

4.1. Fragen zu Fetten

Stereoisomerie und physikalische Eigenschaften(6)

Propantriol wird mit Butansäure und einem Schuß konz. Schwefelsäure erwärmt.

- Geben Sie die Strukturformeln und gegebenenfalls die R/S-Konfiguration von **fünf** möglichen Produkten an. (5)
- Welche der Produkte wären als Tenside zu gebrauchen? (1)

Lösung

- R/S-1-Butansäure-Glycerinester, 2-Butansäure-Glycerinester, R/S-1,2-Dibutansäure-Glycerinester, 1,3-Dibutansäure-Glycerinester, 1,2,3-Tributansäure-Glycerinester (6 Möglichkeiten) (5)
- Die Monoester haben zwei OH-Gruppen und einen größeren unpolaren Rest und können daher als Tensid wirken. (1)

Struktur

Gib die Strukturformel für den Tri-Buttersäure-Glycerinester an. (3)

Struktur und Nachweis

- Gib die vereinfachte Strukturformel einer gesättigten Fettsäure an (1)
- Gib die vereinfachte Strukturformel einer ungesättigten Fettsäure an (2)
- Durch welchen Versuch lassen sich ungesättigte Fettsäuren von gesättigten Fettsäuren unterscheiden? (2)

Struktur und Nachweis

- Gib die Strukturformeln von Stearinsäure und Ölsäure an.
- Welche der beiden Säuren hat den höheren Schmelzpunkt?
- Durch welche Reaktion lassen sich die beiden Säuren chemisch unterscheiden? Gib die entsprechende Reaktionsgleichung an.

Hydrolyse und Neutralisation

- Formuliere die Reaktionsgleichung für die Hydrolyse von Tripalmitinsäure-Glycerin-Ester.
- Die dabei entstehende Palmitinsäure wird durch Natronlauge neutralisiert. Gib die entsprechende Reaktionsgleichung an.

Physikalische Eigenschaften von Fetten (5)

Gegeben ist der Fettsäuregehalt (in %) von Sonnenblumenöl und Rindertalg:

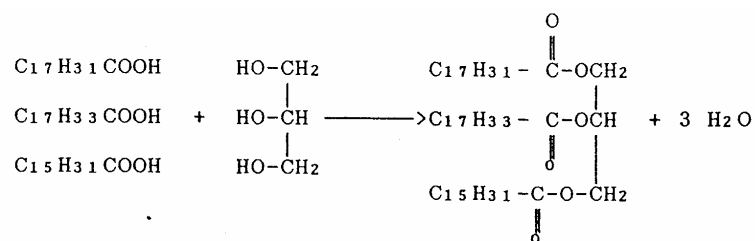
FETTSÄURE	SONNENBLUMENÖL (%)	RINDERTALG (%)
Palmitinsäure	5	30
Stearinsäure	5	25
Ölsäure	25	40
Linolsäure	65	5

- Mache begründete Aussagen zu Konsistenz bzw. Aggregatzustand beider Fette und erkläre, warum Fette keinen festen Schmelzpunkt, sondern einen größeren Schmelzbereich haben. (3)
- Erstelle die Reaktionsgleichung zur Bildung eines Triglycerids, welches Palmitin-, Ö1- und Linolsäure enthält. (2)

Lösung

- Sonnenblumenöl: hohe Anteile an ungesättigten, in cis-Stellung vorliegenden Fettsäuren bewirken flüssige Konsistenz.
Rindertalg: hohe Anteile an langkettigen gesättigten (festen) Fettsäuren bewirken feste Konsistenz. Fette sind Gemische aus verschiedenen Triglyceriden. Jedes Triglycerid hat dabei seinen eigenen charakteristischen Schmelzpunkt. Beim Erwärmen beginnen sie daher unterschiedlich schnell zu schmelzen.

b)



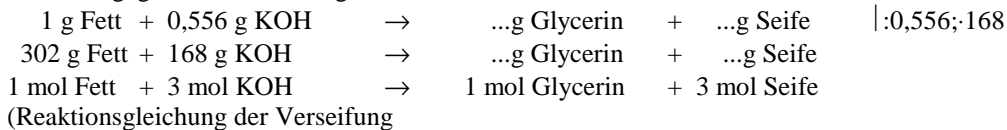
Verseifungszahl und physikalische Eigenschaften

Fette enthalten als Hauptbestandteil Triglyceride, deren Fettsäurekomponenten die Eigenschaften der Fette wesentlich bestimmen.

