Zeitschrift

für

Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 6.

15. März 1913.

Band 25.

Beiträge zur Kenntnis der Glyceride der Fette und Öle.

IV. Über gemischte Glyceride der Palmitin- und Stearinsäure aus Schweinefett.

Von

A. Bömer in Münster i. W.

Bis zum Anfange dieses Jahrhunderts hat man bekanntlich allgemein angenommen, daß das Schweinefett ähnlich wie Rinds- und Hammeltalg aus den einfachen Triglyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure (und Leinölsäure) bestehe. Im Jahre 1903 wollten dann A. Partheil und F. Ferié¹⁾ auf Grund ihrer Lithiummethode plötzlich die Entdeckung gemacht haben, daß in einem von ihnen untersuchten amerikanischen Schweinefette neben den obigen Fettsäuren auch 14,03 bezw. 14,68% Myristinsäure und 13,08 bezw. 10,27% Laurinsäure vorhanden waren. K. Farnsteiner²⁾ hat aber schon in dem darauffolgenden Jahre nachgewiesen, daß die Lithiummethode unbrauchbar ist und die Angaben von Partheil und Ferié nicht nur unrichtig, sondern bei der Verseifungszahl des Schweinefettes von rund 195 überhaupt unmöglich sind.

Im Jahre 1904 veröffentlichten H. Kreis und A. Hafner³⁾ ihre Arbeiten über gemischte Fettsäureglyceride aus Schweinefett, Rinds- und Hammeltalg.

Kreis und Hafner gingen bei ihren Untersuchungen in der Weise vor, daß sie 2,4 kg Schweinefett, das sie selbst im Laboratorium aus Nierenfettgewebe ausgeschmolzen hatten, zunächst neunmal aus Äther umkrystallisierten; sie erhielten so 48 g eines Körpers, der konstant bei 50,5° bezw. 65,2° schmolz und die Jodzahl 0,15 zeigte, also noch ungesättigte Glyceride enthielt. Um diese zu entfernen, lösten sie den Körper in Chloroform, versetzten die Lösung mit einem Überschuß von Hübl'scher Jodlösung, ließen über Nacht stehen, entfernten dann den Jodüberschuß durch Natriumthiosulfatlösung, trennten die Chloroformlösung von der wässrigen Flüssigkeit, destillierten das Chloroform ab und krystallisierten den Rückstand wiederholt aus Äther um. Nach viermaligem Umkrystallisieren waren die erhaltenen Glyceridkrystalle frei von halogenhaltigen Glyceriden; sie zeigten die Schmelzpunkte 51,8° bezw. 66,0°. Die Elementaranalysen und Verseifungszahlen stimmten auf ein Glycerid von der Formel $C_8H_5(C_{17}H_{33}O_2)(C_{18}H_{35}O_2)_2$. Sie untersuchten dann noch die Fettsäuren dieses Glycerides und gewannen daraus zunächst Stearinsäure in reiner Form und ferner aus der Mutterlauge von dieser durch Fällen mit Magnesiumacetat nach W. Heintz und öfteres Umkry-

¹⁾ Arch. d. Pharmacie 1903, **241**, 565.

²⁾ Diese Zeitschrift 1904, **8**, 129.

³⁾ Diese Zeitschrift 1904, **7**, 641; ferner A. Hafner, Über natürlich vorkommende und synthetisch dargestellte gemischte Fettsäureglyceride. Inaugural-Dissertation Basel 1904.

stallisieren eine konstant bei 55,5° schmelzende Säure, deren Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung durch Titration mit $\frac{1}{10}$ N.-Lauge genau für eine Heptadekylsäure stimmten. Sie stellten dann noch die Magnesium-, Blei- und Silbersalze dieser Säure dar, deren Analyse ebenfalls die Säure als Heptadekylsäure und demnach das Glycerid selbst als Heptadekyldistearin erscheinen ließ. Mit Hilfe der Synthese stellten sie ferner aus der aus dem Schweinefett gewonnenen Heptadekylsäure und α -Distearin nach dem Verfahren von Guth¹⁾ synthetisch ein β -Heptadekyldistearin dar, das auch, aus Schmelzfluß erstarrt, bei 51,8° bzw. 66° und, aus Lösung krystallisiert, ebenfalls bei 66° schmolz; es stimmte in seinen Eigenschaften völlig überein mit dem aus dem Schweinefett dargestellten gemischten Glyceride.

H. Kreis und A. Hafner kommen so auf Grund ihrer Untersuchungsergebnisse zu dem Schlusse, daß das aus Schweinefett isolierte Glycerid vom Schmelzpunkte 51,8° bzw. 66,0° ein Heptadekyldistearin von der Formel $C_3H_5(C_{17}H_{33}O_2)(C_{18}H_{35}O_2)_2$ ist. Sie schließen aus diesen ihren Versuchen und den in ähnlicher Weise bei Rinds- und Hammeltalg erhaltenen Ergebnissen, daß die Verschiedenheit der Krystallformen, welche man erhält, wenn man Rinds- und Hammeltalg einerseits und Schweinefett andererseits aus Äther krystallisieren läßt — die Unterschiede sind in ihrer Arbeit durch gute Abbildungen erläutert — also nicht, wie Hehner und Mitchell²⁾ annehmen, durch bloße quantitative Unterschiede im Stearin- bzw. Ölingehalt bedingt sind, sondern offenbar darauf beruhen, daß im Schweinefett eine bisher nicht bekannte Fettsäure — nämlich die Heptadekylsäure — vorhanden ist, welche im Rinds- und Hammeltalg nicht vorkommt.

D. Holde³⁾ hat seiner Zeit zwei ihm von H. Kreis überlassene Proben der aus Schweinefett dargestellten Heptadekylsäure mit den Schmelzpunkten 55,5—56,6° bzw. 55,5—56,8° nach dem Verfahren von W. Heintz durch fraktionierte Fällung mit Magnesiumacetat aufgeteilt und dabei folgende Ergebnisse erhalten:

	Fällungen mit Magnesiumacetat				
	Erste	Zweite	Dritte	Vierte	Fünfte Fällung
Säure I (Schmp. 55,5—56,6°)	55,5	56,8	57,5—58	59,5—60°	—
„ II („ 55,5—56,8°)	61,5—63,5	60—62,5	57—58	56,5—57,2	53—56°

Aus der ersten Fällung der Säure II konnte Holde durch zweimaliges Umkrystallisieren eine Säure vom Schmelzpunkt 68—69° gewinnen; die erste und zweite Fällung der Säure II hatten vereinigt das Molekulargewicht 280,1, schienen also fast reine Stearinsäure zu sein. Holde schließt hieraus, daß die von Kreis und Hafner aus dem Schweinefett abgeschiedene vermeintliche Heptadekylsäure einstweilen als ein Gemisch von Säuren mit paarer Kohlenstoffatomzahl angesehen werden müsse.

Herr Prof. Kreis hatte die Freundlichkeit, mir damals auch eine Probe des von Hafner dargestellten gemischten Glycerides aus Schweinefett, des „Heptadekyldistearins“, zu überlassen. Für diese Probe (1,08 g) fand ich die Schmelzpunkte 66,0 (51,2), 65,8°; sie wurde der fraktionierten Lösung unterworfen und dazu achtmal aus Äther umkrystallisiert, wobei folgende Ergebnisse erhalten wurden:

¹⁾ Zeitschr. f. Biologie 1902, [N. F.] 26, 78.

²⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 1907, 19, 32.

³⁾ Mitteil. a. d. Kgl. Materialprüfungsamt 1905, 23, 36.

Tabelle I.

No. der Kry- stalli- sation	Menge des Lösungs- mittels (Äther)	Krystallisations-		Schmelzpunkte der Krystalle			Schmelzpunkte der Glyceride der Mutterlauge		
		Temperatur	Dauer	Aus Lösung krystalli- sierte Gly- ceride	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride		Aus Lösung krystalli- sierte Gly- ceride	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride	
	cem	° C	Stdn.	° C	° C		° C	° C	
1	100	10—15	5	67,0	(52,0)	66,0	64,0	(50,0)	63,0
2	„	5—10	15	67,3	(52,0)	66,3	63,5	(—)	62,8
3	„	5—10	15	—	(—)	—	64,0	(—)	—
4	150	15—20	1½	67,8	(52,1)	67,0	66,0	(51,5)	65,5
5	„	12—20	16	68,0	(51,7)	67,4	66,5	(52,1)	65,8
6	75	15—20	15	67,8	(51,8)	67,2	—	(—)	—
7	„	15—20	24	68,0	(52,2)	67,6	67,5	(52,0)	67,0
8	50	10—15	2	68,2	(52,0)	68,0	67,2	(51,5)	66,8

Die letzten Krystalle (0,1665 g) zeigten demnach wesentlich höhere Schmelzpunkte als das Ausgangsmaterial und es mußte hieraus geschlossen werden, daß das untersuchte „Heptadekyldistearin“ noch kein einheitliches Glycerid war.

War somit durch die Untersuchungen von Kreis und Hafner also noch nicht bewiesen, daß das unlöslichste Glycerid des Schweinefettes ein Heptadekyldistearin war, so hatten doch ihre Untersuchungen jedenfalls dargetan, daß dieses Glycerid des Schweinefettes höchstwahrscheinlich verschieden war von denen des Rinds- und Hammeltalges. Es lohnte sich daher der Mühe, dieser Frage näher zu treten und durch das mit Erfolg beim Rinds- und Hammeltalg¹⁾ zur Darstellung reiner Glyceride angewendete Verfahren der fraktionierten Lösung zu versuchen, auch aus dem Schweinefette reine Glyceride darzustellen.

Meine Versuche, über die im nachfolgenden berichtet werden soll, wurden im Mai 1908 bereits begonnen, konnten aber infolge mehrfacher Unterbrechungen erst im Jahre 1912 beendet werden.

Gewinnung und Eigenschaften des Ausgangsfettes.

