

**Kapitel 15: Lipide, Fette und Fettsäuren**



**Olivenöl - ein wertvoller Fett- und Vitaminlieferant**

**Inhalt**

Kapitel 15: Lipide, Fette und Fettsäuren.....	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
Typische Fettsäuren.....	7
Stearinsäure:.....	7
Ölsäure:.....	7
Linolensäure:.....	7
Linolsäure:.....	7
Fettsäuren sind Bestandteile von Fetten.....	8
Ein Bestandteil des Sonnenblumenöls.....	9
Verwendung von Fetten.....	10
Lebensmittelindustrie: .....	10
Brat- und Backfett, Margarineherstellung, Salatöl, Mayonnaise, Konfektherstellung.....	10
Kosmetikindustrie:.....	10
Grundsubstanz von Cremes, Lotionen, Salben, Haut- und Haarpflegemittel, Seifenherstellung.....	10
Technische Anwendungen:.....	10
Lacke, Farben, Linoleum, Schmierstoffe.....	10
Informationen zum biologischen Hintergrund.....	11
a) Zusammensetzung einiger Fette und Öle.....	11
b) Verwendung der Fette im Körper als:.....	11
c) Der Mensch braucht Fette.....	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
Fetthärtung und Margarineherstellung.....	17
Margarinezusammensetzung.....	17
Fetthärtung durch Hydrierung nach W. Normann, 1902.....	18
Schülerversuch zur Fetthärtung.....	18
LK: Bau und Bedeutung von Lipoiden.....	19
Wichtige Kennzahlen der Fette.....	20
Lösung:.....	21
Die Zellmembran als Beispiel für eine Lipiddoppelschicht.....	22
Lecithin - ein häufiges Membranlipid.....	22
Membranen bestehen aus einer Lipiddoppelschicht und enthalten Proteine.....	23
Fortgeschrittene Experimente.....	24

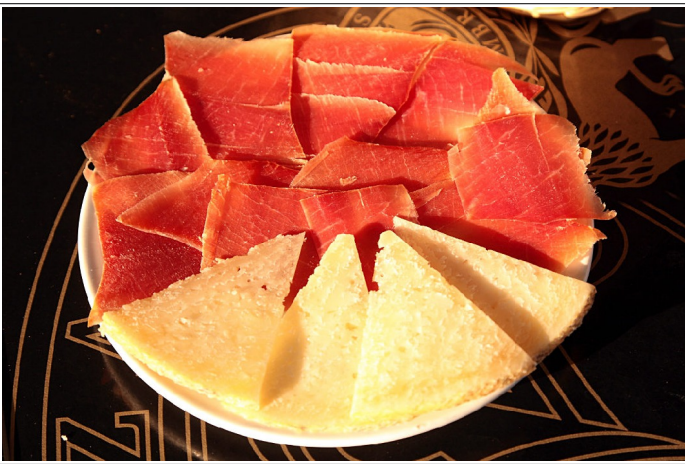
### Einstieg in das Thema „Fette“

**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 dreifach Ester 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.

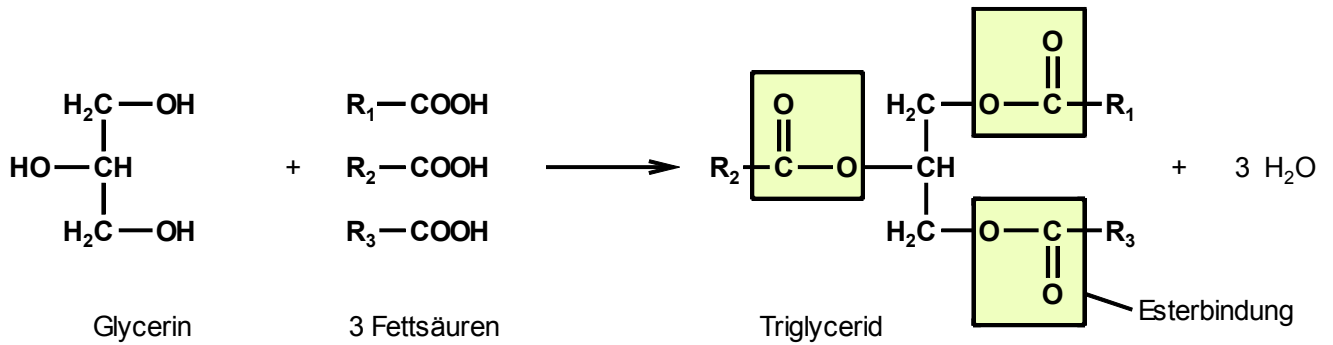
- Fette sind Triglyceride (also Ester aus Fettsäuren + Glycerin)
- Fette teilen sich in zwei Gruppen auf: Fette mit gesättigten und fette mit ungesättigte Fettsäuren
- Tierische Fette enthalten vor allem gesättigte Fettsäuren (außer bei Fischen, wo auch viele ungesättigte vorhanden sind!)
- Pflanzen enthalten vor allem Fette mit ungesättigten Fettsäuren. Diese sind in der Regel beim Raumtemperatur flüssig. Sie werden deshalb auch als Öle bezeichnet.
- Im Schnitt enthalten natürliche Fette:
  - ca. 96% Triglyceride (mit mindestens 2 verschiedene 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 als Lipoide.
- 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 natürliche 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). Erinnerung: Du an das Kapitel Veresterung und das Entstehen von Estern:

Allgemein Veresterung:  $R_1\text{-Hydroxylgruppe} + \text{Carboxylgruppe-}R_2 \longrightarrow R_1\text{-}R_2\text{-Ester} + H_2O$

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

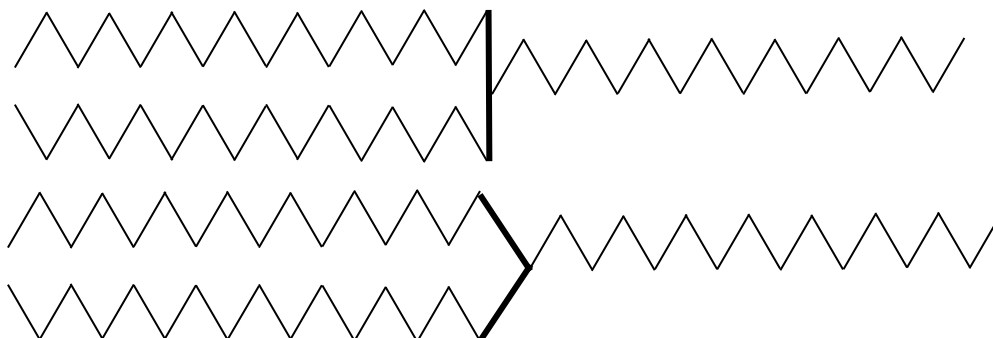


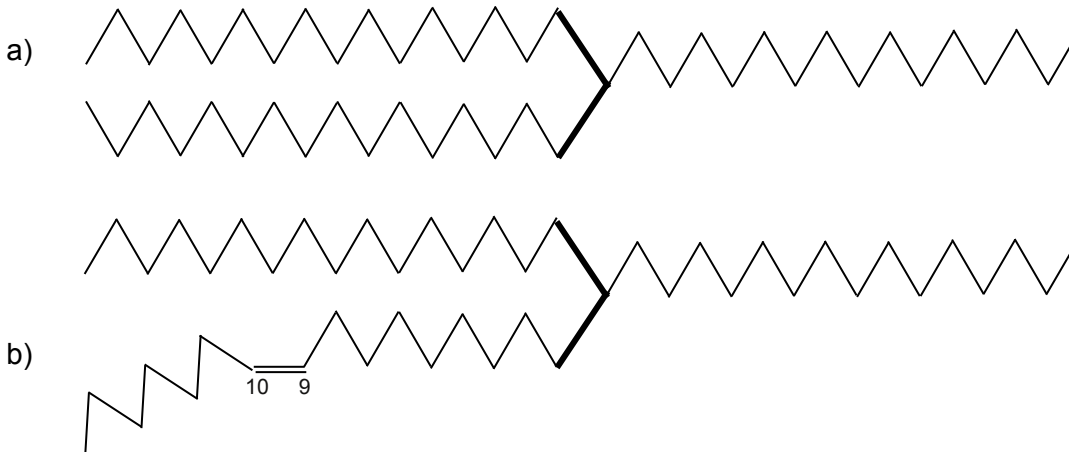
bei  $R_1 = R_2 = R_3$ : reine Triglyceride (Ausnahmen in der Natur)