- Ein Triglycerid, aufgebaut aus drei **gleichen gesättigten** Fettsäuren, ist gekennzeichnet durch die Verseifungszahl 556. Bestimme die Strukturformel des Triglycerids. (6)
- Bei der Verdauung eines Fettes muß dieses zunächst emulgiert und anschließend hydrolysiert werden. Die Fettsäuren und das Glycerin werden dann in ebenfalls emulgierter oder sogar gelöster Form weitertransportiert und können im Darm aufgenommen werden. Erkläre Sie die unterschiedliche Verdaulichkeit von TriButtersäureglycerid, Tristearinsäureglycerid und Tri-Ölsäureglycerid. anhand ihrer **physikalischen** Eigenschaften. (4)

Lösung

- a) Ansatz: die angegebene KOH-Menge



Das Fett hat also eine Molmasse von 302 g/mol. Davon entfallen auf den Glycerinrest und auf drei Esterbindungen:

$$6 \text{ mol C-Atome} = 72 \text{ g}$$

$$6 \text{ mol O-Atome} = 96 \text{ g}$$

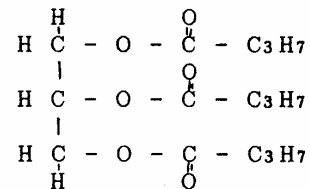
$$5 \text{ mol H-Atome} = 5 \text{ g,}$$

$$\text{also zusammen } 173 \text{ g}$$

$$\text{Es verbleiben für 3 Fettsäurereste: } 302 \text{ g} - 173 \text{ g} = 129 \text{ g,}$$

$$\text{also für jeden einzelnen Fettsäurerest } 129 \text{ g} : 3 = 43 \text{ g}$$

Der Rest muß die Gestalt C_nH_{2n+1} haben $\Rightarrow R = -C_3H_7$.



- Tri-Buttersäureglycerid: infolge sehr kurze Ketten ist das Fett bei Körpertemperatur flüssig, daher leicht emulgierbar, die Fettsäuren sind wasserlöslich \Rightarrow leicht verdaulich.
Tri-Ölsäureglycerid, infolge ungesättigter Fettsäuren ist das Fett bei Körpertemperatur flüssig, daher relativ leicht emulgierbar \Rightarrow relativ leicht verdaulich.
Tri Stearinsäureglycerid, infolge langer gesättigter Fettsäuren ist das Fett bei Körpertemperatur fest, daher schwer emulgierbar \Rightarrow schwer verdaulich.

Verseifungszahl, Iodzahl, Säurezahl und Autoxidation (15)

Zwei für den diätetischen Einsatz hergestellte Spezialfette bestehen aus folgenden Triglyceriden:

Fett A: Dioctansäure-decansäure-glycerintriester

Fett B: Dilinolsäure-ölsäure-glycerintriester

- Berechne die Verseifungszahl des Fettes A und schätze ab, in welchem Bereich die Verseifungszahl von Fett B liegt. (3)
- Fette gehören zu den leicht verderblichen Lebensmitteln. Vergleiche die Fette A und B hinsichtlich ihrer Anfälligkeit gegenüber Autoxidation. (1)
- Zeige, welche Fettkennzahlen sich durch Autoxidation ändern. (3)
- Nenne und begründe drei Maßnahmen, durch die der autoxidative Verderb von Speisefetten verlangsamt werden kann. (4)
- 1 g Fett B wurde in 100 ml Ethanol gelöst, mit zwei Tropfen Phenolphthalein versetzt und mit 0,1-molarer Kalilauge bis zum Umschlag nach Rosa titriert. Dabei wurden 6 ml Kalilauge verbraucht. Berechne die Säurezahl des Fettes B. (3)
- Welche Schlüsse lassen sich aus der Säurezahl ziehen? (1)

Lösung

- Molmasse des Triglycerids = 498g/mol, pro mol Triglycerid werden 3mol KOH (= 168g) zur Verseifung und Neutralisation benötigt, pro g Triglycerid werden 0,337g KOH = 337mg KOH benötigt => VZ des Fettes A = 337. VZ von Fett B ist deutlich geringer, da die Kettenlänge der Fettsäuren größer ist.
- Fett B ist aufgrund der Doppelbindungen viel stärker anfällig für Autoxidation.
- Es ändern sich
 - die Verseifungszahl, sie wird größer, da durch Kettenabbruch bei Autoxidation auch Säuren entstehen,
 - die Iodzahl sinkt, da durch Polymerisierung und Kettenabbruch Doppelbindungen verschwinden.
- z.B.
 - Ausschluß von Sauerstoff, so dass keine Peroxidradikale entstehen können.
 - Dunkellagerung; durch den Ausschluß vor allem von UV-Licht wird die Radikalbildung gehemmt.
 - Kühlagerung; Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit bei tiefen Temperaturen (RGT-Regel).
 - Zusatz von Antioxidantien, z.B. Tocopherolen Antioxidantien sind in der Lage, Radikale abzufangen, wodurch die Kettenreaktion abgebrochen wird.
- 6 ml 0,1 m KOH = 0,6 mmol KOH = 33,6 mg KOH => SZ des Fettes B = 33,6
- Die hohe SZ lässt auf deutliche Geschmacksbeeinträchtigung durch freie Fettsäuren schließen.