Zu den Versuchen diente ein Gemisch des Flomen- und Speckfettes von einem männlichen und einem weiblichen Schweine, welche gelegentlich eines Fütterungsversuches²⁾ mit Trockenkartoffeln beim Gutsbesitzer Kellermann in Nottuln (Kr. Münster) in der Zeit vom 20. Dezember 1907 bis zum 23. April 1908 ausschließlich mit getrockneten Kartoffelschnitzeln, Gerstenschrot und Fleischfuttermehl gefüttert worden waren. Die vier Tiere des betreffenden Stalles hatten in dieser Zeit zusammen 898 kg Kartoffelschnitzel, 503,3 kg Gerstenschrot und 91,9 kg Fleischfuttermehl aufgenommen. Dieses Futter enthielt 142,8 kg Rohprotein und hatte 1054,8 kg Stärkewert (nach Kellner).

¹⁾ Diese Zeitschrift 1907, 14, 90 und 1909, 17, 353.

²⁾ Berichte über Landwirtschaft, herausgegeben vom Reichsamte des Innern. Heft 12 (1909.) S. 163—173. — Hier finden sich auch die näheren Angaben über Zusammensetzung der Futtermittel, Zunahme der Schweine in den einzelnen Perioden etc. Die Schweine gehörten der Zucht des veredelten westfälischen Landschweines an.

Anfangs- und Endgewicht der beiden Schweine, deren Fett zu den Untersuchungen verwendet wurde, waren folgende:

	Anfangsgewicht	Endgewicht	Zunahme
Männliches Schwein	59,50 kg	138,5 kg	79,0 kg
Weibliches „	53,25 „	129,0 „	75,75 „

Die Fette wurden aus dem Fettgewebe im Wasserdampftrockenschranke ausgeschmolzen und filtriert; ihre Jodzahlen waren folgende:

	Flomenfett	Speckfett
Männliches Schwein	50,0	54,5
Weibliches „	45,4	53,9

Von diesen vier Fetten wurden gleiche Teile gemischt und diese Mischung zu den nachstehenden Untersuchungen verwendet.

Beseitigung der Hauptmenge der Glyceride der flüssigen Fettsäuren.

2 kg dieses Schweinefettes wurden geschmolzen, mit 2 Liter Äther gemischt und bei Zimmertemperatur (20—23°) der Krystallisation überlassen. Nach 5 Stunden wurden die ausgeschiedenen Krystalle (Fraktion Nr. 1) auf einem Trichter mit Witt'scher Platte mittels der Wasserstrahlpumpe abfiltriert und unter starkem Absaugen und Nachpressen mittels eines Uhrglases von der Mutterlauge möglichst befreit.

Die Mutterlauge wurde darauf bei 12—13° der weiteren Krystallisation überlassen und die nach 3 Stunden ausgeschiedenen Krystalle (Fraktion Nr. 2) in derselben Weise wie vorher von der Mutterlauge getrennt.

Zu dieser Mutterlauge wurden zur Abscheidung weiterer Glyceride 200 ccm 95 0/0-iger Alkohol hinzugegeben und die Mischung bei 3—6° der Krystallisation überlassen. Nach 3 Stunden wurden die ausgeschiedenen Krystalle (Fraktion No. 3) in derselben Weise wie vorher von der Mutterlauge getrennt; letztere wurde nicht weiter verarbeitet.

Von den so erhaltenen 3 Krystallfraktionen wurde in der früher¹⁾ geschilderten Weise der Schmelzpunkt der Krystalle und ferner ihre Jodzahl bestimmt; die Ergebnisse waren folgende:

Fraktion	Gewicht	Schmelzpunkte	Jodzahl
No. 1	204,0 g	60,0 (—) 59,5°	29,8
„ 2	367,9 „	45,0 (—) —	41,8
„ 3	251,7 „	33,5 (—) —	49,9

Die 3 Fraktionen wurden nunmehr zur Darstellung reiner Glyceride nach dem bereits früher bei der Untersuchung des Hammeltalges angewendeten Verfahren²⁾ einer wiederholten fraktionierten Lösung unterworfen.

Erste fraktionierte Lösung.

Die nach der Bestimmung der Schmelzpunkte und der Jodzahlen übrig gebliebenen Glyceridmengen wurden der fraktionierten Lösung mittels Äthers unterworfen

¹⁾ Diese Zeitschrift 1907, 14, 97—101 und 1909, 17, 363.

²⁾ Diese Zeitschrift 1909, 17, 359—362.

und hierbei für die Fraktionen No. 1 und 2 die in den nachfolgenden Tabellen II und III zusammengestellten Ergebnisse erhalten.

Die Fraktion No. 3 (250 g) ergab bei dem ersten Umkrystallisieren aus 500 ccm Äther und 7-stündiger Krystallisationsdauer bei 5—10° Krystalle vom Schmelzpunkt 38°, während die Glyceride der Mutterlauge bei 33° schmolzen. Da bei der zweiten Umkrystallisation aus 100 ccm Äther selbst bei 6-stündigem Stehen bei 12—14° sich keine Glyceride abschieden, wurde von einer weiteren fraktionierenden Lösung der Fraktion No. 3 abgesehen, weil größere Mengen Glyceride gesättigter Fettsäuren darin jedenfalls nicht vorhanden waren.

Tabelle II.
Fraktionierte Lösung der Fraktion No. i.
(203 g vom Schmp. 60°)

No. der Kry- stalli- sation	Menge des Lösungs- mittels (Äther)	Krystallisations-		Schmelzpunkte der Krystalle		Schmelzpunkte der Glyceride der Mutterlauge	
		Temperatur	Dauer	Aus Lösung krystalli- sierte Gly- ceride	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride	Aus Lösung krystalli- sierte Gly- ceride	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride
		° C	Stdn.	° C	° C	° C	° C
1	500	15—17	5½	62,7	(—) 62,0	32,5	(—) —
2	„	14—16	6	64,8	(49,5) 63,7	50,2	(—) 49,0
3	600	13—15	3	—	(—) —	57,0	(46,5) 56,8
4	„	15—16	4	—	(—) —	57,1	(46,5) 57,1
5	„	12—14	6	66,8	(51,1) 66,0	57,5	(47,3) 57,2
6	650	10—11	3	—	(—) —	58,4	(48,0) 57,0—58,0 ¹⁾
7	„	8—10	2¾	—	(—) —	61,0	(48,7) 60,2
8	„	10—11	2½	—	(—) —	61,3	(49,2) 60,0
9	„	10—14	2	—	(—) —	62,7	(50,0) 62,0
10	„	12—16	2½	66,9	(51,1) 66,6	63,5	(50,3) 62,8
11	700	16—18	2½	—	(—) —	64,2	(50,1) 63,7
12	„	13—18	2	—	(—) —	65,1	(50,9) 64,4
13	„	14—16	2	—	(—) —	65,8	(51,0) 65,0
14	„	16—19	2¼	—	(—) —	65,5	(50,9) 65,2
15	„	16—18	2¼	67,3	(51,5) 66,6	66,4	(51,3) 66,0
16	750	16—18	2	—	(—) —	66,3	(51,3) 66,1
17	„	15—17	2	—	(—) —	66,2	(51,4) 65,9
18	„	17—19	2	—	(—) —	66,7	(51,2) 66,3
19	„	16—20	4¾	—	(—) —	66,6	(51,1) 66,4
20	„	17—20	2	67,2	(51,3) 67,1	66,5	(51,3) 66,6
21	„	17—20	3¼	—	(—) —	66,4	(51,1) 66,1
22	„	16—20	2¼	—	(—) —	66,5	(51,1) 66,4
23	„	17—20	3¾	—	(—) —	66,6	(51,1) 66,7
24	„	17—20	2½	—	(—) —	66,6	(51,1) 66,8
25	„	18—19	2¾	67,2	(51,3) 67,2	67,2	(51,3) 67,2
26	„	16—20	3¼	—	(—) —	67,3	(51,3) 67,2
27	„	16—18	2¾	—	(—) —	67,2	(51,2) 67,2
28	„	15—17	3	—	(—) —	67,2	(51,3) 67,3
29	„	16—18	3¼	—	(—) —	67,3	(51,3) 67,3
30	„	14—17	2¼	67,8	(51,4) 67,7	67,6	(51,3) 67,4

¹⁾ Die Substanz schmolz bis auf eine Trübung bei der niedrigeren der beiden angegebenen Temperaturen die Trübung verschwand bei der höheren Temperatur.

No. der Kry- stalli- sation	Menge des Lösungs- mittels (Äther)	Krystallisations-		Schmelzpunkte der Krystalle			Schmelzpunkte der Glyceride der Mutterlauge		
		Temperatur	Dauer	Aus Lösung krystalli- sierte Gly- ceride	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride		Aus Lösung krystalli- sierte Gly- ceride	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride	
	ccm	° C	Std.	° C	° C		° C	° C	
31	750	17—18	3	68,0	(51,3)	67,9	67,8	(51,7)	67,7
32	„	17—19	2½	67,9	(51,4)	67,9	68,0	(51,3)	67,9
33	„	16—19	2½	67,8	(51,2)	67,8	67,9	(51,3)	67,9
34	„	15—17	3½	67,6	(51,3)	67,7	67,8	(51,3)	67,8
35	„	16—18	2¾	—	(—)	—	67,7	(51,3)	67,7
36	„	14—16	2½	67,7	(51,3)	67,7	67,8	(51,3)	67,8
37	500	11—13	3	67,7	(51,4)	67,8	67,8	(51,4)	67,8
38	„	15—17	3	Keine Krystallisation			67,7	(51,4)	67,8

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß von der 31. Krystallisation an ein weiteres Steigen der Schmelzpunkte sowohl bei den Krystallen, als auch bei den Glyceriden der Mutterlaugen nicht mehr eintrat, daß vielmehr von dieser Krystallisation an bis zum Schlusse die Krystalle und die Glyceride der Mutterlaugen den gleichen Schmelzpunkt von rund 68° aufwiesen. Es zeigt sich aber ferner in der vorstehenden Tabelle auch, daß von der 31. Krystallisation an sowohl bei den Krystallen wie bei den Glyceriden der Mutterlaugen die aus Schmelzfluß erstarrten Glyceride den gleichen Schmelzpunkt aufweisen wie die aus Lösung krystallisierten Glyceride. Dieses ist aber, wie ich bereits früher¹⁾ hervorgehoben habe, ein Zeichen dafür, daß ein einheitliches Glycerid vorliegt.

