

Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

Lehravortrag II: Fette und Öle

50

Gliederung

1. Bedeutung und Vorkommen der Fette
2. Eigenschaften
 - 2.1. Löslichkeitsverhalten
 - 2.2. Estereigenschaft
 - 2.2.1. Baseninduzierte Hydrolyse
 - 2.2.2. Enzymatische Hydrolyse
3. Einteilung der Fettsäuren
 - 3.1. Eigenschaften u. Reaktionen aufgrund der $C=C$ -Doppelbindungen.
 - 3.1.1. Konsistenz
 - 3.1.2. Autoxidation
 - 3.1.3. Verharzung

Literaturverzeichnis:

- MORRISON, R.T.; BOYD, R.N. (1974)
Lehrbuch der organischen Chemie
Weinheim, Verlag Chemie
- BUKATSCH, F.; GLÖCKNER (1975)
Experimentelle Schulchemie. Org. Chemie II, Bd. 6/I, S. 23-34
Aulis Verlag, Köln
- CUNY, WEBER (1975)
Chemie. Welt der Stoffe
Schroedel Verlag
- HÄUSLER, K. (1976)
Natur und Technik. Chemie. Bd. 2, Org. Chemie; Lehrerhandbuch
R. Oldenbourg Verlag
- CHRISTEN, H.R. (1977)
Struktur Stoff Reaktionen ; Org. Chemie; Lehrerband Methodik und
Didaktik; Diesterweg Verlag
- KARLSON, P. (1977)
Kurzes Lehrbuch der Biochemie
Thieme Verlag
- Osteroth, D. (1973)
Natürliche Fette und Öle als Rohstoffe für die chemische Industrie
In: Umschau in Wissenschaft und Technik
- DEBINSKY, K. (1972)
Org. Chemie. Fette und Seifen.
In: Naturwissenschaften im Unterricht. Köln, Bd. 20, p. 163-164,
480-485
- GROSCH, W. (1970)
Der oxidative Fettverderb.
In: Chemie in unserer Zeit, S. 121

Lehramtsvortrag: Fette und Öle

Gliederung

- 1. Bedeutung und Vorkommen der Fette
- 2. Eigenschaften
 - 2.1. Löslichkeitsverhalten
 - 2.2. Estereigenschaft
- 3. Einteilung der Fettsäuren
 - 3.1. Eigenschaften u. Reaktionen aufgrund der >C=O< Doppelbindung.
 - 3.1.1. Konsistenz
 - 3.1.2. Autoxidation
 - 3.1.3. Verharzung

