprechend machen sie nicht so dick. Vor allem die lebensnotwendigen, mindestens zweifach ungesättigten Fettsäuren sind in solchen pflanzlichen Ölen zu finden. Diese können vom Körper nicht gebildet werden - sind aber zum Leben unverzichtbar.

Man fasste sie früher unter dem Namen Vitamin F zusammen. Heute nennt man sie z.B. Omega-3- und Omega-6-Fettsäuren, (die „6“ oder die „3“ geben die Stellung der ersten Doppelbindung an)

Eine Fettzufuhr von 60 bis 80g Fett pro Tag ist für einen Erwachsenen dabei ausreichend (entspricht 25% des täglichen Energiebedarfs).

Der Nahrungskreis zeigt den ungefähren Bedarf des Menschen



Aufgaben zur Ernährung:

1. Führe den Fettflecktest mit acht verschiedenen Lebensmitteln durch. Dazu markiert man einen 2-4cm, großen Bleistiftkreis auf Papier oder Filterpapier und zerreibt dann Lebensmittel darauf, lässt dies trocknen und hält es dann gegen eine Lichtquelle (z.B. Fenster). Ist viel Fett enthalten, wird man einen großen durchscheinenden Fleck erkennen.
2. Die Grafik besagt, dass fast ein Drittel der menschlichen Nahrung Fett sein sollte. Begründe, warum der Mensch soviel Fett braucht und beurteile, inwiefern die Art der aufgenommenen Fette eine Rolle spielt.
3. Erkläre den Begriff „versteckte Fette“.
4. Beurteile nun Deinen eigenen Fettkonsum. Berücksichtige dabei die Ergebnisse des Fettflecktests.
5. Auf Lebensmitteln müssen Angaben zum Fettgehalt gemacht werden. Notiere Dir von 10 verschiedenen Lebensmitteln den Fettgehalt in einer Tabelle. Versuche auf vergleichbare Angaben zu kommen, indem Du die Angaben auf 1g oder 100g beziehst.
6. Der so genannte Bierbauch ist ein großer Fettspeicher. Selbst Menschen, die kaum Fett essen, können durch regelmäßigen Bierkonsum einen Bierbauch haben. Erkläre die Zusammenhänge.
7. In der Fitnessbranche gibt es so genannte „Ernährungsmoden“. Ein Trend der vergangenen Jahre ist der Verzicht auf Kohlenhydrate (= Low Carb). Ein weiterer Trend ist die Ergänzung der Ernährung mit Proteinen, vor allem aus Proteinpulver / Proteinshakes. Beurteile diese Trends und vergleiche Vor- und Nachteile.



Eigenschaften der Neutralfette

- Unlöslich in H₂O, löslich in unpolaren Lösungsmitteln => hydrophob = lipophil
- Schmelz**bereich** statt eines Schmelzpunktes, weil sie in der Regel Gemische sind
- die Konsistenz und die Viskosität von Fetten ist abhängig von
 - a) der Kettenlänge der Fettsäuren
 - b) dem Gehalt an ungesättigten Fettsäuren
 (beide Faktoren bestimmen somit über den Aggregatzustand eines Fettes bei Raumtemperatur)
- Enthalten Triglyceride nur gesättigten Fettsäuren mit Kettenlängen > C₁₀, so sind sie bei Raumtemperatur Feststoffe.
- Öle sind Triglyceride die mehr als 2/3 ein- oder mehrfach ungesättigte Fettsäuren besitzen
- Öle neigen an Luft zur Autooxidation (=> polymerisieren zu festem Harz)

Chemischer Fettabbau

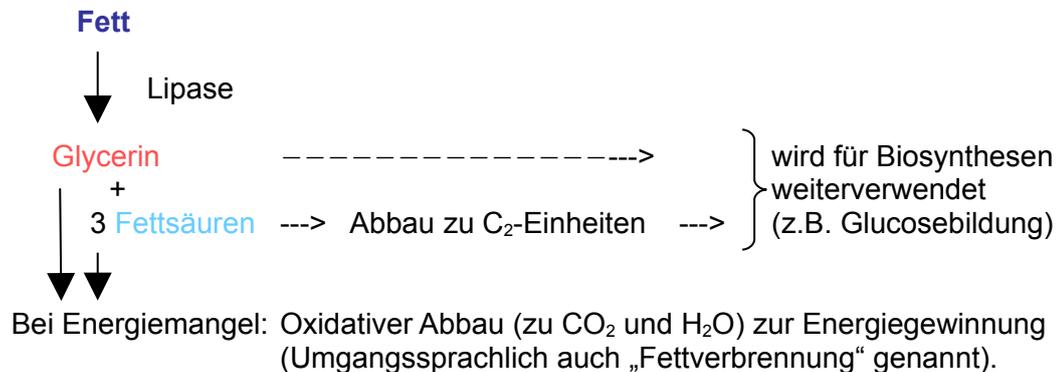
Durch Verseifung können Fette wieder in Glycerin und die enthaltenen Fettsäuren gespalten werden. (Erinnere Dich, die Verseifung ist die Umkehrreaktion der Veresterung). Dazu kann man einfach Fette mit Alkalilauge erhitzen. Es setzt eine hydrolytische Spaltung der Esterbindungen ein. Es entstehen Glycerin und Alkalisalze der Fettsäuren¹ (= Seifen)

Beispiel: Tripalmitinglycerinester + 3 Kalilauge ---> 3 Kaliumpalmitat + Glycerin
 ---> 3 C₁₅H₃₁COO⁻/K⁺

Verseifungszahl:

Die Menge (Masse) an KOH in mg, die zur Verseifung von 1000mg Fett notwendig ist, ist ein Maß für die durchschnittliche Kettenlänge der im Fett enthaltenen Fettsäuren.