Tabelle III.

Fraktionierte Lösung der Fraktion No. 2.

(366 g vom Schmp. 45°)

No. der Kry- stalli- sation	Menge des Lösungs- mittels (Äther)	Krystallisations-		Schmelzpunkte der Krystalle			Schmelzpunkt der Glyceride der Mutterlauge		
		Temperatur	Dauer	Aus Lösung krystalli- sierte Gly- ceride	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride		Aus Lösung krystalli- sierte Gly- ceride	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride	
	ccm	° C	Std.	° C	° C		° C	° C	
1	500	15—17	5	54,5	(—)	53,3	37,3	(—)	—
2	„	5—10	7	59,3	(—)	59,8	37,2	(—)	—
3	200	12—14	6	—	(—)	—	38,5	(—)	37,0
4	„	10—11	3	—	(—)	—	48,8	(—)	48,3
5	„	8—10	2¾	62,7	(50,0)	62,0	56,5	(45,0)	56,2
6	250	10—11	2½	—	(—)	—	58,0	(47,5)	58,2
7	„	10—14	2	—	(—)	—	57,8	(47,0)	57,8
8	„	12—16	2½	—	(—)	—	58,5	(47,2)	57,8
9	„	16—18	2½	—	(—)	—	59,0	(48,2)	58,0
10	„	13—18	2	64,7	(50,6)	64,5	59,2	(48,3)	57,5

¹⁾ Diese Zeitschrift 1909, 17, 356.

No. der Kry- stalli- sation	Menge des Lösungs- mittels (Äther)	Krystallisations-		Schmelzpunkte der Krystalle		Schmelzpunkte der Glyceride der Mutterlauge	
		Temperatur	Dauer	Aus Lösung krystalli- sierte Gly- ceride	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride	Aus Lösung krystalli- sierte Gly- ceride	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride
	ccm	° C	Std.	° C	° C	° C	° C
11	250	14—16	2	—	(—) —	60,0	(48,6) 57,8—58,5 ¹⁾
12	„	16—19	2¼	—	(—) —	60,1	(48,8) 57,8—58,3 ¹⁾
13	„	16—18	2¼	—	(—) —	61,9	(49,3) 58,0—59,8 ¹⁾
14	300	16—18	2	—	(—) —	62,7	(49,5) 62,3
15	„	15—17	2½	66,0	(50,9) 65,9	63,4	(50,2) 63,3
16	„	17—19	2	—	(—) —	64,3	(50,6) 63,9
17	„	16—20	4¾	—	(—) —	64,9	(50,7) 64,9
18	„	17—20	2	—	(—) —	65,6	(51,1) 65,4
19	„	17—20	3¼	—	(—) —	65,7	(50,8) 65,4
20	„	16—20	2¼	66,6	(51,1) 66,8	66,1	(51,1) 66,0
21	„	17—20	3¾	—	(—) —	66,3	(51,1) 66,4
22	„	17—20	2½	—	(—) —	66,5	(51,1) 66,5
23	„	18—19	2¾	—	(—) —	66,6	(51,1) 66,6
24	„	13—20	3¼	67,2	(51,3) 67,2	66,7	(51,3) 66,6
25	„	16—18	2¾	67,2	(51,3) 67,1	67,2	(51,2) 67,1
26	„	15—17	3	67,2	(—) 67,2	67,2	(51,3) 67,2
27	„	16—18	3¼	67,6	(51,4) 67,5	67,3	(51,4) 67,4
28	150	14—17	2½	Keine Krystallisation		67,6	(51,4) 67,5

¹⁾ Vergl. die Anmerkung ¹⁾ zu Tabelle II.

Die vorstehenden einzelnen Mutterlaugen-Fractionen der ersten fraktionierten Lösung der Fractionen No. 1 und 2 wurden nach Maßgabe der Schmelzpunkte ihrer aus Lösung krystallisierten Glyceride zu den folgenden 7 neuen Fractionen (No. 4—10) vereinigt:

Fraktion	Schmelzpunkte der Einzel- fraktionen °C	Gewicht der neuen Fractionen	
		g	% der Gesamt- Glyceride
No. 4	50,0—56,9 ^o	37,7	28,4
„ 5	57,0—59,9 ^o	26,8	20,2
„ 6	60,0—62,9 ^o	7,2	5,4
„ 7	63,0—65,9 ^o	18,8	14,2
„ 8	66,0—66,9 ^o	25,0	18,8
„ 9	67,0—67,6 ^o	10,8	8,1
„ 10	67,7—68,0 ^o	6,5	4,9
Zusammen		132,8 g	100 %

Die Fraktion No. 9, bestehend aus den Mutterlaugen No. 25—31 der Fraktion No. 1 und No. 25—28 der Fraktion No. 2 und ferner die Fraktion No. 10, bestehend aus den Mutterlaugen No. 32—38 der Fraktion No. 1, wurden in je 50 ccm

Chloroform gelöst, die Lösungen durch Filtration von den Verunreinigungen (Staub, Filterfasern usw.) befreit und aus ihnen die Glyceride durch Zusatz von 250 ccm Alkohol vollständig abgeschieden. Diese Glyceride wurden durch Absaugen auf Witt'schen Saugplatten von den Mutterlaugen befreit, mit Alkohol ausgewaschen und darauf bei Zimmertemperatur getrocknet; sie zeigten nunmehr folgende Schmelz- bzw. Umwandlungspunkte:

	Schmelzpunkte
Fraktion No. 9	67,8° (51,3°) 67,8°
„ 10	68,0° (51,3°) 67,9°

Beide Fraktionen wurden daher auf Grund der oben (S. 326) hervorgehobenen Eigenschaften als ein reines Glycerid angesehen, das einstweilen als Glycerid I bezeichnet werden möge.

Zweite fraktionierte Lösung.

Bevor die Fraktionen No. 4—8 der zweiten fraktionierten Lösung unterworfen wurden, wurden sie in Chloroform gelöst und nach der Filtration mit Wijs'scher Jodmonochlorid-Eisessiglösung im Überschusse versetzt, um alle ölsäurehaltigen Glyceride in die entsprechenden Chlorjodverbindungen überzuführen. Die Menge der Jodmonochlorid-Eisessiglösung betrug bei der Fraktion No. 4 200 ccm, bei No. 5 100 ccm und bei No. 6, 7 und 8 je 20 ccm. Nach hinreichend langer Einwirkung der Jodmonochlorid-Eisessiglösung wurden die Glycerid-Lösungen zwecks Abscheidung der Glyceride mit größeren Mengen Eisessig versetzt, abgekühlt und nunmehr die abgeschiedenen Krystalle durch Absaugen von den Mutterlaugen befreit. Zwecks möglichster Entfernung der jodmonochloridhaltigen Mutterlaugen wurden die Krystalle in Äther gelöst und durch Alkoholzusatz wieder möglichst vollständig ausgeschieden.

Den Zweck dieser Behandlung der Glycerid-Fraktionen mit Jodmonochlorid-Eisessiglösung — die leichtere Erkennung der ölsäurehaltigen Glyceridfraktionen durch die Halogen-Reaktion mit Kupferoxyd bei der weiteren fraktionierten Lösung — habe ich in der II. Mitteilung¹⁾ näher auseinandergesetzt; ich begnüge mich daher hier mit diesem Hinweise.

Die Fraktion No. 4, welche noch größere Mengen ölsäurehaltiger bzw. nunmehr chlorjodhaltiger Glyceride enthielt, wurde zunächst siebenmal aus Aceton umkrystallisiert und auf diese Weise Krystalle vom Schmelzpunkt 57,6 (47,7) 57,8° erhalten, während die betreffenden Mutterlaugen die Schmelzpunkte 31°, 36,2°, 38,0°, 40,2°, 41,0°, 43,0° und 48,0° aufwiesen. Von einer weiteren Verarbeitung dieser Mutterlaugen wurde abgesehen.

Die so gereinigten Krystalle dieser Fraktion No. 4 sowie die Fraktionen No. 5—8 wurden nunmehr der zweiten fraktionierten Lösung mittels Äthers unterworfen und hierbei die folgenden Ergebnisse erhalten:

¹⁾ Diese Zeitschrift 1909, 17, 359.

Tabelle V.
Fraktionierte Lösung der Fraktion No. 4.
(Schmp. 57,6 (47,7) 57,8°)

No. der Kry- stalli- sation	Menge des Lösungs- mittels (Äther)	Krystallisations-		Schmelzpunkte der Krystalle			Schmelzpunkte der Glyceride der Mutterlauge		
		Temperatur	Dauer	Aus Lösung	Aus Schmelzfluß		Aus Lösung	Aus Schmelzfluß	
				krystalli- sierte Gly- ceride	erstarrte Glyceride		krystalli- sierte Gly- ceride	erstarrte Glyceride	
	cem	° C	Std.	° C	° C		° C	° C	
1	100	15—17	5½	57,8	(47,7)	57,8	56,2	(45,9)	56,5
2	„	15—17	3½	—	(—)	—	56,7	(46,3)	56,6
3	„	17—18	4	—	(—)	—	57,0	(46,6)	56,9
4	150	17—18	3½	—	(—)	—	58,1	(47,2)	58,2
5	„	16—18	3½	60,3	(48,1)	58,9	58,5	(47,9)	58,7
6	„	15—17	4½	62,0	(48,6)	61,3	59,2	(48,1)	57,2
7	50	18—20	4½	63,8	(50,2)	63,7 ¹⁾	61,5	(49,3)	61,4

¹⁾ Die Krystallmenge betrug nur noch 0,2 g.