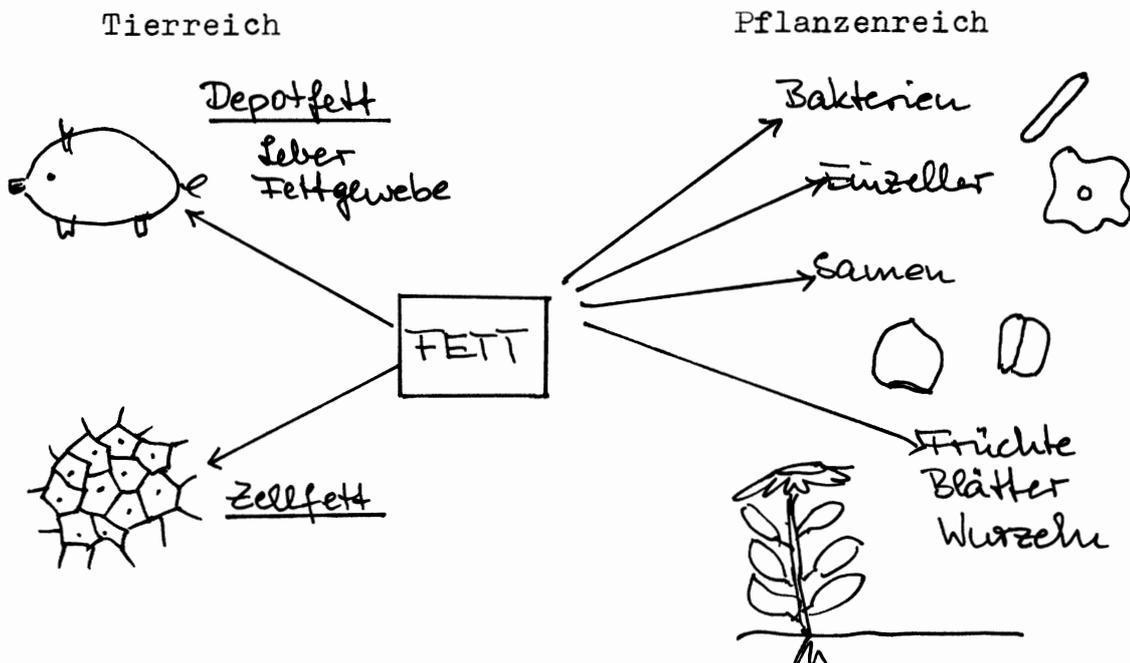
1. Bedeutung und Vorkommen

Zusammen mit den Kohlenhydraten und Eiweißstoffen spielen die Fette in der menschlichen Ernährung eine wichtige Rolle. Der menschl. Organismus ist in der Lage Fette in größeren Mengen zu speichern als Kohlenhydrate und Proteine. Das ist sehr angebracht, da die Fette am kalorienreichsten sind:

Kohlenhydrat.....17 kJ/g
Protein.....17kJ/g
Fett.....39 kJ/g

Fett kann so bei Nährstoffmangel wieder abgebaut werden. Die Speicherung des Fettes erfolgt bei Pflanzen und Tieren meist an best. Stellen.

Fettverteilung in der Natur:



Die Gewinnung des Fettes kann durch

- Ausschmelzen
- Auspressen
- Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln

erfolgen.

Hierbei stellt man fest, daß z.B. Talg oder Schmalz fest sind und daß Fett von Oliven oder Raps flüßig ist. Man spricht daher von festen Fetten und flüssigen Ölen. Jedoch ist diese Einteilung unbefriedigend, da die Konsistenz abhängig ist von der Temperatur.

2. Eigenschaften der Fette

2.1. Löslichkeitsverhalten

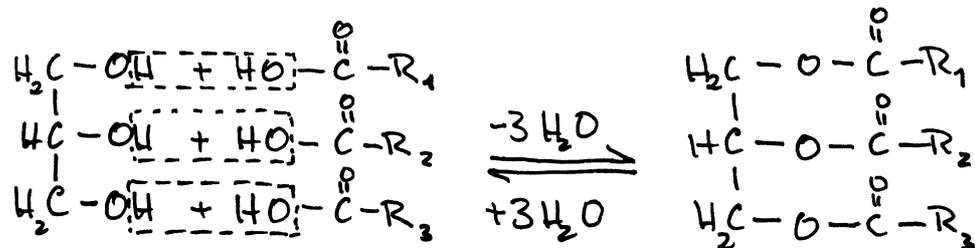
Im ersten Versuch soll gezeigt werden, welches Lösungsmittel am besten zur Extraktion geeignet ist.

Versuch: In große Reagenzgläser gibt man ca. 30ml Wasser, Ethanol, Petrolether und Tetrachlorkohlenstoff. Hierzu gießt man die gleiche Menge eines Speiseöls, daß mit Sudan III angefärbt ist.

Im polaren Lösungsmittel Wasser ist Öl nicht löslich. Es sammelt sich an der Oberfläche. In dem weniger polaren Ethanol kommt es zu einer feinen Verteilung der beiden Flüssigkeiten. Diese Emulsion ist aber instabil und entmischt sich wieder. Im unpolaren Petrolether und CCl_4 geht das Öl in Lösung.

Das Löslichkeitsverhalten des Fettes wird durch Betrachtung der Molekülstruktur verständlicher:

Die natürlichen Fette sind Ester des dreiwertigen Alkohols Glycerin (Propantriol) mit drei Molekülen Fettsäuren. Innerhalb eines Fettmoleküls sind die FS meist verschieden. Den Ester bezeichnet man als Triglycerid. Dieser Estercharakter zusammen mit den langkettigen Säureresten bedingt einerseits die Wasserunlöslichkeit und andererseits die Löslichkeit in unpolaren Solventien.



Glycerin + Fettsäuren

Nachweis des Glycerins: Hierzu gibt man zu der verd. Verseifungslsg. verd. CuSO_4 -Lsg.. Die OH-Gruppen des Glycerins bilden mit dem Kupfer einen Chelatkomplex mit der charakteristischen Farbe (blau). Zum Schluß des Abschnittes "Estereigenschaft" möchte ich in einem Versuch die enzymat. Fettsäurespaltung zeigen, da sie im lebenden Organismus schließlich eine wichtige Rolle spielt.