Biologischer Fettabbau (durch das Enzym Lipase)



¹ Salze bestehen aus einem Metallion (welches von der Base kommt) und einem Säurerest: R-COO⁻ Na⁺

Versuche mit Fetten

1. Lösungsmittelversuche:

V: Versuche im Reagenzglas verschiedene Fette und Öle in Wasser, Spiritus und Benzin zu lösen.

- Beobachte (wenn vorhanden) auch die Phasengrenze.
- Was passiert, wenn Du das Reagenzglas leicht bzw. stark schüttelst?
- Was ist eine Emulsion?

2. Bayer'sche Probe:

V: Gib zu pflanzlichen Ölen eine leicht alkalische, schwach gefärbte Kaliumpermanganatlösung. Beobachte.

- Warum kommt es zur Entfärbung
- Welches Ergebnis erwartest Du bei dem gleichen Versuch, wenn statt Kaliumpermanganat Brom (bzw. Bromwasser) zugegeben wird?

3. Nachweise für Fette I: Die Fettfleckprobe

V: In der Lebensmittelchemie gibt es einen einfachen Test, welcher eine ungefähre Aussage zum Fettgehalt von Lebensmitteln macht. Dazu markiert man einen 2cm, großen Bleistiftkreis auf Papier oder Filterpapier und zerreibt dann Lebensmittel darauf, lässt dies trocknen und hält es dann gegen eine Lichtquelle (z.B. Fenster).

4. Nachweise für Fette II: Die Sudan III Probe

V: Zu Fetten oder Ölen wird etwas Spiritus und Sudan (III) Lösung zugefügt.

5. Nachweise für Fette III: Doppelbindungsnachweis durch Iod (im Abzug durchführen)

- RG1: In ein Reagenzglas wird etwas festes Iod und eine geringe Menge Essigsäure (ca. 5ml) gegeben. Man wartet, bis sich die Kristalle aufgelöst haben.
- RG2: In einem zweiten Reagenzglas wird 1ml Olivenöl mit ca. 4ml Essigsäure versetzt. Das zweite Reagenzglas wird nun kurzzeitig vorsichtig erhitzt (Vorsicht - Entzündungsgefahr).
- Aus dem ersten Reagenzglas werden vorsichtig einige Tropfen der Iod-Essigsäurelösung zur zweiten Lösung gegeben. Nach jedem Tropfen wird geschüttelt. Beobachte genau

6. Oxidative Fettumwandlung (Ranzigwerden)

Vorversuch: Stelle „altes Fritteusenfett“ her, indem Du Pflanzenöl im Verbrennungsschälchen (kein Glaskolben!) ca. 5 Minuten im Abzug erwärmst. Vorsicht, auf Selbstentzündung achten. Vorher also dringend eine Abdeckung, z.B. ein noch intaktes Drahtnetz bereit legen.

V: Gib zu altem jeweils 5g Fritteusenöl, neuem Sonnenblumenöl und bei Bedarf auch anderen Fettsorten je 20ml Benzin und einige Tropfen Phenolphthalein.

In so zubereiteten Lösungen tropfst Du nun aus einer Maßpipette (oder wenn vorhanden einer Bürette) solange Natronlauge zu, bis sich der Indikator rosa färbt. Das zugegebene Volumen an Lauge wird notiert.

- Warum ist der „Laugenverbrauch“ bei dem benutzten Fritteusenöl so hoch? Stelle Vermutungen über die Gründe an.
- Welche Aussagen bezüglich der gesundheitlichen Wirkung solcher Öle kann man treffen?

Ranzigwerden:

Fette oxidieren an der Luft, u.a. zu Carbonsäuren, aber auch anderen Stoffen, wie Aldehyden usw. Beim Frittieren ist dieser Vorgang besonders ausgeprägt, da zusätzlich zur Hitze noch Wasser eine Wirkung zeigt (=> Spaltung der Fette durch ablaufende Hydrolysen).