Tabelle VI.
Fraktionierte Lösung der Fraktion No. 5.
(26,8 g vom Schmp. 57,0—59,9°)

1	250	20—21	5¼	58,0	(47,8)	57,3	57,7	(46,8)	57,8 ¹⁾
2	„	20—22	4½	—	(—)	—	57,7	(47,5)	57,6
3	„	19—20	3¾	—	(—)	—	58,3	(47,3)	57,3
4	„	18—20	4	—	(—)	—	59,0	(47,9)	57,1
5	„	18—20	3	62,0	(49,0)	61,4	59,8	(48,2)	57,3—58,8 ²⁾
6	„	20—21	4	—	(—)	—	62,1	(49,8)	61,8
7	200	18—20	4¾	—	(—)	—	63,3	(50,3)	63,1
8	„	16—18	6	—	(—)	—	64,7	(50,3)	64,2
9	„	17—18	5	—	(—)	—	66,3	(51,0)	66,1
10	„	15—17	4	66,8	(51,0)	66,6	66,1	(51,0)	66,0
11	50	18—20	4½	Keine Krystallisation			66,8	(51,0)	66,6

¹⁾ Die Glyceride der Mutterlauge gaben mit Kupferoxyd nur noch eine sehr schwache Halogen-Reaktion.

²⁾ Vergl. die Anmerkung ¹⁾ zu Tabelle II.

Tabelle VII.
Fraktionierte Lösung der Fraktion No. 6.
(7,2 g vom Schmp. 60,0—62,9°)

1	100	20—21	5¼	61,1	(49,0)	61,0	57,2	(46,9)	57,6 ¹⁾
2	250	20—22	4½	—	(—)	—	58,8	(47,9)	56,9
3	„	19—20	3¾	—	(—)	—	59,4	(48,0)	59,1
4	„	18—20	4	—	(—)	—	61,6	(49,1)	60,9
5	„	18—20	3	64,3	(50,2)	64,2	63,7	(50,4)	63,4
6	„	20—21	4	—	(—)	—	65,3	(51,0)	65,0
7	150	18—20	4¾	—	(—)	—	66,1	(51,1)	65,8
8	100	16—18	6	—	(—)	—	66,1	(51,2)	65,7
9	„	17—18	5	67,4	(51,1)	67,2	66,9	(51,1)	66,8
10	„	15—17	4	(0,14 g Krystalle)			67,4	(51,2)	67,3

¹⁾ Die Glyceride der Mutterlauge gaben mit Kupferoxyd nur eine sehr schwache Halogen-Reaktion.

Tabelle VIII.

Fraktionierte Lösung der Fraktion No. 7.

(18,8 g vom Schmp. 63,0—65,9°)

No. der Kry- stalli- sation	Menge des Lösungs- mittels (Äther)	Krystallisations-		Schmelzpunkte der Krystalle			Schmelzpunkte der Glyceride der Mutterlauge		
		Temperatur	Dauer	Aus Lösung	Aus Schmelzfluß		Aus Lösung	Aus Schmelzfluß	
				krystalli- sierte Gly- ceride	erstarnte Glyceride		krystalli- sierte Gly- ceride	erstarnte Glyceride	
	ccm	° C	Std.	° C	° C		° C	° C	
1	250	20—21	5¼	64,2	(50,5)	64,2	60,0	(48,3)	58,4 ¹⁾
2	„	20—22	4½	—	(—)	—	60,7	(49,0)	59,7
3	„	19—20	3¾	—	(—)	—	62,3	(49,7)	61,8
4	„	18—20	4	—	(—)	—	63,3	(50,6)	62,7
5	350	18—20	3	65,5	(51,0)	65,4	63,8	(50,5)	63,5
6	400	20—21	4	—	(—)	—	64,3	(50,8)	64,1
7	„	18—20	4¾	—	(—)	—	64,9	(50,8)	64,7
8	„	16—18	6	—	(—)	—	64,8	(50,6)	64,3
9	„	17—18	5	66,9	(51,3)	66,9	65,2	(50,9)	64,9
10	500	15—17	4	—	(—)	—	65,2	(50,9)	65,0
11	„	18—20	4½	67,0	(51,4)	67,0	65,9	(51,3)	65,7
12	„	19—20	5	—	(—)	—	66,3	(51,2)	66,0
13	400	16—18	5½	—	(—)	—	66,2	(51,2)	66,1
14	„	15—17	5½	—	(—)	—	66,8	(51,4)	66,6
15	„	16—17	5	67,6	(51,4)	67,7	66,8	(51,3)	66,8
16	„	15—17	5½	67,7	(51,4)	67,6	67,3	(51,4)	67,2
				(2,1 g Krystalle)					

¹⁾ Die Glyceride der Mutterlauge gaben mit Kupferoxyd keine Halogen-Reaktion.

Tabelle IX.

Fraktionierte Lösung der Fraktion No. 8.

(25,0 g vom Schmp. 66,0—66,9°)

1	500	20—21	5¼	66,5	(51,4)	66,4	64,8	(50,8)	64,6 ¹⁾
2	„	20—22	4½	—	(—)	—	65,0	(51,0)	65,0
3	„	19—20	3¾	—	(—)	—	65,4	(51,1)	65,0
4	„	18—20	4	—	(—)	—	66,0	(51,2)	65,5
5	„	18—20	3	67,0	(51,2)	66,8	66,2	(51,6)	65,5
6	„	20—21	4	—	(—)	—	66,3	(51,3)	66,1
7	„	18—20	4¾	—	(—)	—	66,6	(51,3)	66,1
8	„	16—18	6	—	(—)	—	66,4	(51,5)	66,1
9	„	17—18	5	67,8	(51,3)	67,7	66,8	(51,6)	66,7
10	„	15—17	4	—	(—)	—	66,4	(51,2)	66,2
11	„	18—20	4½	67,7	(51,5)	67,7	66,9	(51,4)	66,6
12	„	19—20	5	—	(—)	—	67,2	(51,3)	67,0
13	„	16—18	5½	(7,1 g Krystalle)			67,7	(51,4)	67,6

¹⁾ Die Glyceride der Mutterlauge gaben mit Kupferoxyd keine Halogen-Reaktion.

Bei der vorstehenden zweiten fraktionierten Lösung der Fraktionen No. 6, 7 und 8 zeigten die Glyceride der Mutterlaugen bei der 10., 16. bzw. 13. Fraktion bereits einen bei 67,3° bzw. darüber liegenden Schmelzpunkt; es lag daher bei den zu diesen Mutterlaugen gehörenden Krystallen offenbar auch bereits das reine Glycerid I vor, wie es bei der ersten fraktionierten Lösung erhalten worden war; aus diesem Grunde konnte von einer weiteren fraktionierten Lösung dieser Krystalle abgesehen werden. Im ganzen wurden auf diese Weise aus den Fraktionen No. 6, 7 und 8 0,14 + 2,1 g + 7,1 g = 9,34 g von dem unlöslichsten Glycerid I erhalten.

Die einzelnen Mutterlaugen-Fractionen der zweiten fraktionierten Lösung der Fraktionen No. 4—8 wurden nunmehr wieder nach Maßgabe der Schmelzpunkte ihrer aus Lösung krystallisierten Glyceride von Grad zu Grad zu den folgenden 12 neuen Fraktionen No. 11—22 vereinigt:

Tabelle X.

Fraktion	Schmelzpunkte der Einzelfractionen	Gewicht der neuen Fraktionen		Schmelzpunkte der durch Umfällen gereinigten Glyceride		
		g	% der Gesamt- Glyceride			
No. 11	56,0—56,9°	1,6	1,7	56,0 (45,7)	56,2°	
„ 12	57,0—57,9°	8,5	8,8	56,8 (46,5)	57,0°	
„ 13	58,0—58,9°	9,7	10,0	57,8 (47,4)	57,3°	
„ 14	59,0—59,9°	9,6	9,9	58,5 (47,8)	56,7°	
„ 15	60,0—60,9°	2,8	2,9	59,2 (48,3)	57,0—59,0° ¹⁾	
„ 16	61,0—61,9°	2,1	2,2	61,2 (49,3)	59,0—60,7° ¹⁾	
„ 17	62,0—62,9°	2,7	2,8	62,3 (49,7)	62,4°	
„ 18	63,0—63,9°	4,8	5,0	63,4 (50,0)	63,2°	
„ 19	64,0—64,9°	5,9	6,1	64,6 (50,4)	64,4°	
„ 20	65,0—65,9°	7,0	7,2	65,6 (51,2)	65,2°	
„ 21	66,0—66,9°	13,5	14,0	66,2 (51,2)	66,1°	
„ 22	67,0—67,5°	1,7		67,1 (51,6)	66,7°	
Reines Glycerid I von der	1. Fraktionierung	17,3	29,4	—	—	—
	2. „	9,4 ²⁾				
Zusammen		96,6 g	100%			

¹⁾ Vergl. die Anmerkung ¹⁾ zu Tabelle II.²⁾ Mit Rücksicht auf die durch die Art der Gewinnung der Glyceride bedingten Verluste ist der gefundene Wert von 9,34 g auf 9,4 g erhöht.

Aus den Mengenverhältnissen dieser einzelnen Fraktionen ergibt sich, daß sehr wahrscheinlich außer dem Glycerid I in dem Schweinefette noch ein weiteres Glycerid gesättigter Fettsäuren vorhanden ist, das einen zwischen 57 und 60° liegenden Schmelzpunkt aufweist.

Dritte fraktionierte Lösung.