Versuch: In zwei Bechergläsern wird eine wäßrige Lsg. von Vollmilch (50 ml Milch auf 200 ml) auf einen pH von 9 eingestellt. Als Indikator wird Phenolphthalein hinzugefügt. In das eine Becherglas gibt man 50 ml Pankreatinlsg. um in das andere 50 ml Wasser. Es ist darauf zu achten, daß die Pankreatinlsg. neutral ist.

Das im Pankreatin enthaltene fettsäurespaltende Enzym setzt aus der fetthaltigen Milch die FS frei. Diese neutralisieren die vorher zugefügten OH^- -Ionen und der pH-Wert sinkt. Man beobachtet einen Farbumschlag des Indikators.

3. Einteilung der Fettsäuren

Bei den natürlichen Fetten sind in der Regel verschiedene FS mit dem Alkohol verestert. Man unterscheidet die FS nach dem Vorhandensein bzw. Fehlen von Doppelbindungen.

1) Gesättigte Fettsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$

Buttersäure $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$; Stearinsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$
 Laurinsäure $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$; Palmitinsäure $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$

2) Ungesättigte Fettsäuren

a) Ölsäurereihe



b) Linolsäurereihe



c) Linolensäurereihe



3) Ungesättigte Oxisäuren



4) Cyclische Fettsäuren



Die Säurezusammensetzung der Fette ist auch für den Menschen von Bedeutung. So haben z.B. Linol- und Arachidonsäure Vitamincharakter und müssen, da sie vom Körper nicht selbst synthetisiert werden können, dem Körper mit der Nahrung zugeführt werden. Diese FS bezeichnet man als essentiell. Fehlt die ständige Zufuhr dieser FS, kommt es zu Mangelkrankheiten. Die Säurezusammensetzung der Öle verschiedener Ölpflanzen ist ein wichtiges Kriterium für die Auswahl zur Verwertbarkeit.

Säurezusammensetzung einiger gängiger Fette

Kokosfett

45-51%	Laurinsäure	(-)
16-20%	Myristinsäure	
5-11%	Caprinsäure	
6-10%	Caprylsäure	
2-10%	Ölsäure	(1)
4- 8%	Palmitinsäure	(-)
1- 5%	Stearinsäure	(-)

Olivenöl

70-80%	Ölsäure	(1)
4-12%	Linolsäure	(2)
0- 1%	Myristinsäure	
7-15%	Palmitinsäure	(-)
1- 4%	Stearinsäure	(-)

Sonnenblumenöl

52-58%	Linolsäure	(2)
34-42%	Ölsäure	(1)
2- 3%	Stearinsäure	(-)
4%	Palmitinsäure	(-)

Leinöl

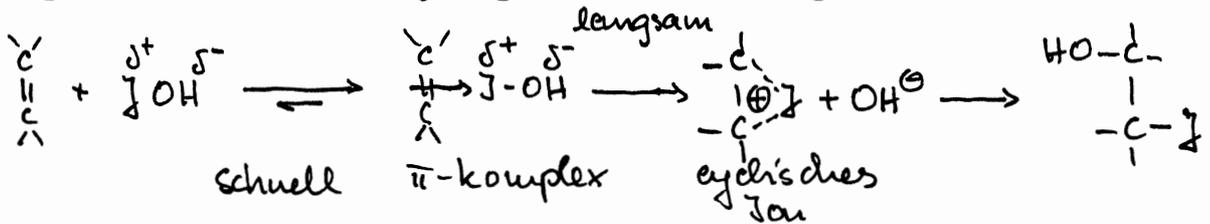
43-50%	Linolensäure	(3)
23-39%	Linolsäure	(2)
6-18%	Ölsäure	(1)
8-10%	Palmitin- und Stearinsäure	(-)

In Klammern ist die Anzahl der Doppelbindungen angegeben.

3.1. Eigenschaften u. Reaktionen aufgrund der C=C-Doppelbind.

Eine wichtige Eigenschaft von Verbindungen mit C=C-Doppelbindungen ist die Addition von Halogenen. Aus der verbrauchten Menge des Halogens läßt sich genau berechnen wie hoch der Anteil an ungesätt. FS in einem Öl ist. Hierfür hat man die Jodzahl eingeführt. Sie gibt an wieviel Gramm Jod von 100 g Fett durch Anlagerung an die ~~Doppel~~ Doppelbind. gebunden werden können. Bei der Bestimmung der Jodzahl läßt man prinzipiell einen Überschuß an Jod einwirken und titriert das nicht verbrauchte Jod zurück. Im nächsten Versuch soll die Jodzahl von Kokosfett bestimmt werden.