Beachte, dass die Reaktion des OH der Carbonsäure mit dem H des Alkohols formal einer Veresterung entspricht. Dabei spaltet sich immer das OH der Carbonsäure ab und nicht das des Alkohols. Ursache ist v.a. der -I-Effekt des zweiten O's 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 höherer 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. C. 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  $\Rightarrow$  es werden die Fette und die Fettsäuren sich nicht dicht aneinander (parallel) anlagern können  $\Rightarrow$  die VdW-Kräfte sind nur gering  $\Rightarrow$  nur geringe Energie ist notwendig die VdW-Kräfte zu überwinden, um die Fette voneinander zu trennen und den Aggregatzustand zu ändern  $\Rightarrow$  Smp. und Sdp. sind gering.

$\Rightarrow$  Deshalb haben cis-Fette auch tiefere Schmelzbereiche als die entsprechende trans-Verbindungen

**Zusatzinformationen:**

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

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

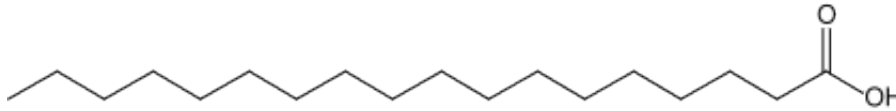
[http://de.wikipedia.org/wiki/Öle#Fette\\_öle](http://de.wikipedia.org/wiki/Öle#Fette_öle)

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

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

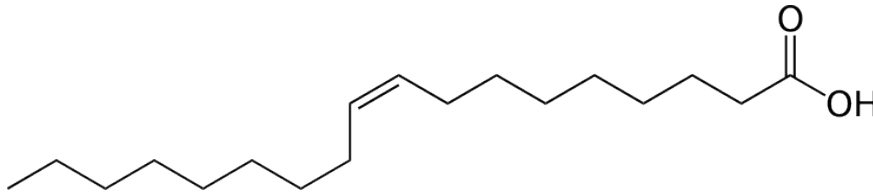
## Typische Fettsäuren

### Stearinsäure:



Quelle Bild: Public domain by Wikicommonsuser Roland.chem <http://de.wikipedia.org/wiki/Bild:Stearins%C3%A4ure.svg>

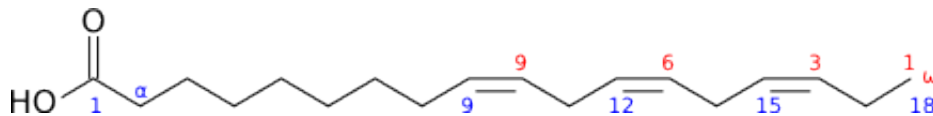
### Ölsäure:



Quelle Bild: Public domain by Wikicommonsuser Benjah-bmm27 <http://commons.wikimedia.org/wiki/Image:Oleic-acid-skeletal.svg>

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

### Linolensäure:



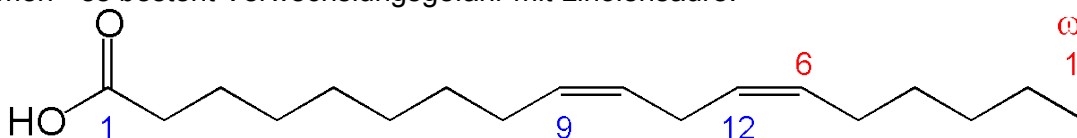
$C_{17}H_{29}COOH$

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

alpha-Linolensäure ( $\alpha$ -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 leicht mit Linolsäure zu verwechseln

### 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!



Quelle Bild: Public Domain by Wikicommonsuser Edgar181 - Thank you <http://commons.wikimedia.org/wiki/Image:LAnumbering.png>

### Zusatzinformationen:

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

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

**Fettsäuren sind Bestandteile von Fetten**

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

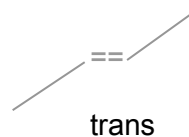
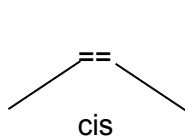
**Beispiele für gesättigte Fettsäuren**Palmitinsäure:  $C_{15}H_{31}COOH$ Stearinsäure:  $C_{17}H_{35}COOH$ Buttersäure:  $C_3H_7COOH$ Ölsäure:  $C_{17}H_{33}COOH$  1 DB  
(9-Octadecensäure)**Beispiele für ungesättigte Fettsäuren**

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.