Die vorstehenden Fraktionen No. 11—22 wurden nunmehr zwecks Gewinnung weiterer Mengen des Glycerides I und Reindarstellung des zu vermutenden zweiten Glycerides einer dritten fraktionierten Lösung mittels Äthers unterworfen. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse sind in den nachstehenden Tabellen XI—XXII zusammengestellt.

Tabelle XI.
Fraktionierte Lösung der Fraktion No. 11.
(1,6 g vom Schmp. 56,0—56,9°)

No. der Kry- stalli- sation	Menge des Lösungs- mittels (Äther)	Kristallisations-		Schmelzpunkte der Krystalle			Schmelzpunkte der Glyceride der Mutterlauge		
		Temperatur	Dauer	Aus Lösung krystalli- sierte Glyceride	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride		Aus Lösung krystalli- sierte Glyceride	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride	
	ccm	° C	Std.	° C	° C		° C	° C	
1	50	16—18	5½	56,8	(46,2)	57,0	55,2	(45,0)	55,4 ¹⁾
2	25	16—18	3	—	(—)	—	56,3	(46,1)	56,1
3	25	13—15	2	59,0	(47,3)	59,2	57,1	(47,0)	57,2
4	25	15—16	3	Keine Krystallisation			59,0	(47,3)	59,2

¹⁾ Die Glyceride der Mutterlauge der ersten Krystallisation gaben mit Kupferoxyd eine deutliche Halogen-Reaktion; bei der 2. und 3. Krystallisation fiel diese Reaktion negativ aus.

Tabelle XII.
Fraktionierte Lösung der Fraktion No. 12.
(8,5 g vom Schmp. 57,0—57,9°)

1	100	16—18	5½	57,2	(46,9)	57,3	56,3	(45,0)	56,7 ¹⁾
2	„	16—18	3	—	(—)	—	56,5	(46,1)	56,8 ¹⁾
3	„	13—15	2	—	(—)	—	56,9	(46,2)	57,1 ¹⁾
4	„	15—16	3	—	(—)	—	57,1	(46,7)	57,8
5	„	17—18	3	57,3	(47,1)	57,2	57,9	(47,0)	58,2
6	„	15—17	3½	—	(—)	—	57,9	(46,8)	57,6
7	„	14—16	3	—	(—)	—	57,9	(47,0)	57,6
8	„	12—14	2¾	—	(—)	—	57,8	(46,9)	57,4
9	„	11—13	2½	59,5	(48,1)	57,0	57,7	(46,9)	57,4
10	„	10—13	3	—	(—)	—	57,7	(47,1)	57,6
11	„	12—15	2½	—	(—)	—	57,8	(47,0)	57,2
12	„	13—15	3	—	(—)	—	58,1	(47,2)	57,3
13	„	12—15	2¾	58,8	(47,9)	56,8	58,6	(47,2)	57,1
14	„	13—15	2½	—	(—)	—	57,9	(47,2)	57,4
15	„	11—14	4	—	(—)	—	58,4	(47,8)	56,7
16	„	12—14	3	—	(—)	—	60,1	(48,1)	56,3—58,4 ²⁾
17	„	12—14	3	63,4	(50,2)	63,2	61,1	(48,8)	60,5—61,1 ²⁾
18	„	12—14	5	Keine Krystallisation			63,4	(50,2)	63,2

¹⁾ Die Glyceride der Mutterlauge der 1., 2. u. 3. Krystallisation gaben mit Kupferoxyd eine sehr schwache Halogen-Reaktion; bei der 4. Krystallisation fiel diese Reaktion negativ aus.

²⁾ Vergl. die Anmerkung ¹⁾ zu Tabelle II.

Tabelle XIII.
Fraktionierte Lösung der Fraktion No. 13.
(9,7 g vom Schmp. 58,0—58,9°)

1	100	16—18	5½	57,6	(47,0)	57,4	57,7	(46,4)	57,9 ¹⁾
2	„	16—18	3	—	(—)	—	57,9	(46,8)	58,3
3	„	13—15	2	—	(—)	—	58,2	(46,9)	58,4
4	„	15—16	3	—	(—)	—	58,3	(47,0)	58,3

¹⁾ Die Glyceride der Mutterlauge gaben mit Kupferoxyd keine Halogen-Reaktion.

No. der Kry- stalli- sation	Menge des Lösungs- mittels (Äther)	Krystallisations-		Schmelzpunkte der Krystalle			Schmelzpunkte der Glyceride der Mutterlauge		
		Temperatur	Dauer	Aus Lösung krystalli- sierte Gly- ceride	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride		Aus Lösung krystalli- sierte Gly- ceride	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride	
				° C	° C		° C	° C	
	ccm	° C	Stdn.						
5	100	17—18	3	58,6	(47,9)	57,2	58,4	(47,0)	58,8
6	"	15—17	3½	—	(—)	—	58,5	(46,8)	58,5
7	"	14—16	3	—	(—)	—	58,1	(47,0)	58,2
8	"	12—14	2¾	—	(—)	—	57,7	(47,0)	58,2
9	"	11—13	2½	58,7	(47,8)	57,0	57,9	(46,8)	58,3
10	"	10—13	3	—	(—)	—	58,0	(47,2)	58,4
11	"	12—15	2½	—	(—)	—	57,6	(47,0)	58,0
12	"	13—15	3	—	(—)	—	57,8	(47,1)	57,3
13	"	12—15	2¾	59,4	(48,1)	56,9	58,2	(47,2)	57,6
14	"	13—15	2½	—	(—)	—	58,1	(47,3)	57,6
15	"	11—14	4	—	(—)	—	58,4	(47,2)	57,4
16	"	12—14	3	—	(—)	—	58,7	(47,7)	56,8
17	"	12—14	3	—	(—)	—	58,9	(48,3)	57,1
18	"	12—14	5	59,2	(48,1)	57,5	59,6	(48,1)	57,0
19	125	11—14	2¾	—	(—)	—	59,4	(48,1)	57,2
20	"	13—15	3½	—	(—)	—	60,0	(48,0)	57,7
21	"	13—15	5	—	(—)	—	59,8	(47,9)	57,3
22	150	11—14	3	—	(—)	—	60,9	(48,0)	57,2
23	"	10—14	4½	60,0	(48,4)	57,6	59,9	(47,9)	57,2
24	"	12—15	5	—	(—)	—	60,2	(48,0)	57,6
25	"	11—15	5¼	—	(—)	—	60,1	(48,4)	57,9
26	"	12—15	3	—	(—)	—	59,9	(48,7)	57,8—59,0 ¹⁾
27	"	12—14	4½	63,3	(49,7)	63,2	61,7	(49,0)	61,1
28	100	12—15	2¾	Keine Krystallisation			63,3	(49,7)	63,2

¹⁾ Vergl. die Anmerkung ¹⁾ zu Tabelle II.

Tabelle XIV.

Fraktionierte Lösung der Fraktion No. 14.

(9,6 g vom Schmp. 59,0—59,9°)

1	100	16—18	5½	59,2	(48,2)	56,9	57,1	(46,7)	57,0 ¹⁾
2	"	16—18	3	—	(—)	—	57,1	(47,0)	57,1
3	"	13—15	2	—	(—)	—	57,2	(47,0)	57,1
4	"	15—16	3	—	(—)	—	57,0	(47,1)	57,2
5	"	17—18	3	59,9	(48,5)	56,8—59,0 ²⁾	59,0	(47,4)	57,4
6	"	15—17	3½	—	(—)	—	57,9	(47,3)	57,4
7	"	14—16	3	—	(—)	—	58,2	(47,4)	57,2
8	"	12—14	2¾	—	(—)	—	58,4	(47,7)	57,2
9	"	11—13	2½	60,2	(48,5)	59,5	58,5	(47,5)	57,7
10	"	10—13	3	—	(—)	—	57,7	(47,3)	57,6
11	"	12—15	2½	—	(—)	—	59,0	(47,7)	57,0
12	"	13—15	3	—	(—)	—	58,8	(47,8)	57,2
13	"	12—15	2¾	60,8	(49,2)	56,6—59,9 ²⁾	59,7	(48,0)	57,0
14	"	13—15	2½	—	(—)	—	60,0	(48,3)	56,8

¹⁾ Die Glyceride der Mutterlauge gaben mit Kupferoxyd keine Halogen-Reaktion.²⁾ Vergl. die Anmerkung ¹⁾ zu Tabelle II.

No. der Kry- stalli- sation	Menge des Lösungs- mittels (Äther)	Krystallisations-		Schmelzpunkte der Krystalle		Schmelzpunkte der Glyceride der Mutterlauge	
		Temperatur	Dauer	Aus Lösung krystalli- sierte Gly- ceride	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride	Aus Lösung krystalli- sierte Gly- ceride	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride
		° C	Stdn.	° C	° C	° C	° C
15	100	11—14	4	—	(—) —	60,2	(48,0) 56,8
16	„	12—14	3	—	(—) —	60,6	(47,9) 56,7
17	„	12—14	3	—	(—) —	60,0	(48,3) 56,8
18	„	12—14	5	61,8	(49,0) 61,6	60,2	(48,0) 56,7
19	150	11—14	2 $\frac{3}{4}$	—	(—) —	59,4	(48,6) 57,2
20	„	13—15	3 $\frac{1}{2}$	—	(—) —	59,5	(48,7) 57,0
21	„	13—15	5	—	(—) —	60,7	(49,0) 57,3
22	„	11—14	3	—	(—) —	60,9	(49,1) 57,3—58,9 ¹⁾
23	„	10—14	4 $\frac{1}{2}$	64,1	(50,0) 64,0	61,0	(49,0) 57,0—59,0 ¹⁾
24	„	12—15	5	—	(—) —	61,5	(49,8) 61,2
25	„	11—15	5 $\frac{1}{4}$	—	(—) —	61,9	(49,9) 61,8
26	200	12—15	3	—	(—) —	62,0	(49,1) 61,5
27	„	12—14	4 $\frac{1}{2}$	65,6	(50,3) 65,5	62,7	(49,4) 62,3
28	„	12—15	3 $\frac{3}{4}$	—	(—) —	63,7	(50,0) 63,8
29	„	13—15	4	—	(—) —	65,0	(50,2) 65,0
30	„	14—16	3 $\frac{1}{2}$	—	(—) —	66,3	(51,0) 66,2
31	150	13—16	3 $\frac{1}{2}$	66,8	(51,0) 66,7	66,3	(50,7) 66,4
32	„	12—14	2 $\frac{3}{4}$	Keine Krystallisation		66,8	(51,0) 66,7

¹⁾ Vergl. die Anmerkung ¹⁾ zu Tabelle II.