Versuch: 0,2 g Fett werden in etwas Ethanol gelöst. Hierzu gibt man 20 ml einer 0,2 N Jodlsg. und 200 ml Wasser. Sodann läßt man das Ganze 2-3 Min. einwirken. Die Rücktitration erfolgt mit 0,1 N Thio-sulfat-Lsg.. Als Indikator gibt man etwas Stärkelsg. hinzu. Durch die ZÜgabe von Wasser disproportioniert das Jod zu Jodwasser-stoffsäure und Unterjodiger Säure. Das Gleichgewicht dieser Reaktion liegt zwar weit auf der linken Seite, doch aufgrund ihres Dipolcharak- ters lagert sich die Unterjodige Säure bevorzugt an.



Über einen elektrophilen Angriff der Unterjodigen Säure an der Doppelbind. kommt es zur Ausbildung eines π-Komplexes und Bildung eines cyclischen Ions. Durch den nucleophilen Angriff des OH[⊖]-Ions von der Rückseite her wird die Addition an die Doppelbind. abgeschlossen. Die Rücktitration erfolgt nach der Gleichung:



Bei der Berechnung der Jodzahl geht in die Gleichung das Atomgewicht von Jod mit ein, der Verbrauch an S₂O₃²⁻ im Blind- und Hauptversuch h und die Fetteinwaage.

$$JZ = \frac{1,269 (a-b)}{E}$$

a: Verbrauch an S₂O₃²⁻ im Blindversuch

b: " " " " Hauptversuch

E: Fetteinwaage

Blindprobe: 34,4 ml S₂O₃²⁻

Oliveöl : 21,6 ml S₂O₃²⁻ ; Jodzahl: um 80

Kokosfett : 32,2 ml S₂O₃²⁻ ; " : um 13 (10)

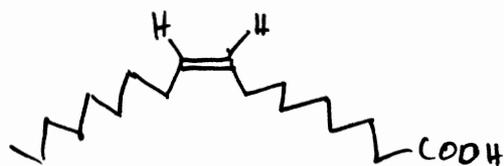
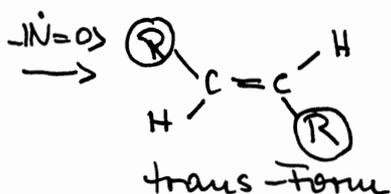
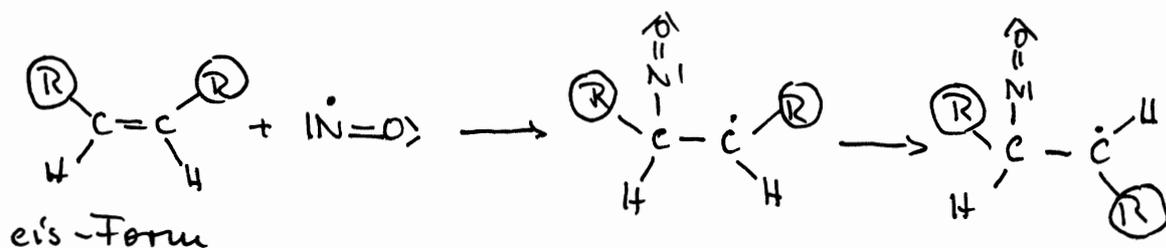
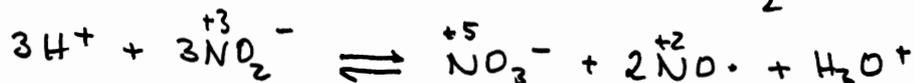
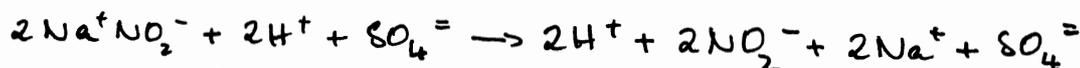
Die Bestimmung der Jodzahl zeigt uns somit, daß Oliveöl mehr ungesätt. FS enthält als Kokosfett.