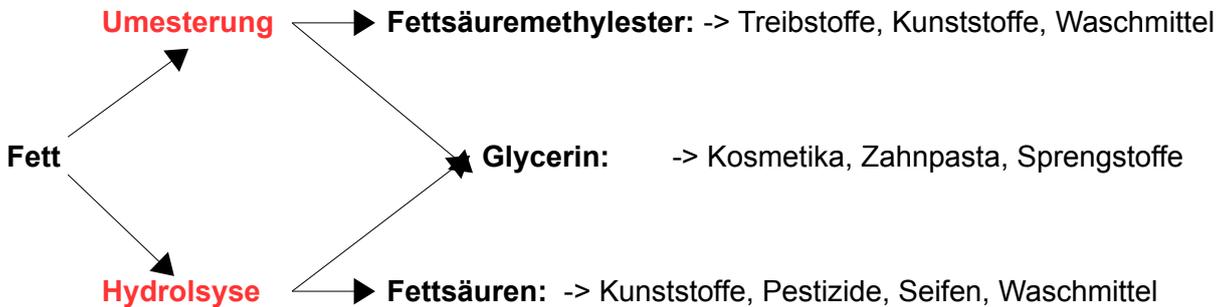
Die dabei freigesetzten Carbonsäuren neutralisieren die zugegebene Lauge, sodass der Nachweis mit Indikator zunächst einmal nichts alkalisches anzeigt.

Je älter und ranziger, also je hydrolysiertes ein Fett dabei ist, desto mehr Lauge muss zugegeben werden.

Vergleich der Entfärbungsreaktionen

- V:
- a) Elektrophile Addition von Br₂ an eine Doppelbindung
 - b) Bayer-Probe (oxidative Spaltung von Doppelbindungen)
=> Aldehyde – Dicarbonsäuren kürzerer Kettenlänge

	Entf. v. Bromwasser	Bayer-Probe
Leinöl		
Olivenöl		
Palmin		
Schweineschmalz		
...		

Fette als Ausgangsstoff

Nachweis der ungesättigten Fettsäuren

- a) Baeyersche Probe (Zugabe von leicht alkalischer Permanganatlösung => Entfärbung)
- b) Entfärbung von Bromwasser (Additionsreaktion von Brom an die Doppelbindung => Entfärbung)

Wichtige Kennzahlen der Fette

1. Iodzahl:

Genauso wie Brom, kann man auch das weniger giftige Iod an Doppelbindungen addieren. Die Menge (Masse) an Iod in g, die von 100 g Fett gebunden wird, ist ein typisches Merkmal zur Unterscheidung von Fetten. Ihre Maßeinheit ist [g Iod / 100g Fett].

Menge Iod in g, die von 100 g Fett addiert werden. Die Iodzahl gibt an, wie viel Gramm Iod von 100g des untersuchten Fettes gebunden werden. Sie ist ein Maß für den Gehalt an Doppelbindungen in Fetten.

Vergleiche:

Iodzahl Butter: 30 - 40: tierisches Fett => geringer Anteil ungesättigter Fettsäuren
Iodzahl Sonnenblumenöl 125 - 136: pflanzliches Fett => hoher Gehalt an ungesättigten Fettsäuren
=> Anlagerung mehrerer Iodmoleküle

2. Säurezahl:

Verbrauch an KOH (in mg) für die Neutralisation der Fettsäuren in 1g Fett.

Maß für die Konzentration (Den Gehalt) freier Fettsäuren, die angibt, wieviel mg KOH zur Neutralisation von einem g Fett benötigt werden.

3. Verseifungszahl:

Verbrauch an mg KOH für die quantitative Hydrolyse von 1g Fett. Sie ist ein Maß für die durchschnittliche Kettenlänge der Carbonsäuren im Ester.

Zusatzinformationen:

<https://de.wikipedia.org/wiki/Iodzahl>

Beispiel zu Bestimmung der Iodzahl

Aufgabe 1a: Die Iodzahl eines Fettes beträgt 33. Welche Stoffmenge an Glycerintrioleat (= Triglycerid) würde dies entsprechen?

Musterlösung:

Gegeben sind die molaren Massen:

- Glycerintrioleat: $M(C_{57}H_{104}O_6) = 885,445 \text{ g/mol}$
- Iod: $M(I_2) = 253,8 \text{ g/mol}$

Durch eine Titration bestimmt man:

Verbrauch an Iod: $m(I_2) = 33 \text{ g pro } 100 \text{ g Fett} \Rightarrow$ **Iodzahl 33**

Einsetzen in die Formel zu Bestimmung der Stoffmenge an Iod:

$$n(I_2) = \frac{m(I_2)}{M(I_2)} = \frac{33 \text{ g}}{253,8 \text{ g/mol}} = 0,13 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n(\text{Trioleat}) = 1/3 n(I_2) = 0,043 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m(\text{Trioleat}) = n(\text{Trioleat}) \cdot M(\text{Trioleat}) = 0,043 \text{ mol} \cdot 885,445 \text{ g/mol}$$

$$\Rightarrow m(\text{Trioleat}) = \underline{38,37 \text{ g}}$$

Aufgabe 1b: Welcher Stoffmenge (mol) an Triglycerid der Ölsäure entsprechen diese Iodzahlen?