<b>Ölsäure</b>	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$	$C_{17}H_{33}COOH$	1 DB
<b>Linolsäure:</b>	$CH_3(CH_2)_4CH=CH-CH_2-CH=CH(CH_2)_7COOH$ (=9,12-Octadecandensäure)	$C_{17}H_{31}COOH$	2 DB
<b>Linolensäure:</b>	$CH_3CH_2CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH(CH_2)_7COOH$ (Octadecatriensäure)	$C_{17}H_{29}COOH$	3 DB

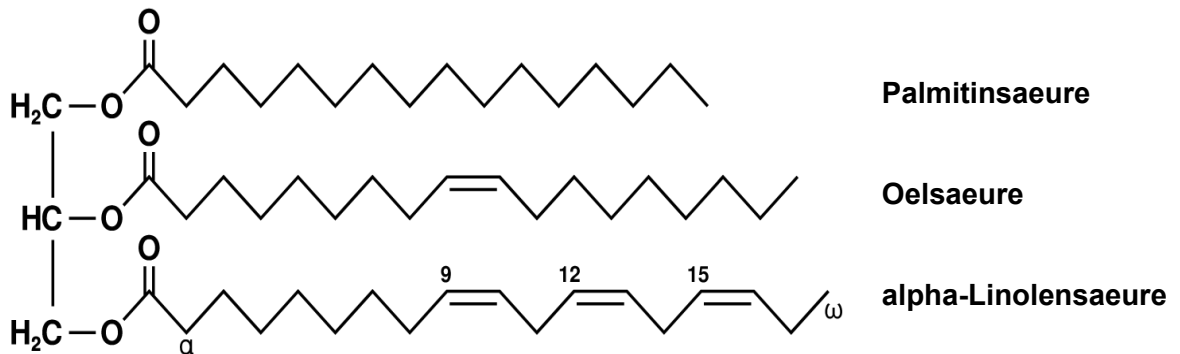
Bei natürlich vorkommenden ungesättigten Fettsäuren liegt an Doppelbindungen **immer die cis-Konfiguration** vor

z.B. Ölsäure



starrer Knick an der Doppelbindung

Merke: Cis-Glyceride können sich nicht parallel anordnen  
⇒ geringere Van-der-Waals Wechselwirkungen

**Ein Bestandteil des Sonnenblumenöls****Glycerin****Summenformel: C<sub>55</sub>H<sub>98</sub>O<sub>6</sub>**

Quelle Bild: Public domain by Wikicommonsuser Wolfgang Schaefer; WS62 - Thank you;  
[http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Fat\\_triglyceride\\_shorthand\\_formula.PNG](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Fat_triglyceride_shorthand_formula.PNG)

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 der cis-Konfiguration vor!

Wenn man die Kohlenstoffkette der Fettsäuren am von der Estergruppe entfernten Moleküleende beginnt, so wird dieses als das Omegaende bezeichnet. Die erste Doppelbindung ist dann am 3. C-Atom. 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	-	<b>Buttersäure</b> , 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	-	<b>Palmitinsäure</b>	22 %	10 %	9 %	5 %	8 %
18	-	<b>Stearinsäure</b>	10 %	2 %	3 %	4 %	8 %
18	9	<b>Ölsäure</b>	37 %	78 %	6 %	22 %	27 %
18	9, 12	<b>Linolsäure</b>	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 Abiaufgaben 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 Preisschilder z.B. auf CD-Packungen 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 einem reichhaltigem 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 tägliche Energiebedarfs).

### **Nachweis der ungesättigten Fettsäuren**

- a) Baeyersche Probe (Zugabe von leicht alkalischer Permanganatlösung  $\Rightarrow$  Entfärbung)
- b) Entfärbung von Bromwasser (Additionsreaktion von Brom an die Doppelbindung  $\Rightarrow$  Entfärbung)

### **Die 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 / pro 100g Fett].

#### Vergleiche:

Iodzahl Butter: 30 - 40: tierisches Fett  $\Rightarrow$  geringer Anteil ungesättigter Fettsäuren  
Iodzahl Sonnenblumenöl 125 - 136: pflanzliches Fett  $\Rightarrow$  hoher Gehalt an ungesättigten Fettsäuren  
 $\Rightarrow$  Anlagerung mehrerer Jodmoleküle