Tabelle XV.
Fraktionierte Lösung der Fraktion No. 15.

(2,8 g vom Schmp. 60,0—60,9°)

1	50	17—18	3	60,6	(48,7) 60,1	56,6	(46,2) 56,5 ¹⁾
2	„	15—17	3 $\frac{1}{2}$	—	(—) —	56,5	(46,9) 56,6 ¹⁾
3	„	14—16	3	—	(—) —	57,1	(47,2) 56,8 ¹⁾
4	„	12—14	2 $\frac{3}{4}$	—	(—) —	57,6	(47,3) 56,9 ¹⁾
5	„	11—13	2 $\frac{1}{2}$	61,7	(49,3) 61,0	57,7	(47,0) 56,8
6	„	10—13	3	—	(—) —	57,5	(47,2) 57,0
7	„	12—15	2 $\frac{1}{2}$	—	(—) —	58,8	(47,7) 57,0
8	„	13—15	3	—	(—) —	58,8	(47,9) 57,2
9	„	12—15	2 $\frac{3}{4}$	62,8	(48,1) 62,3	58,2	(48,1) 56,9
10	„	13—15	2 $\frac{1}{2}$	—	(—) —	58,9	(48,3) 56,5
11	„	11—14	4	—	(—) —	58,9	(48,1) 56,7
12	„	12—14	3	—	(—) —	59,9	(48,1) 56,5—58,0 ²⁾
13	„	12—14	3	—	(—) —	60,6	(48,8) 56,7—58,5 ²⁾
14	„	12—14	5	64,0	(50,4) 64,0	60,9	(49,1) 57,0
15	75	11—14	2 $\frac{3}{4}$	—	(—) —	61,4	(50,1) 60,7
16	„	13—15	3 $\frac{1}{2}$	—	(—) —	62,0	(50,0) 61,1
17	„	13—15	5	—	(—) —	62,6	(50,1) 62,2
18	„	11—14	3	—	(—) —	62,2	(50,0) 62,1
19	„	10—14	4 $\frac{1}{2}$	65,3	(50,3) 65,5	63,2	(50,3) 62,9

¹⁾ Die Glyceride der Mutterlauge gaben bei der 1. und 2. Krystallisation mit Kupferoxyd eine deutliche, diejenigen der 3. und 4. Krystallisation nur eine schwache bzw. sehr schwache Halogen-Reaktion.

²⁾ Vergl. die Anmerkung ¹⁾ zu Tabelle II.

No. der Krystallisation	Menge des Lösungsmittels (Äther) cem	Krystallisations-		Schmelzpunkte der Krystalle		Schmelzpunkte der Glyceride der Mutterlauge		
		Temperatur ° C	Dauer Std.	Aus Lösung krystallisierte Glyceride	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride	Aus Lösung krystallisierte Glyceride	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride	
				° C	° C	° C	° C	
20	75	12—15	5	—	(—) —	64,0	(50,4)	63,7
21	„	11—15	5¼	—	(—) —	64,3	(50,9)	64,5
22	100	12—15	3	—	(—) —	62,6	(49,2)	62,4 ¹⁾
23	„	12—14	4½	65,7	(50,3) 65,6	63,4	(49,7)	63,4 ¹⁾
24	„	12—15	2¾	—	(—) —	64,8	(50,1)	64,8
25	„	13—15	4	—	(—) —	65,1	(50,1)	65,0
26	„	14—16	3½	66,5	(50,7) 66,5	66,3	(51,2)	66,2
27	„	13—16	4½	Keine Krystallisation		66,5	(50,7)	66,5

¹⁾ Diese niedrigen Schmelzpunkte erklären sich daraus, daß diese beiden Mutterlauge wegen anfänglichen Trüblaufens zweimal filtriert werden mußten. Durch die bei der ersten Filtration erfolgende Abkühlung der Mutterlauge schieden sich weitere Mengen des schwerlöslichsten Glycerides ab, die bei der zweiten Filtration mit abfiltriert wurden.

Tabelle XVI.
Fraktionierte Lösung der Fraktion No. 16.
(2,1 g vom Schmp. 61,0—61,9°)

1	50	12—14	4	61,5	(49,1) 61,2	57,7	(47,0)	56,7 ¹⁾
2	„	11—14	2¾	—	(—) —	58,1	(47,7)	57,1
3	„	13—15	3½	—	(—) —	58,2	(47,7)	56,9
4	„	13—15	5	—	(—) —	58,6	(48,2)	57,0
5	„	11—14	3	—	(—) —	58,0	(47,8)	57,0
6	75	10—14	4½	63,0	(50,0) 62,7	58,8	(48,2)	56,9
7	„	12—15	5	—	(—) —	59,5	(48,4)	57,6
8	„	11—15	4¾	—	(—) —	60,0	(48,7)	57,5—59,5 ²⁾
9	100	12—15	3	—	—	60,1	(48,7)	57,0—59,4 ²⁾
10	„	12—14	4½	64,0	(50,2) 64,1	60,6	(49,0)	57,2—60,0 ²⁾
11	„	12—15	2¾	—	(—) —	61,6	(49,6)	61,2
12	„	13—15	4	—	(—) —	62,6	(49,8)	62,3
13	„	14—16	3½	—	(—) —	63,4	(50,3)	63,4
14	„	13—15	2¾	—	(—) —	64,0	(50,3)	64,0
15	„	13—16	3½	65,9	(51,0) 65,7	64,3	(50,6)	64,2
16	„	12—14	2¾	—	(—) —	65,4	(50,9)	65,0
17	„	13—16	5	66,9	(51,2) 66,6	66,0	(51,0)	66,0
18	„	12—14	3	Keine Krystallisation		66,9	(51,2)	66,6

¹⁾ Die Glyceride der Mutterlauge gaben mit Kupferoxyd keine Halogen-Reaktion.

²⁾ Vergl. die Anmerkung ¹⁾ zu Tabelle II.

Tabelle XVII.
Fraktionierte Lösung der Fraktion No. 17.
(2,7 g vom Schmp. 62,0—62,9°)

1	100	15—17	3½	62,4	(49,5) 62,2	58,6	(48,0)	57,8
2	„	14—16	3	—	(—) —	58,5	(48,2)	57,0
3	„	14—17	3½	—	(—) —	59,3	(48,5)	56,9
4	„	15—18	2½	—	(—) —	61,4	(49,2)	60,1
5	„	14—18	3	65,0	(50,2) 64,6	61,9	(49,2)	61,2
6	„	14—18	2½	—	(—) —	62,0	(49,4)	61,6

No. der Kry- stalli- sation	Menge des Lösungs- mittels (Äther)	Krystallisations-		Schmelzpunkte der Krystalle		Schmelzpunkte der Glyceride der Mutterlauge	
		Temperatur	Dauer	Aus Lösung krystalli- sierte Gly- ceride	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride	Aus Lösung krystalli- sierte Gly- ceride	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride
				° C	° C	° C	° C
7	100	15—18	2¾	—	(—) —	63,3	(49,8) 63,1
8	„	16—17	6	—	(—) —	64,3	(50,2) 64,2
9	„	15—17	5½	—	(—) —	64,9	(50,4) 64,9
10	„	17—18	4	66,7	(51,1) 66,6	65,9	(50,9) 65,5
11	„	18—19	3¼	67,2	(51,1) 67,0	66,2	(50,8) 66,0
12	„	18—20	3½	Keine Krystallisation		67,2	(51,1) 67,0

Tabelle XVIII.
Fraktionierte Lösung der Fraktion No. 18.
(4,8 g vom Schmp. 63,0—63,9°)

1	150	15—17	3½	63,7	(49,9) 63,5	59,4	(48,4) 57,9
2	„	14—16	3	—	(—) —	60,1	(48,8) 57,0—58,3 ¹⁾
3	„	14—17	3½	—	(—) —	60,1	(48,8) 56,9
4	„	15—18	2½	—	(—) —	62,2	(49,2) 61,0
5	„	14—18	3	65,1	(50,5) 64,9	62,2	(49,8) 61,2
6	„	14—18	2½	—	(—) —	62,4	(49,9) 61,8
7	„	15—18	2¾	—	(—) —	63,2	(49,8) 63,0
8	„	16—17	6	—	(—) —	63,8	(50,2) 63,8
9	„	15—17	5½	—	(—) —	64,1	(50,5) 64,2
10	„	17—18	4	66,1	(51,2) 65,9	65,2	(50,0) 65,0
11	„	18—19	3¼	—	(—) —	65,4	(51,0) 65,2
12	„	18—20	3½	—	(—) —	66,2	(51,1) 65,9
13	„	16—19	4	67,2	(51,4) 67,2	67,1	(51,4) 66,7
14	„	19—20	3½	Keine Krystallisation		67,2	(51,4) 67,2

¹⁾ Vergl. die Anmerkung ¹⁾ zu Tabelle II.