	Iodzahl
Butter	33-43
Rapsöl	97-108
Sonnenblumenöl	125-136

Musterlösung:

$$M(C_{57}H_{104}O_6) = 885,445 \text{ g/mol}$$

$$M(I_2) = 253,8 \text{ g/mol}$$

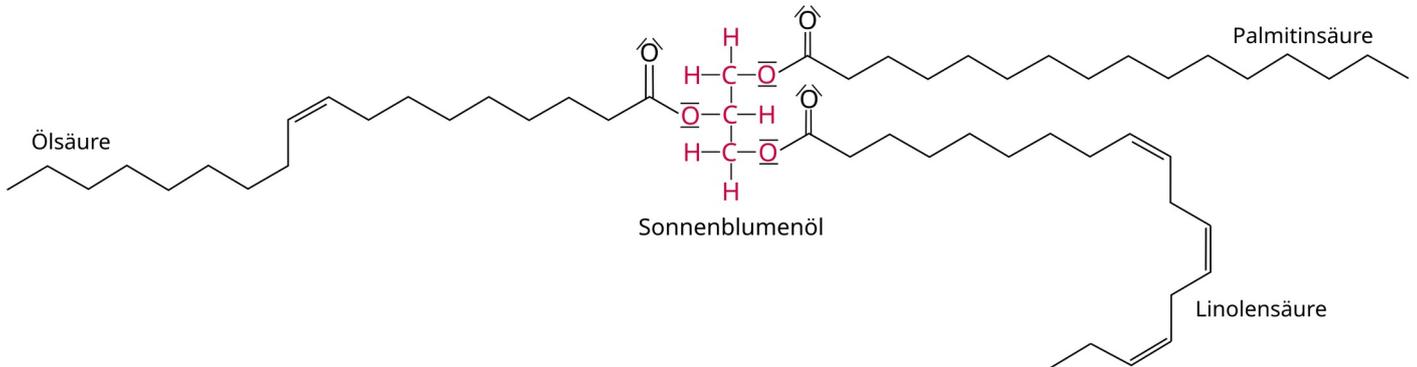
$$\begin{aligned} \text{Iodzahl } 33 &\Rightarrow 0,13 \text{ mol } I_2 \\ &\Rightarrow 0,13/3 \text{ mol Trioleat} = 0,043 \text{ mol} = 43 \text{ mmol} \\ &\Rightarrow 38,37 \text{ g Trioleat} \end{aligned}$$

	Iodzahl	Trioleat [mmol]	Trioleat [g]
Butter	33-43	43-56	38-50
Rapsöl	97-108	127-142	113-165
Sonnenblumenöl	125-136	164-179	145-158

Fette Öle und feste Fette

Worin liegt nun der Unterschied der Aggregatzustände zwischen Fetten und Ölen begründet?

Sonnenblumenöl:

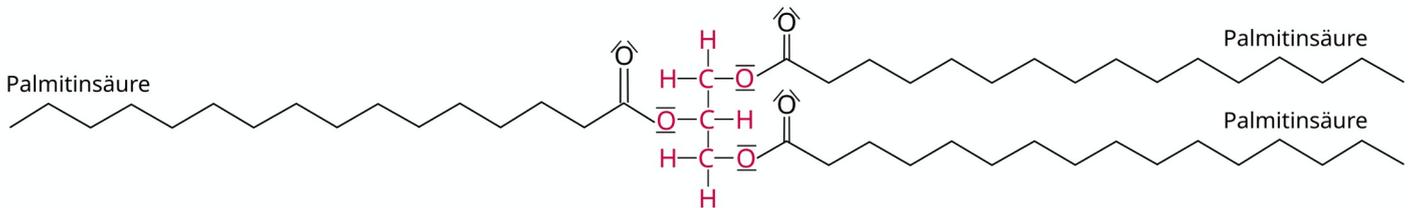


Durch die Doppelbindungen, welche bei natürlichen Fetten immer in *z/cis*-Konformation vorliegt, kommt es zu einem Knick in den langen Kohlenstoffketten. Eine dichte Annäherung der Moleküle wird somit erschwert. Also bilden sich nur vergleichsweise wenige Van-der-Waals-Kräfte aus.

Bei einem tierischen Fett, also ohne Doppelbindungen, wären die Kohlenstoffketten linear und somit würden sich stärkere Van-der-Waals-Kräfte ausbilden.

Bei einem pflanzlichen Fett mit *Z/cis*-Doppelbindungen müssen also nur diese geringen Anziehungskräfte zum voneinander Loslösen der Moleküle überwunden werden, wodurch nur vergleichsweise wenig Energie zum Übertritt vom festen in den flüssigen Aggregatzustand notwendig ist.

Tierisches Fett:



Bei einem tierischen Fett ohne Doppelbindungen müssten stärkere Anziehungskräfte überwunden werden, mehr Energie zum Loslösen wäre notwendig, der Siedepunkt wäre höher, das Fett wäre bei Raumtemperatur fest!

Fetthärtung

Möchte man also ein Fett härten, so kann dies nur durch „Entfernen“ der Doppelbindungen geschehen. Dies gelingt durch Addition von Wasserstoff. Der Vorgang wird auch Hydrierung genannt.