#### **Zusatzinformationen:**

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

### Eigenschaften der Neutralfette

- unlöslich in  $H_2O$ , löslich in unpolaren Lösungsmitteln  $\Rightarrow$  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 Triglycerid nur gesättigten Fettsäuren mit Kettenlängen  $> C_{10}$ , 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 (  $\rightarrow$  polymerisieren zu festem Harz)

### Chemischer Fettabbau

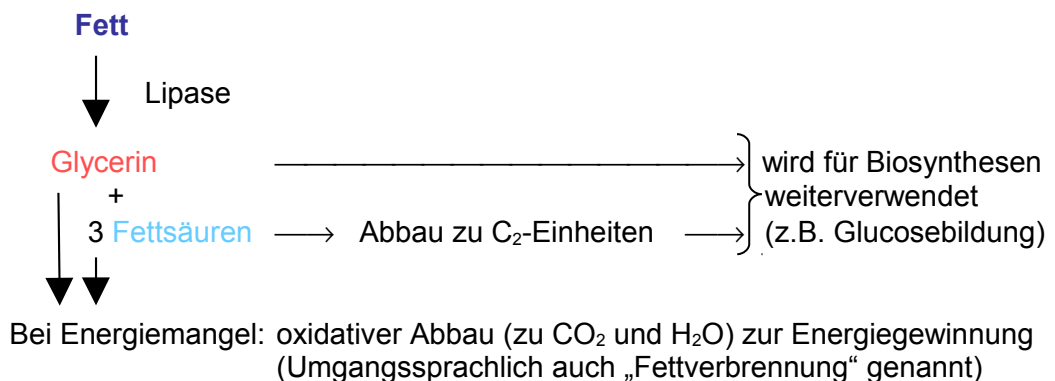
Durch Verseifung können Fette wieder in Glycerin und die enthaltenen Fettsäuren gespalten werden. (Erinnere Dich, die Verseifung ist die Umkehrreaktion der Veresterung). Dazu kann man einfach Fette mit Alkalilauge erhitzen. Es setzt eine hydrolytische Spaltung der Esterbindungen ein. Es entstehen Glycerin und Alkalisalze der Fettsäuren<sup>1</sup> (= Seifen)



### Verseifungszahl:

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

### Biologischer Fettabbau (durch das Enzym Lipase)



<sup>1</sup> 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. a) Beobachte (wenn vorhanden) auch die Phasengrenze.

b) Was passiert, wenn Du das Reagenzglas leicht bzw. stark schüttelst?

c) Was ist eine Emulsion?

### 2. Baeyersche Probe:

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

a) Warum kommt es zur Entfärbung?

b) 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 2c, 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)

a) RG1: In ein Reagenzglas wird etwas festes Iod und eine geringe Menge Essigsäure (ca. 5ml) gegeben. Man wartet, bis sich die Kristalle aufgelöst haben.

b) RG2: In einem zweiten Reagenzglas wird 1ml Olivenöl mit ca. 4ml Essigsäure versetzt. Das zweite Reagenzglas wird nun kurzzeitig vorsichtig erhitzt (Vorsicht - Entzündungsgefahr).

c) 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 min im Abzug erwärmst - Vorsicht, auf Selbstentzündung achten. Vorher also dringend eine Abdeckung, z.B. ein noch intaktes Drahtnetz bereitlegen.

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.

a) Warum ist der „Laugenverbrauch“ bei dem benutzten Fritteusenöl so hoch? Stelle Vermutungen über die Gründe an.

b) Welche Aussagen bezüglich der gesundheitlichen Wirkung solcher Öle kann man treffen?

**Vergleich der Entfärbungsreaktionen**

- V:
- a) Elektrophile Addition von Br<sub>2</sub> an eine Doppelbindung
  - b) Bayer-Probe (oxidative Spaltung von Doppelbindungen)  
⇒ Aldehyde – Dicarbonsäuren kürzerer Kettenlänge

	<b>Entf. v. Bromwasser</b>	<b>Bayer-Probe</b>
<b>Leinöl</b>		
<b>Olivenöl</b>		
<b>Palmin</b>		
<b>Schweineschmalz</b>		
...		