3.1.1. Konsistenz

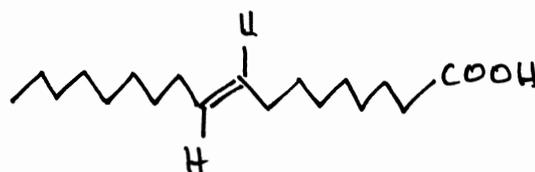
Natürliche Fette zeigen bei gleicher Außentemperatur unterschiedliche Konsistenz. Dies hat seine Ursache im Vorhandensein bzw. Fehlen von ungesätt. FS. Die festen Fette enthalten zum größten Teil gesätt. FS. Durch die hohe Wirksamkeit der zwischenmolekularen Kräfte liegt ihr Schmelzpunkt höher. Die flüssigen Fette enthalten vorwiegend ungesätt. FS und zwar in cis-Stellung. Das einzelne FS-Molekül ist leicht gewinkelt. Hierdurch kommt es zu einer Auflockerung des Kristallgefüges. Die zwischenmolekularen Kräfte sind weniger wirksam und es kommt zu einem niedrigeren Schmelzpunkt. Bei Umlagerung von der cis- in die trans-Konfiguration erhält man die gestreckten Moleküle und die festere Konsistenz.

Versuch: Zu 16 ml Ölsäure gibt man 32 ml ges. NaNO_2 -Lsg. und etwas verd. H_2SO_4 .

Die freiwerdende salpetrige Säure disproportioniert und es entstehen NO-Radikale. Unter dem Einfluß der Radikale wird an der >C=C< -Doppelbindung die π -Bindung gespalten. dadurch wird eine Drehung um die σ -Bindung möglich. Unter Abspaltung des Stickoxids erhält man die trans-Form der Ölsäure, die höher schmelzende Elaidinsäure.



cis-Form



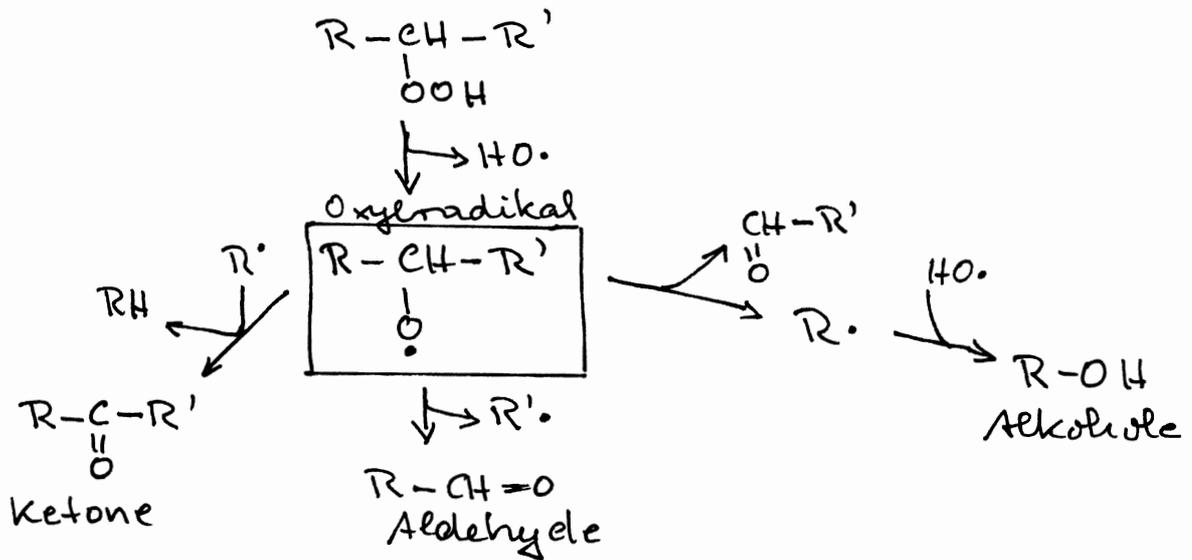
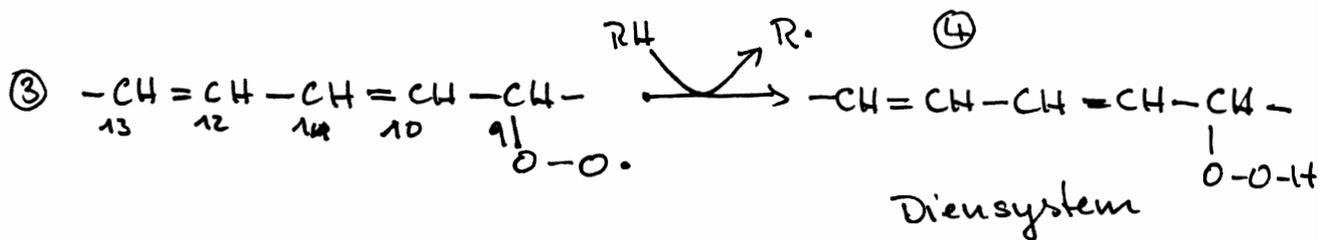
3.1.2. Autoxidation