Tabelle XIX.
Fraktionierte Lösung der Fraktion No. 19.
(5,9 g vom Schmp. 64,0—64,9°)

1	200	15—17	3½	64,7	(51,0) 64,9	61,8	(49,5) 60,8
2	„	14—16	3	—	(—) —	62,0	(49,9) 61,2
3	„	14—17	3½	—	(—) —	61,9	(49,6) 60,9
4	„	15—18	2½	—	(—) —	63,2	(50,0) 62,8
5	„	14—18	3	65,3	(50,7) 65,3	63,5	(50,7) 63,4
6	„	14—18	2½	—	(—) —	63,9	(50,3) 63,2
7	„	15—18	2¾	—	(—) —	63,7	(50,7) 63,8
8	„	16—17	6	—	(—) —	65,0	(51,2) 64,7
9	„	15—17	5½	—	(—) —	64,6	(51,1) 64,6
10	„	17—18	4	66,2	(51,3) 66,1	65,1	(50,9) 64,8
11	„	18—19	3¼	—	(—) —	65,7	(51,2) 65,4
12	„	18—20	3½	—	(—) —	66,1	(51,3) 65,9
13	„	16—19	4	—	(—) —	66,8	(51,4) 66,6
14	„	19—20	3½	—	(—) —	67,3	(51,4) 67,2
15	„	18—19	3	67,8	(51,3) 67,5	67,3	(51,3) 67,3
16	„	17—19	{ 67,7 (51,3) 67,6 }		{ (0,05 g Krystalle) }		67,7 (51,5) 67,6

Tabelle XX.

Fraktionierte Lösung der Fraktion No. 20.
(7,0 g vom Schmp. 65,0—65,9°)

No. der Kry-stalli-sation	Menge des Lösungsmittels (Äther)	Krystallisations-		Schmelzpunkte der Krystalle			Schmelzpunkte der Glyceride der Mutterlauge		
		Temperatur	Dauer	Aus Lösung	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride		Aus Lösung	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride	
				krystallisierte Glyceride			krystallisierte Glyceride		
	cem	° C	Stdn.	° C	° C		° C	° C	
1	250	15—17	3½	65,0	(51,0)	65,1	62,8	(49,9)	62,4
2	„	14—16	3	—	(—)	—	63,2	(50,0)	63,0
3	„	14—17	3½	—	(—)	—	63,4	(50,6)	62,8
4	„	15—18	2½	—	(—)	—	64,7	(51,0)	64,4
5	„	14—18	3	66,1	(51,2)	66,0	64,1	(50,6)	63,7
6	„	14—18	2½	—	(—)	—	64,2	(50,6)	64,1
7	„	15—18	2¾	—	(—)	—	64,3	(50,9)	64,2
8	„	16—17	6	—	(—)	—	65,2	(51,2)	65,0
9	„	15—17	5½	—	(—)	—	65,4	(51,2)	65,2
10	„	17—18	4	66,7	(51,3)	66,6	65,6	(50,9)	65,1
11	„	18—19	3¼	—	(—)	—	66,2	(51,3)	66,0
12	„	18—20	3½	—	(—)	—	66,5	(51,3)	66,1
13	„	16—19	4	—	(—)	—	66,8	(51,4)	66,6
14	„	19—20	3½	—	(—)	—	67,3	(51,4)	67,2
15	200	18—19	3	67,8	(51,3)	67,5	67,3	(51,3)	67,3
16	„	17—19	3 {	67,9	(51,4)	67,8	67,7	(51,4)	67,4
(0,2 g Krystalle)									

Tabelle XXI.

Fraktionierte Lösung der Fraktion No. 21.
(13,5 g vom Schmp. 66,0—66,9°)

1	400	15—17	3½	66,0	(51,1)	66,0	64,0	(50,4)	63,9
2	„	14—16	3	—	(—)	—	64,0	(50,8)	63,8
3	„	14—17	3½	—	(—)	—	64,3	(50,9)	64,2
4	„	15—18	2½	—	(—)	—	65,2	(51,1)	65,1
5	„	14—18	3	66,6	(51,2)	66,2	65,0	(50,9)	64,8
6	„	14—18	2½	—	(—)	—	64,6	(50,9)	64,3
7	„	15—18	2¾	—	(—)	—	64,9	(51,0)	64,6
8	„	16—17	6	—	(—)	—	65,4	(51,2)	65,2
9	„	15—17	5½	—	(—)	—	65,9	(51,3)	65,7
10	„	17—18	4	67,1	(51,3)	67,0	65,9	(51,4)	65,5
11	„	18—19	3¼	—	(—)	—	66,2	(51,1)	65,8
12	„	18—20	3½	—	(—)	—	66,5	(51,3)	66,1
13	„	16—19	4	—	(—)	—	66,6	(51,2)	66,4
14	„	19—20	3½	—	(—)	—	67,0	(51,4)	66,9
15	„	18—19	3	67,8	(51,3)	67,5	67,2	(51,4)	67,1
16	„	17—19	3	—	(—)	—	67,4	(51,5)	67,2
17	„	18—19	3¼	67,9	(51,4)	67,8	67,6	(51,4)	67,5

Tabelle XXII.

Fraktionierte Lösung der Fraktion No. 22.

(1,7 g vom Schmp. 67,0–67,5°)

No. der Kry- stalli- sation	Menge des Lösungs- mittels (Äther)	Krystallisations-		Schmelzpunkte der Krystalle			Schmelzpunkte der Glyceride der Mutterlauge		
		Temperatur	Dauer	Aus Lösung krystalli- sierte Gly- ceride	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride		Aus Lösung krystalli- sierte Gly- ceride	Aus Schmelzfluß erstarrte Glyceride	
	ccm	° C	Std.n.	° C	° C		° C	° C	
1	100	13–15	4	67,0	(51,2)	66,9	65,1	(50,9)	65,0
2	„	14–16	3	—	(—)	—	65,5	(51,2)	65,6
3	„	13–15	2 $\frac{3}{4}$	—	(—)	—	65,4	(51,2)	65,3
4	„	13–16	3 $\frac{1}{2}$	—	(—)	—	66,2	(51,2)	66,1
5	„	12–14	3	—	(—)	—	65,7	(51,0)	65,5 ¹⁾
6	„	13–16	5	67,3	(51,2)	67,2	66,0	(51,2)	66,0
7	„	12–14	3	—	(—)	—	65,8	(51,0)	65,7 ¹⁾
8	„	15–17	3 $\frac{1}{2}$	—	(—)	—	66,3	(51,3)	66,1
9	„	14–16	3	—	(—)	—	66,7	(51,0)	66,3
10	„	14–17	3 $\frac{1}{2}$	—	(—)	—	67,0	(51,3)	66,8
11	„	15–18	2 $\frac{1}{2}$	67,6	(51,3)	67,6	66,9	(51,4)	66,9
12	„	14–17	2 $\frac{1}{2}$	—	(—)	—	66,7	(50,9)	66,5
13	„	14–18	2 $\frac{1}{2}$	—	(—)	—	67,0	(51,2)	66,9
14	„	15–18	2 $\frac{3}{4}$	67,7 (0,7 g Krystalle)	(51,2)	67,6	67,2	(51,3)	67,0

¹⁾ Vergl. die Anmerkung ¹⁾ bei Tabelle XV.

Bei den vorstehenden fraktionierten Lösungen der Fraktionen No. 19, 20, 21 und 22 zeigten die Glyceride der Mutterlaugen bei der 16., 16., 17. bzw. 14. Krystallisation einen über 67,5° bzw. bei No. 22 einen bei 67,2° liegenden Schmelzpunkt; es lag daher bei den zu diesen Mutterlaugen gehörenden Krystallen offenbar auch bereits das reine Glycerid I vor, wie es bei der ersten und zweiten fraktionierten Lösung (S. 327 und 331) erhalten worden war. Im ganzen wurden auf diese Weise aus den Fraktionen No. 19–22 0,05 + 0,2 + 3,2 + 0,7 = 4,15 g von dem unlöslichsten Glycerid I erhalten.

Die einzelnen Mutterlaugenfraktionen der dritten fraktionierten Lösung der Fraktionen No. 11–22 wurden abermals nach Maßgabe der Schmelzpunkte ihrer aus Lösung krystallisierten Glyceride von 0,5 zu 0,5° zu den folgenden Fraktionen No. 23–35 (mit den entsprechenden Unterfraktionen a–d¹⁾) vereinigt:

¹⁾ Als Unterfraktionen a–d sind diejenigen Fraktionen bezeichnet, die nach der Reinigung durch Umfällung so nahe beieinander liegende Schmelzpunkte aufwiesen, daß ihre Vereinigung für die weitere Untersuchung zweckmäßig erschien.

Tabelle XXIII.

Ergebnisse der dritten fraktionierten Lösung.

Fraktion No.	Schmelz- punkte der Einzelfrak- tionen ° C	Gewicht der neuen Fraktionen		Schmelzpunkte der durch Umfällen gereinigten Glyceride ° C	Schmelz- punkte der Fett- säuren ° C	Halogen- reaktion mit Kupfer- oxyd
		g	% der Gesamt- Glyceride			
23	55,0—55,4°	0,6	0,7	55,3 (45,3) 55,5°	53,8°	schwach
—	55,5—55,9°	0	0	— — —	—	—
24	56,0—56,4°	1,1	1,2	56,4 (45,8) 56,3°	54,3°	„
25	56,5—56,9°	1,5	1,6	56,7 (46,0) 56,5°	54,3°	„
26	a 57,0—57,4°	3,0	3,3	58,2 (46,9) 57,6°	55,0°	negativ
	b 57,5—57,9°	7,2	7,8	58,0 (47,0) 57,9°	55,0°	
27	58,0—58,4°	4,4	4,8	59,1 (47,2) 57,9°	55,2°	—
28	58,5—58,9°	3,6	3,9	58,9 (47,5) 57,6°	55,7°	—
29	59,0—59,4°	2,4	2,6	59,6 (47,8) 57,6°	56,1°	—
30	a 59,5—59,9°	1,9	2,1	60,1 (48,1) 57,1°	56,3°	—
	b 60,0—60,4°	2,9	3,2	60,2 (48,2) 58,0°	56,2°	—
	c 60,5—60,9°	1,3	1,4	60,2 (48,2) 57,9°	56,3°	—
31	a 61,0—61,4°	0,6	0,6	61,2 (48,9) 60,9°	56,5°	—
	b 61,5—61,9°	1,7	1,9	62,0 (49,1) 61,9°	57,0°	—
	c 62,0—62,4°	1,9	2,1	62,3 (49,6) 62,2°	57,4°	—
	d 62,5—62,9°	0,8	0,9	62,8 (49,7) 62,7°	58,2°	—
32	a 63,0—63,4°	2,0	2,2	63,4 (50,1) 63,3°	60,0°	—
	b 63,5—63,9°	1,2	1,3	64,0 (50,5) 63,9°	61,0°	—
	c 64,0—64,4°	3,3	3,6	64,7 (51,0) 64,5°	61,5°	—
33	a 64,5—64,9°	2,0	2,2	65,0 (50,7) 64,7°	62,1°	—
	b 65,0—65,4°	4,5	4,9	65,3 (50,8) 65,0°	62,3°	—
34	a 65,5—65,9°	2,2	2,4	65,9 (51,1) 65,6°	62,7°	—
	b 66,0—66,4°	3,2	3,5	66,0 (51,2) 66,0°	62,8°	—
35	c 66,5—66,9°	3,0	3,3	66,5 (51,2) 66,2°	62,7°	—
	67,0—67,4°	4,1		67,0 (51,3) 66,9°	62,7°	—
Reines	1. Fraktionier.	17,3 g	38,6	— (—) —	—	—
Glycerid I	2. „	9,4 g				
von der	3. „	4,6 g				
Zusammen		91,7 g	100 %			