Verseifungszahl, Iodzahl und Säurezahl und Fettverderb (15)

Im Schülerpraktikum wurde die Verseifungszahl von Rindertalg bestimmt.

- Beschreibe kurz die einzelnen Versuchsschritte bei der Bestimmung der Verseifungszahl. (3)
- Berechne die Verseifungszahl von Rindertalg mit Hilfe der folgenden Werte. (3):
Rindertalg: 1,5 g
Kalilauge: 25,0 ml (c = 0,5mol/l)
Salzsäure: 14,5 ml (c = 0,5mol/l)
- Erkläre und begründe, wie sich Verseifungszahl, Iodzahl und Säurezahl des Rindertalgs nach 10 Tagen unsachgemäßer Lagerung ändern. (6)
- Nenne und begründe drei Maßnahmen, mit denen sich der Fettverderb verlangsamen läßt. (3)

Lösung

- Eine definierte Fettmenge wird mit einem Überschuss an Lauge (Volumen und Konzentration bekannt) versetzt und längere Zeit unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die nicht verbrauchte Lauge mit Salzsäure bekannter Konzentration titriert.
- Molare Masse von KOH: 56,1 g/mol
1 ml Kalilauge enthält 0,5 mmol = 28,05 mg KOH dies entspricht: 10,5ml • 28,05 mg/ml = 294,5mg KOH.
Da 1,5g Fett verseift wurden, ist VZ = 294,5:1,5 = 196
- VZ bleibt gleich, da KOH-Verbrauch durch Neutralisation der freien Fettsäuren gleich groß wie KOH-Verbrauch zur Hydrolyse einer Esterbindung.
IZ sinkt, da ein Teil der C=C - Doppelbindungen durch Sauerstoff oxidiert wurde. Entstehen dabei Säuren, so steigt die VZ.
SZ steigt, da z.B. durch bakterielle Tätigkeit der Anteil an freien Fettsäurenangestiegen ist.
- Lagruung unter Ausschluß von Licht (Radikalbildung) und Sauerstoff bei geringen Temperaturen (Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeiten aller zersetzender Prozesse) sowie Zugabe von Radikalfängern wie z.B. Vitamin A oder E.

Aufgabe (6)

Bei der gaschromatographischen Analyse eines Fettes geht man wie folgt vor:

- Erhitzen des Fettes mit Methanol und wenig konz. Schwefelsäure
 - Zugabe von Wasser und Petroleumbenzin nach Reaktionsende und Abtrennen der Wasserphase von der organischen Phase
 - Abdampfen des Petroleumbenzins aus der organischen Phase
 - Einspritzen des flüssigen Rückstandes aus III in den auf ca. 300°C aufgeheizten Gaschromatographen
- Formuliere und begründe die unter I genannte Reaktion am Beispiel des Triölsäureglycerintriesters. (4)
 - Erkläre die Schritte II und III. (2)

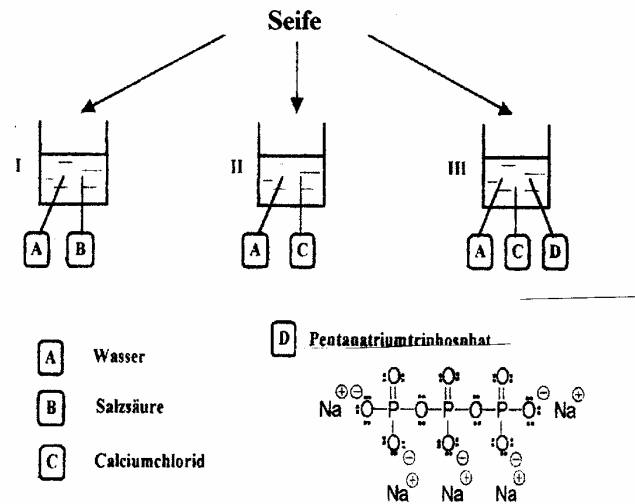
Lösung

- Triglycerid + 3 Methanol → Propantriol + 3 Fettsäure-methanol-ester. Fette besitzen keinen Siedepunkt und zersetzen sich beim Versuch des Verdampfens. Die Fettsäuren werden deshalb in die entsprechenden Methylester überführt, welche flüchtiger sind.
- Schritt II: Mit der Wasserphase werden wasserlösliche Stoffe, Glycerin und Schwefelsäure abgetrennt. Schritt III: Die organische Phase enthält die zu untersuchenden Fettsäureester, das Lösungsmittel stört die Analyse und muß deshalb entfernt werden. Das Aufheizen ist nötig, da die Fettsäureester verdampft werden müssen; hohe Temperatur, da Anteil an langkettigen Fettsäuren.