So entstehen ausschließlich gesättigte Fettsäurereste, wodurch dann stärkere Van-der-Waals-Kräfte vorliegen.

Fetthärtung und Margarineherstellung

Margarine besteht aus gehärteten und ungehärteten Pflanzenölen und Wasser. Normalerweise ist sie als Emulsion weiß, industrieller Margarine werden aber Karotine zugefügt, damit sie eine „gesündere“ gelbliche Farbe hat.

Margarine enthält vor allem gehärtete Fette, also Fettsäuren, an deren Mehrfachbindungen Wasserstoffe addiert wurden. Dabei entstehen auch sogenannte Transfettsäuren, welche unter Umständen das Infarktrisiko erhöhen. Bei Palm- oder Kokosfett- bzw. Reformmargarinen wird auf gehärtete Fette verzichtet, somit können auch nicht die gesundheitlich bedenklichen Transfettsäuren enthalten sein.

Der Energiegehalt von Margarine ist mit ca. 750 Kilokalorien pro 100 Gramm genauso hoch wie der von Butter.

„Margarine für die menschliche Ernährung“

In Dürre- und Kriegszeiten hatten die Menschen Europas besonderen Bedarf an Fetten. Fette sind aber teuer gewesen und als Öle auch schwer zu transportieren (die meisten natürlichen Fette sind bei Raumtemperatur flüssig). Es gab also das Problem, flüssige Öle in feste Fette zu überführen.

Napoléon III (das ist nicht der allseits geschätzte Napoleon Bonaparte (der war Napoleon I), sondern ein Cousin) rief 1864 zu einem Wettbewerb auf, der zum Ziel hatte, einen Ersatz für die teure Butter zu finden. Der Franzose Mège-Mourès fand 1869 die Butter-Alternative: Margarine aus Wasser, Milch und Rindertalg (und etwas Lab). Er nannte sein Produkt Oleomargarin (von lat. oleum = Öl und griech. margaros = Perlmuschel aufgrund der Farbe des Produkts)

Schon 1871 kam es durch die holländischen Familien Juergens und van den Bergh zu ersten Fabriken in Kleve und Goch am Niederrhein. Anstelle von Milch wurde nun auch Schweineschmalz, Walöl, Palmöl, Erdnuss- und Kokosnussfett verwendet.

Margarinezusammensetzung

80 % pflanzliche Fette + Öle
19 % Magermilch + Wasser
0,5 % Lecithin, Kochsalz, Stärke
+ Vitamin A, D, Carotin

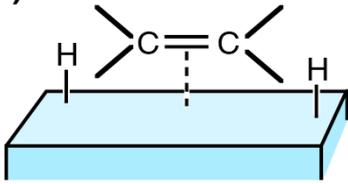
Margarine enthält heute teilweise gehärtete Pflanzenöle (selektive Härtung) in Mischung mit Schweineschmalz, Rindertalg, Kokosfett, Fischtran (gehärtet). Dies alles wird mit Wasser zu einer mit angesäuerten Magermilch vermischten Emulsion vermengt.

Einige Margarinen enthalten auch einen leichten Stärkezusatz zur Unterscheidung von Butter!

Fetthärtung durch Hydrierung nach W. Normann, 1902

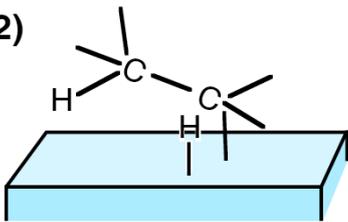
Eine Hydrierung ist die Addition von Wasserstoff an Mehrfachbindungen. Dazu muss das Wasserstoffmolekül (H_2) erst in zwei einzelne Atome gespalten werden, was sehr viel Energie² voraussetzt, sodass Hydrierungen in der Regel nicht ohne Katalysator stattfinden.

(1)



Aufgrund der hohen Stabilität des Wasserstoffmoleküls benötigt man für die Durchführung der Hydrierung in der Regel einen Katalysator.

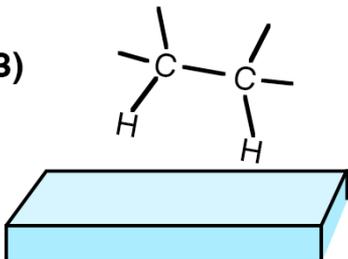
(2)



Wilhelm Normann hydrierte 1901 erstmals ungesättigte Fettsäuren und lieferte so einen wesentlichen Beitrag zur preiswerten Margarineherstellung. Durch dieses Verfahren werden an die Doppelbindungen der flüssigen Öle Wasserstoffe angelagert. Man spricht auch vom „sättigen“ der Doppelbindungen. Die Moleküle werden dadurch gradliniger und es bilden sich stärkere Van-der-Waals-Kräfte aus. Die Folge ist eine höhere Anziehungskraft unter den Molekülen, was ihre Eigenbewegung einschränkt, sodass es somit zu einem Anheben des Schmelz- und Siedepunktes kommt. Man erhält also bei Raumtemperatur in der Regel ein festes Fett.