## **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 so genannte 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.

Napoleon III (das ist nicht der allseitsgeschätzte 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

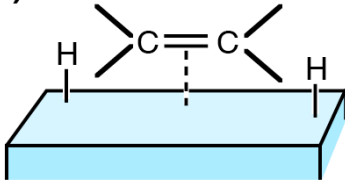
Margarine enthält heute teilweise gehärtete Pflanzenöle (selektive Härtung) in Mischung mit Schweineschmalz, Rindertalg, Kokosfett, Fischtran (gehärtet). Dies alles wird mit Wasser zu einer mit angesäuerten Magermilch vermischten Emulsion vermengt.

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 Energie<sup>2</sup> voraussetzt, so dass Hydrierungen in der Regel nicht ohne Katalysator stattfinden.

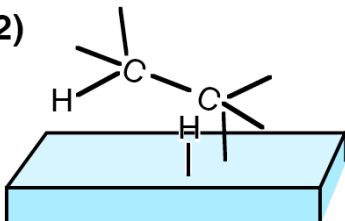
(1)



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

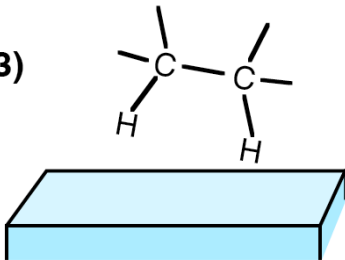
Wilhelm Normann hydrierte 1901 erstmals ungesättigte Fettsäuren und lieferte so einen wesentlichen Beitrag zur preiswerten Margarineherstellung. Durch dieses Verfahren werden an die Doppelbindungen der flüssigen Öle Wasserstoffe angelagert. Man spricht auch vom „sättigen“ der Doppelbindungen. Die Moleküle 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, so dass es somit zu einem Anheben des Schmelz- und Siedepunktes kommt. Man erhält also bei Raumtemperatur in der Regel ein festes Fett.

(2)



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 Ni-Katalysator 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  
[http://en.wikipedia.org/wiki/de:GNU-Lizenz\\_für\\_freie\\_Dokumentation](http://en.wikipedia.org/wiki/de:GNU-Lizenz_für_freie_Dokumentation)  
[http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hydrogenation\\_on\\_catalyst.png](http://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 0,5 ml  $H_2O$ , 1,5 ml konz.  $H_2SO_4$  und 1,5 ml Olivenöl wird mit Zn-Pulver versetzt. Zusammen lässt man alles abkühlen.



#### **Zusatzinformationen:**

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

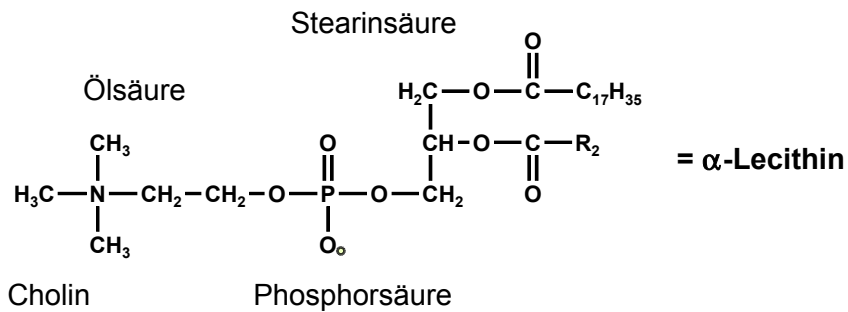
<http://de.wikipedia.org/wiki/Hydrierung> (Fetthärtung und Margarineherstellung)

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

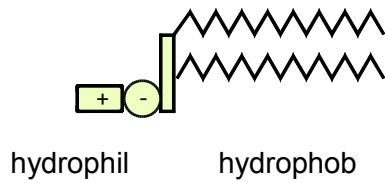
<sup>2</sup> Dissoziations-Enthalpie ( $\Delta H_0$ )  $H_2 \rightarrow 2H = 434 \text{ kJ/mol}$

**LK: Bau und Bedeutung von Lipiden**

Phospholipide (Phosphatide)  $\Rightarrow$  abgewandelte Triglyceride,  
z.B. Lecithine (am Aufbau des Nervengewebes beteiligt)



**schematisch:**



**Wichtige Kennzahlen der Fette**

**Jodzahl:** Menge Jod in g, die von 100 g Fett addiert werden.  
Maß für den Gehalt an Doppelbindungen.

**Jodzahl:** Die Jodzahl gibt an, wie viel g Iod von 100 g des untersuchten Fettes gebunden werden.

**Säurezahl:** Verbrauch an mg KOH für die Neutralisation der Fettsäuren in 1g Fett.  
Maß für den Gehalt an freien Fettsäuren.