Seifen und Tenside 4 (5)

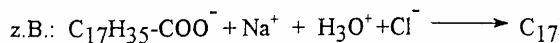
Die nebenstehende Abbildung stellt ein Versuchsprogramm zur Untersuchung der Waschwirkung von Seife dar. In den Gefäßen I bis III befinden sich die angegebenen Substanzen, zu denen jeweils die gleiche Menge an Seife gegeben wird.

- Beurteile die Waschwirkung der Seife in den Gefäßen I und II und gib dazu je eine Reaktionsgleichung an. (4)
- Nach dem Schütteln der Versuchsansätze zeigt sich nur in Gefäß III ein beständiger Schaum. Begründe diese Beobachtung. (1)

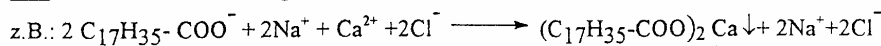


Lösung

in I: keine Waschwirkung, da Fettsäure gebildet wird.



in II: keine Waschwirkung, da Kalkseife ausfällt



in III: da das Triphosphat im Austausch mit den Natriumionen die Calciumionen bindet, ist durch die freien Seifenanionen eine Micellenbildung möglich.

Seifen, Tenside und Wasserhärte (12)

- Noch zu Anfang des 20. Jahrhunderts wurde in einigen Haushalten Seife für den Eigenbedarf hergestellt. Ein Rezept von 1918 lautet: „Fünf Pfund ungesalzenes Fett werden mit einem Pfund Natriumcarbonat in acht Litern Wasser drei bis vier Stunden gekocht. Die Masse sieht dann geleeartig aus und wird nach dem Abkühlen in handliche Stücke geschnitten.“
- Ein technisches Verfahren zur Seifenherstellung heute wird wie folgt beschrieben: „Fett reagiert mit Wasserdampf. Nach dieser Reaktion wird ein Reaktionsprodukt abgetrennt. Das andere Reaktionsprodukt reagiert mit Natronlauge weiter.“
 - Erkläre die chemischen Abläufe bei Methode A) und erstelle für Methode B) die entsprechenden Reaktionsgleichungen. (4)
 - Begründe mit Hilfe einer Reaktionsgleichung, wie sich der pH-Wert von destilliertem Wasser bei Zugabe von Seife ändert. (2)
 - Gib die Strukturformel eines beliebigen pH-neutralen Tensides an und erläutere mögliche Vorteile im Vergleich zu herkömmlichen Seifen. (2)
 - Beschreibe die Herstellung des Tensides aus c) mit einer Reaktionsgleichung. (2)
 - Gib die temporäre und die permanente Härte eines Mineralwassers an, das 289 mg Ca^{2+} und 364 mg HCO_3^- pro Liter enthält. 1 °d = 0,18 mmol/l Ca^{2+} . (2)

Lösung

- A): Nachdem aus Natriumcarbonat mit Wasser u.a. Natronlauge gebildet wurde, spaltet diese das Triglycerid in die Natriumsalze der Fettsäuren und Glycerin.
B): Triglycerid + 3 H_2O → 3 Alkansäuren + Propantriol. Propantriol wird abgetrennt und die Alkansäuren werden neutralisiert: 3 Alkansäuren + 3 NaOH → 3 Natriumalkanoat + 3 H_2O
- Der pH-Wert steigt, da Seifen als Salze schwacher Säuren und starker Basen in Wasser als Basen reagieren und von Wassermolekülen Protonen aufnehmen: $\text{R-COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R-COOH} + \text{OH}^-$.
- Strukturformel z.B. eines Polyglykolethers.
- Reaktionsgleichung für die Kondensation aus Alkoholen (oder Ethylenoxid)
- Permanente Härte = Gehalt an Ca^{2+} = 4,71 mmol/l = 26,15 °d
Temporäre Härte = Gehalt an HCO_3^- – Gehalt an Ca^{2+} = 5,96 – 4,71 mmol/l = 1,25 mmol/l = 6,94 °d