Zum Ablauf der Reaktion ist ein Nickelkatalysator notwendig und eine Temperatur von 120-180°C. Wasserstoffgas muss im Überschuss mit einem Druck von mindestens 5bar zugefügt werden.

(3)



=> Fetthärtung findet durch katalytische Hydrierung der Doppelbindungen mit einem Nickelkatalysator bei ca. 180°C, 5bar Druck statt.

Die Fetthärtung dient vor allem dazu, aus pflanzlichen Ölen und Waltran das Ausgangsmaterial für die Fabrikation von Margarine zu gewinnen.

Quelle Bild: GNU-Lizenz für freie Dokumentation, Version 1.2 & Creative Commons-Lizenz

Namensnennung-Weitergabe unter gleichen Bedingungen 3.0 Unported by Wikicommonsuser Michael Schmid: Danke

https://en.wikipedia.org/wiki/de:GNU-Lizenz_für_freie_Dokumentation

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hydrogenation_on_catalyst.png

Durch spezielle Reaktionsbedingungen erfolgt keine vollständige Hydrierung! Dies hat den Vorteil, dass Vitamin F erhalten bleibt!

Schülerversuch zur Fetthärtung

V: Ein heißes Gemisch von 0,5ml H_2O , 1,5 ml konz. H_2SO_4 und 1,5 ml Olivenöl wird mit Zn-Pulver versetzt. Zusammen lässt man alles abkühlen.

S: $2 H_3O^+ + Zn \rightarrow H_2 + 2 H_2O + Zn^{2+}$

Zusatzinformationen:

<https://de.wikipedia.org/wiki/Margarine>

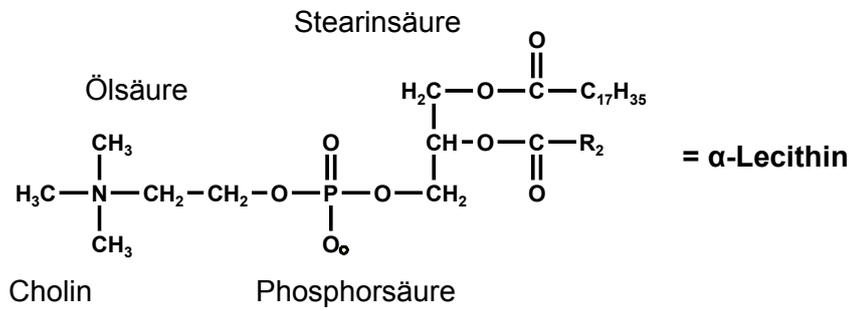
<https://de.wikipedia.org/wiki/Hydrierung> (Fetthärtung und Margarineherstellung)

<https://de.wikipedia.org/wiki/Fetthärtung>

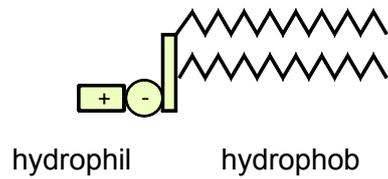
² Dissoziations-Enthalpie (ΔH_0) $H_2 \rightarrow 2H = 434 \text{ kJ/mol}$

LK: Bau und Bedeutung von Lipoiden

Phospholipide (Phosphatide) => abgewandelte Triglyceride,
z.B. Lecithin (am Aufbau des Nervengewebes beteiligt)



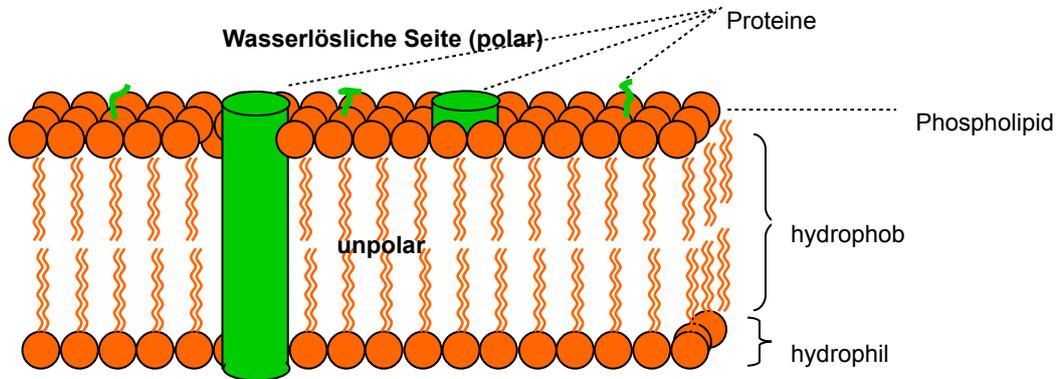
schematisch:



Membranen bestehen aus einer Lipiddoppelschicht und enthalten Proteine

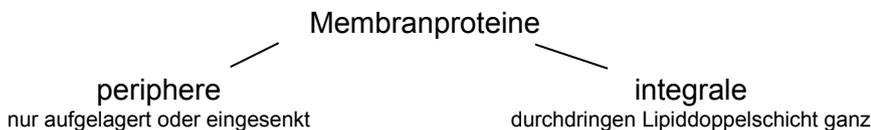
Dabei unterscheidet man zwei Arten von Proteinen (=Eiweißen):

- Periphere Proteine (=Oberflächenproteine) haften elektrostatisch von außen an der Membran.
- Integrale Proteinen sind in die Lipiddoppelschicht eingebunden und zum Teil auch von außen sichtbar. Sie können als Transportproteine (auch Tunnelproteine genannt) einen feinen Kanal bilden, der Ein- bzw. Austritt kleiner Moleküle und von Wasser ermöglicht.