Maß für die Konzentration freier Fettsäuren, das angibt, wie viel mg KOH zur Neutralisation von einem g Fett benötigt werden.

**Verseifungszahl:** Verbrauch an mg KOH für die quantitative Hydrolyse von 1g Fett.  
Maß für die durchschnittliche Kettenlänge der Carbonsäuren im Ester.

1) Bsp.: Die Jodzahl eines Fettes beträgt 33. Welche Stoffmenge an Glycerintriöleat würde dies entsprechen?

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

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

Jodzahl 33 → Verbrauch an Jod:  $m(I_2) = 33 \text{ g / pro 100 g Fett}$

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

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

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

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

1b) Welcher Stoffmenge (mol) an Triglycerid der Ölsäure entsprechen diese Jodzahlen?

	<b>Jodzahl</b>
Butter	33-43
Rapsöl	97-108
Sonnenblumenöl	125-136

**Lösung:**

$$M(\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_6) = 885,445 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{I}_2) = 253,8 \text{ g/mol}$$

$$\text{Jodzahl } 33 \rightarrow 0,13 \text{ mol I}_2$$

$$\rightarrow 0,13/3 \text{ mol Trioleat} = 0,043 \text{ mol}$$

$$\rightarrow 38,37 \text{ g Trioleat}$$

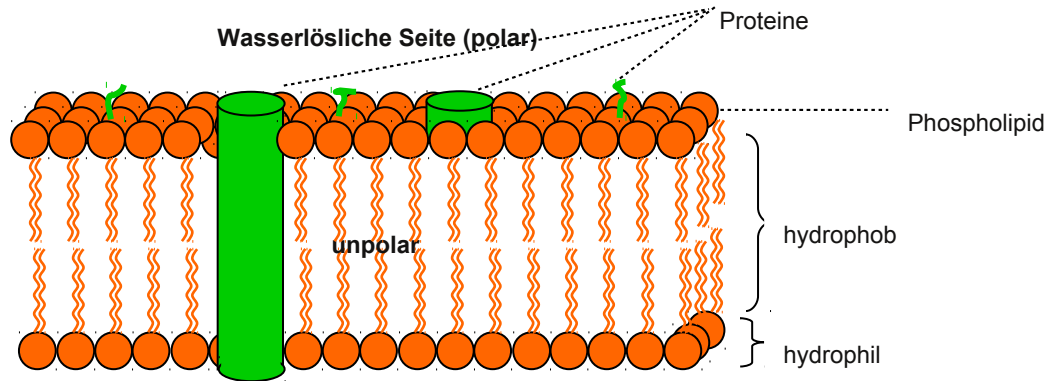
	<b>Jodzahl</b>		<b>Trioleat [mmol]</b>	<b>Trioleat [g]</b>
Butter	33-43		43-56	38-50
Rapsöl	97-108		127-142	113-165
Sonnenblumenöl	125-136		164-179	145-158



## Membranen bestehen aus einer Lipiddoppelschicht und enthalten Proteine

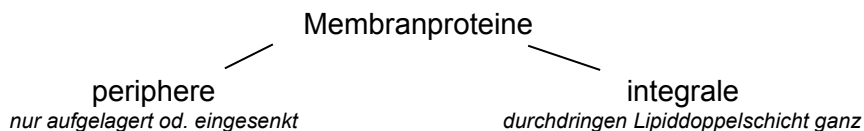
Dabei unterscheidet man zwei Arten von Proteinen (=Eiweißen):

- 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 Semipermeabilität

- eigentliche Stoffbarriere der Zelle
- Kompartimentierung: alle Zellorganelle 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 etwas Margarine und in ein drittes Stearinsäure eingefüllt. In jedes Reagenzglas gibt man anschließend einen Spatel  $\text{KHSO}_4$ . 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.  $\text{KHSO}_4$  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.