Die Doppelbind. der ungesätt. FS sind auch für das Ranzigwerden eines Fettes verantwortlich. Mit dem Begriff des Ranzigwerdens beschreibt man Abbauprozesse, die durch Luftsauerstoff hergerufen werden. Man bezeichnet solche Prozesse als Autoxidation. Die unges. FS bilden in Gegenwart von Luftsauerstoff und katalytischen Prooxidantien (z.B. geringe Mengen Chlorophyll- oder Hämverbindungen) Peroxide. Ein Molekül Chlorophyll, z.B. wird durch Licht angeregt und überträgt seine Anregungsenergie auf molekularen Sauerstoff. Der angeregte diamagnetische Sauerstoff reagiert mit C-H-Bindungen besonderer Reaktivität, also mit C-H-Bindungen in Nachbarstellung zu einer Doppelbindung. Es entstehen Peroxide. Diese spalten in der Hitze H_2O_2 ab, welches aus einer KJ-Lsg. Jod freisetzt. Das entstehende Jod kann durch die charakteristische Jod-Stärke-Reaktion nachgewiesen werden.

Versuch: Zu ranzigem Öl gibt man etwas verd. Essigsäure und erwärmt über dem Bunsenbrenner. Dann gibt man 10% KJ-Lsg. hinzu. Es zeigt sich die tiefblaue Farbe.

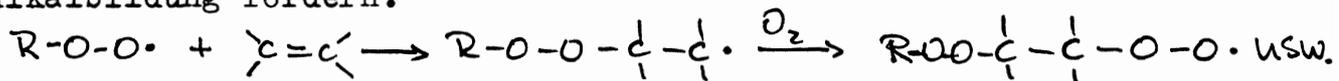
Die Peroxide sind beim Vorgang des Ranzigerdens jedoch nur Zwischenprodukte. Sie können in zahlreiche Radikale zerfallen. Diese Radikale starten gemäß einer allgem. Radikalketten-Reaktion das Kettenwachstum, indem sie aus anderen FS-Molekülen Wasserstoffatome abspalten. Es entstehen neue Radikale, die erneut mit Luftsauerstoff reagieren. Der Vorgang des Ranzigwerdens sei noch einmal am Beispiel der α -Linolsäure erklärt.

Hierbei läuft die Radikalbildung besonders leicht, denn das zurückbleibende Kohlenstoff-Radikal stabilisiert sich durch Delokalisation des ungepaarten Elektrons mit dem π -Elektronensystem der Kohlenstoffkette. In diesem Fall, bei einem Angriff am C_{11} -Atom, eine Delokalisation über 5 C-Atome. Schließlich entstehen Peroxide mit vorwiegend konjugierten Diensystemen. Die Entstandenen Peroxide zerfallen in Oxyradikale. Diese werden unter Abspaltung von Alkylradikalen noch weiter fragmentiert und es entstehen unterschiedliche leicht flüchtige Sekundärstoffe, wie z.B. Ketone, Aldehyde und Alkohole. Für den ranzigen Geschmack sind hauptsächlich die Aldehyde verantwortlich, da sie noch in sehr großen Verdünnungen wahrnehmbar sind.



3.1.3. Verharzung

Eine weitere Folge der Autoxidation ist die Verharzung von Fetten. Man spricht auch von einem trocknenden Öl. Hierbei erfolgt kein Kettenabbau der Fette, sondern eine Kettenverlängerung. Bei solch einer oxydierenden Polymerisierung entstehen auch Peroxide als Zwischenprodukte. Diese zerfallen in Radikale, die an C=C-Doppelbind. angreifen. Besonders in der Lackindustrie unterstützt man dieses Phänomen durch Zusatz von Schwermetallverbindungen, welche die Radikalbildung fördern.



Nach dem Verhalten an der Luft unterscheidet man trocknende oder nicht trocknende Öle.

Monika Leppert