Die Umwandlungs- und Bewegungsvorgänge der Membran werden als Membranfluss bezeichnet, da alle Bestandteile zum selben System gehören und frei beweglich sind. Membranen sind nicht statisch und haben keine feste Struktur, sie können sich gegeneinander verschieben.

Singer und Nicolson 1972: „Fluid-Mosaik-Modell“



Membran zeichnet sich aus durch selektive Permeabilität:

- => eigentliche Stoffbarriere der Zelle
- => Kompartimentierung: alle Zellorganellen sind von Membran umgeben
- Zelle in verschiedene Reaktionsräume unterteilt
- Grund: chem. Vorgänge der einzelnen Organelle würden sich gegenseitig behindern

andere Lipide: z.B. Steroide, Cholesterin

- Aufbau von Membranen
- Im Blut enthalten: Kitt-Substanz für Arterien
- Arteriosklerose (= Aderverhärtung) bei zu viel Cholesterin im Blut
- => Erhöhung der Brüchigkeit
- Aufbau von Steroidhormonen (Sexualhormone: Östrogen, Androgene)

Fortgeschrittene Experimente

Acroleinprobe- Nachweis von Glycerin in Fetten und fetten Ölen

V: In ein Reagenzglas wird etwas Olivenöl, in ein zweites Reagenzglas wird etwas Margarine und in ein drittes Stearinsäure eingefüllt. In jedes Reagenzglas gibt man anschließend einen Spatel KHSO_4 . Nacheinander werden die Gläser über dem Bunsenbrenner erhitzt.

B: Aus den ersten beiden entweicht ein stechender Geruch, der an verbranntes Fett erinnert und von Acrolein herrührt.

S: Acrolein entsteht unter Wasserabspaltung aus Glycerin. KHSO_4 hat wasserabspaltende Wirkung:



Nachweis der Doppelbindungen in Ölen mit a) Bromwasser b) Baeyer-Probe

V1: Zu 5 Tropfen Olivenöl oder einem anderem Pflanzenöl wird etwas Bromwasser (alternativ eine alkalische Kaliumpermanganatlösung) hinzugefügt.

B: Beim Schütteln findet rasche Entfärbung des gelblichen Bromwassers (der Kaliumpermanganatlösung) statt.

S: Die Entfärbung entsteht durch die Addition von Brom an die Doppelbindungen des Öls. Beim Kaliumpermanganat wird die anfänglich violette Lösung bräunlich, da Kaliumpermanganat durch die Doppelbindungen zu Braunstein reduziert wird.

Nachweis der unterschiedlichen Anzahl von Doppelbindungen in Fetten und Ölen

V: Eine 25 ml-Bürette wird mit Bromwasser gefüllt. In drei verschiedene Reagenzgläser werden 3 Tropfen Rapsöl, 0,5g Schweineschmalz bzw. 3 Tropfen Olivenöl gegeben und jeweils in 3ml Chloroform gelöst. Aus der Bürette lässt man nun in alle drei Reagenzgläser Bromwasser bis zur Gelbfärbung zutropfen.

S: Ein Vergleich der zugegebenen Menge an Bromwasser zeigt deutlich, dass je mehr Brom addiert wird, je mehr Doppelbindungen im Molekül vorhanden sind.

Wiederholungs- und Übungsaufgaben zu Fetten & Ölen

1. a) Zeichne ein Fettsäuremolekül in Halbstrukturformel oder in seiner Strukturformel, welches die folgenden Fettsäuren enthält: Ölsäure (Octadec-(Z)-9-ensäure), Palmitinsäure (Hexadecansäure) und Linolsäure (Octadec-(Z,Z)-9,12-diensäure).
- b) Treffe eine begründete Vorhersage zum Aggregatzustand dieses Fettes
- c) Im Mund werden bei recht neutralem pH-Wert Kohlenhydrate durch Enzyme gespalten, im Magen werden bei ca. pH-Wert 2 durch Enzyme Eiweiße gespalten. Im Dünndarm hingegen werden durch Enzyme (diese werden als Lipasen bezeichnet) Fette in Glycerin und Fettsäuren zerlegt. Erstelle die Reaktionsgleichung einer solchen basischen Fettspaltung. Das zu spaltende Fett enthält die gleichen Fettsäuren wie das Fett 1a) .
2. Rhizinusöl (enthält 80% Rhizhinsäuren) kann vom Menschen nicht verdaut werden. Informiere Dich, warum es dies trotzdem in Apotheken und Reformhäusern zu kaufen gibt.
3. Fette sind lipophil und hydrophob. Wenn Du diese Begriffe nicht mehr kennst, recherchiere sie zuerst. Bei einem Kindergeburtstag gibt es Brathähnchen. Ein kleines Kind isst mit den Händen und bekleckert sich dabei ordentlich :-)
- Neben dem Problem des Reinigens fettiger Finger nach dem Essen, stellt sich beim Waschen von Kleidung ebenso das Problem des Reinigens von Kleidung mit Fettflecken.
- Beurteile jeweils den Nutzen der folgenden Reinigungsmittel unter Verwendung der passenden Fachbegriffe:
- a) kaltes Wasser
 - b) warmes Wasser
 - c) heißes Wasser
 - d) Wasser mit Seife
 - e) Waschbenzin
 - f) Tetrachlorkohlenstoff (CCl₄) – wurde früher in chemischen Reinigungen verwendet.
4. Vergleiche die Siedebereiche der folgenden Fette und beurteile dann ihre Zusammensetzung. Gehe ebenfalls auf die Ursachen ein, warum hier Siedebereiche und nicht Siedepunkte angegeben sind.
- | | |
|-----------------|-------------|
| Kokosfett: | 23 - 28°C |
| Leinöl: | -20 - 16°C |
| Olivenöl: | -3 - 0°C |
| Sonnenblumenöl: | -20 - -16°C |
5. Erkläre den Begriff „Emulsion“. Nenne Produkte des täglichen Lebens, welche Emulsionen enthalten. Erkläre den Begriff „Emulgator“.
6. Der Brennwert von Fett in Lebensmitteln liegt bei ca. 39 kJ/g Fett. Der von Kohlenhydraten und von Eiweißen bei 18 kJ/g.
- a) Begründe, warum Menschen vor allem im Spätherbst mehr Hunger verspüren und sich in dieser Zeit (oft unbewusst) einen Winterspeck anessen,
 - b) Ein 80kg schwerer Mann braucht ohne besondere Anstrengung am Tag ca. 9000 kJ (entspricht ca. 2150 kcal) Energie am Tag. Durch Sport oder körperliche Arbeit kann dieser Wert sich zum Teil verdoppeln. Berechne wieviel Gramm Fett bzw. wieviel Gramm Kohlenhydrate er täglich braucht.
7. In drei Reagenzgläser werden je 2ml Olivenöl zugefügt. Zu Reagenzglas 1 werden dann 5ml Ethanol zugefügt, zu Reagenzglas 2 5ml Wasser und zu Reagenzglas 3 5ml Oktansäure. Alle Reagenzgläser werden vermischt. Nenne die Beobachtungen und begründe Deine Meinung.

8. Gallenflüssigkeit ist ein natürlicher Emulgator für Fette. Sie wird von einem Bereich der Leber produziert, welcher auch „Galle“ genannt wird. Gallseife besteht aus Kernseife und Gallenflüssigkeit (aus Schweinen oder Rindern). Die Fettsäureanionen (Säurereste) der Gallseifensäuren wirken wie Tenside und können trotz ihrer Ladung auch hydrophobe Stoffe lösen.

a) Welche Wirkung hat Gallenflüssigkeit im Darm?

b) Mit welchen Konsequenzen muss jemand rechnen, dem die Galle operativ entfernt wurde

c) Recherchiere den Aufbau und die Wirkungsweise von Gallseife und der Gallseifensäurereste.

9. Ein Fett besteht aus Ölsäure (Octadec-(Z)-9-ensäure) und 2 Molekülen Linolsäure (Octadec-(Z,Z)-9,12-diensäure). Um es zu härten wird es hydriert. Die Hydrierung entspricht dabei einer Addition von Wasserstoff. Erstelle die vollständige Reaktionsgleichung und benenne die 2 verschiedenen Fettsäurereste.

10. Vergleiche durch eine Gegenüberstellung Hydrierung und Hydrolyse eines Fettes.

11. Pflanzenöle, z.B. aus Raps-, Soja- oder Sonnenblumenöl sind bei etwas höheren Temperaturen sehr gute Brennstoffe. Sie werden auch als Dieseleratz verwendet. Man nennt sie auch als nachwachsende Rohstoffe „Biodiesel“, was nicht ganz richtig ist, da Biodiesel durch Umesterung aus Pflanzenölen gewonnen wird.

a) Diskutiere die durchaus umstrittene Verwendung von „Lebensmitteln“ als Treibstoff.

b) Nenne und bewerte weitere Alternativen zur heutigen Verwendung fossiler Brennstoffe.

12. Prüfe, ob Fettmoleküle chiral sind.

13. Ein Fett eines Kamelhöckers hat die molare Masse M von 900g/mol. Ein einzelner Höcker wiegt im Schnitt 65kg. Durch die Spaltung des Fetts entsteht Wasser. Bestimme das entstehende Volumen an Wasser, wenn der ganze Höcker sein Wasser freisetzen würde.