In der nachfolgenden Tafel (S. 340) sind die Ergebnisse der ersten, zweiten und dritten fraktionierten Lösung auf Grund der Zahlenwerte in den Tabellen IV, X und XXIII graphisch dargestellt.

Zu dieser Darstellung ist zu bemerken, daß die Eintragungen für die Schmelzpunkte von Grad zu Grad erfolgt sind. Bei der ersten fraktionierten Lösung, bei der die Einzelfractionen der Mutterlaugen nicht von Grad zu Grad sondern von 3 zu 3 Graden etc. vereinigt wurden, ist, um vergleichbare Werte mit den Ergebnissen der zweiten und dritten fraktionierten Lösung zu erhalten, so verfahren, daß das Gewicht der Fraktionen durch die Anzahl der Grade, über welche sie sich verteilen, dividiert wurde. Ein Beispiel möge dies erläutern: Das Gewicht der Fraktion No. 5 (S. 327), welche sich aus den Einzelfractionen mit den Schmelzpunkten 57,0—59,9°

zusammensetzt, betrug 20,2 % der Gesamt-Glyceride (132,8 g). Da sich die Fraktion No. 5 demnach über ein Schmelzpunkts-Intervall von 3 Graden erstreckt, wurde als prozentuale Ausbeute für jedes der drei Eingrad-Intervalle 57,0—57,9° 58,0—58,9° und 59,0—59,9° der Wert $\frac{20,2}{3} = 6,7\%$ in die graphische Tafel eingesetzt. Hierdurch erklärt sich der streckenweise horizontale Verlauf der Kurve der ersten fraktionierten Lösung.

Graphische Darstellung der Ergebnisse
der 1., 2. und 3. fraktionierten Lösung.

Umgekehrt sind bei den Ergebnissen der Tabelle XXIII, bei der die Schmelzpunkts-Intervalle nur 0,5° betragen, je zwei Fraktionen vereinigt worden.

Endlich ist noch zu bemerken, daß die prozentualen Glyceridmengen für jedes Temperatur-Intervall von 1 Grad, also z. B. 57,0—57,9, auf die mittlere Temperatur, also hier auf 57,5°, eingetragen sind.

Bereits aus den Mengenverhältnissen der einzelnen Fraktionen der zweiten fraktionierten Lösung wurde oben (S. 331) der Schluß gezogen, daß außer dem Glycerid I im Schweinefette wahrscheinlich ein weiteres Glycerid gesättigter Fettsäuren

mit einem zwischen 57 und 60° liegenden Schmelzpunkte vorhanden sei. Die Ergebnisse der dritten fraktionierten Lösung rechtfertigen diese Schlußfolgerungen, da auch bei dieser — wie namentlich auch aus der graphischen Darstellung hervorgeht — die Fraktionen mit den Schmelzpunkten 57—59° wiederum in größter Menge erhalten wurden. Die Ergebnisse der dritten fraktionierten Lösung (Tab. XXIII) beweisen aber auch ferner, daß dieses weitere Glycerid — welches einstweilen als Glycerid II bezeichnet werden möge — am reinsten in den Fraktionen No. 26a und 26b vorliegt und also einen Schmelzpunkt von rund 58° aufweist.

Diese Schlußfolgerung ergibt sich aus folgendem:

1. Die durch Umfällen gereinigten Fraktionen No. 26a und 26b sind frei von ölsäure- bzw. chlorjodhaltigen Glyceriden, da bei ihnen die Halogen-Reaktion mit Kupferoxyd negativ ist, während die niedriger schmelzenden Fraktionen No. 23—25 noch eine, wenn auch nur schwache Halogen-Reaktion aufweisen, also noch ursprünglich ölsäurehaltige Glyceride enthalten.

2. Bei den durch Umfällen gereinigten Fraktionen No. 26a und 26b zeigen die aus Lösung krystallisierten und die aus Schmelzfluß erstarrten Glyceride eine innerhalb der unvermeidlichen Fehlergrenzen liegende Übereinstimmung der Schmelzpunkte, nämlich 58,2 und 57,6° bzw. 58,0 und 57,9°, während bei den folgenden Fraktionen No. 27—30 die aus Lösung krystallisierten Glyceride um 1,2—3,0° höhere Schmelzpunkte aufweisen, als ihre aus Schmelzfluß erstarrten Krystalle. Wie ich bereits früher¹⁾ hervorgehoben habe, müssen diese beiden Glyceridformen bei reinen Glyceriden übereinstimmende Schmelzpunkte aufweisen.

3. Lag in den Fraktionen No. 26a und 26b ein reines Glycerid vor, so mußten die niedriger schmelzenden Fraktionen No. 24 und 25 nach der Entfernung der in ihnen noch vorhandenen chlorjodhaltigen Glyceride durch Umkrystallisieren ebenfalls das Glycerid II in reiner Form liefern; ferner mußten die höher schmelzenden Fraktionen No. 27 und 28 beim fraktionierten Lösen in den ersten Mutterlaugen Glyceride liefern, welche mit denen der Fraktionen No. 26a und 26b übereinstimmende Schmelzpunkte aufweisen. Beides war, wie im nachstehenden Abschnitte gezeigt werden wird, auch der Fall.

Die Menge des bei der dritten fraktionierten Lösung in den Fraktionen No. 26a und 26b gewonnenen Glycerides II betrug nach Tabelle XXIII $3,0 + 7,2 = 10,2$ g, während von dem Glyceride I durch die erste, zweite und dritte Fraktionierung im ganzen 31,3 g gewonnen waren.

Gewinnung weiterer Mengen der Glyceride I und II aus den Fraktionen der dritten fraktionierten Lösung.

Glycerid I.

Zwecks Gewinnung weiterer Mengen des Glycerides I wurde die Fraktion No. 35 mehrmals aus Äther umkrystallisiert; auf diese Weise wurden noch 1,7 g des Glycerides I gewonnen, die nach dem Lösen in Benzol und Ausfällen mit Alkohol den Schmelzpunkt 68,0 (51,4) 67,7° zeigten und zu dem bereits früher gewonnenen Glycerid I gegeben wurden, dessen Menge nunmehr 33,0 g betrug.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1909, 17, 362.

Die Mutterlaugen von Fraktion No. **35** wurden entsprechend den Schmelzpunkten ihrer Glyceride mit der Fraktion No. **34** vereinigt, deren Glyceride nunmehr nach der Lösung in Benzol und Ausfällung mit Alkohol den Schmelzpunkt 66,6 (51,2) 66,0° aufwiesen.

Glycerid II.

Zum Zwecke der Gewinnung weiterer Mengen des Glycerides II wurden zunächst die Fraktionen No. **24** und **25**, die noch eine schwache Halogenreaktion mit Kupferoxyd gaben und daher noch geringe Mengen von ölsäure- bzw. chlorjodhaltigen Glyceriden enthielten, 3- bzw. 2-mal umkrystallisiert, worauf die Krystalle (1,0 g) eine Halogenreaktion nicht mehr zeigten und die Schmelzpunkte 58,3 (46,9) 57,9° bzw. 57,7 (46,7) 57,7° aufwiesen. Diese Krystalle wurden darauf mit der Fraktion No. **26** vereinigt, während die Mutterlaugen zur Fraktion No. **23** gegeben wurden.

Ferner wurden die Fraktionen No. **27**, **28** und **29** zwecks Gewinnung weiterer Mengen von Glycerid II mehrmals mit 75—250 ccm Äther fraktioniert gelöst und hierbei folgende Ergebnisse erhalten:

Fraktion	Schmelzpunkte der Glyceride der Mutterlaugen			
	Fraktion No. 27	No. 28	No. 29	
I . . .	57,6 (46,6) 58,0°	57,6 (46,8) 57,9°	57,8 (46,9) 57,3°	
„ II . . .	57,8 (47,0) 57,8°	57,8 (47,1) 57,4°	[57,1 (46,4) 57,0°] ¹⁾	
„ III . . .	57,7 (47,2) 57,8°	57,9 (47,3) 57,6°	57,9 (47,2) 57,6°	
„ IV . . .	—	57,7 (46,9) 57,6°	—	
Menge der Glyceride	3,1 g	2,5 g	0,8 g	

Diese Glyceride, im ganzen also 6,4 g, wurden in Benzol gelöst und mit Alkohol ausgefällt; sie zeigten die Schmelzpunkte 58,0 (47,2) 58,0° und wurden mit dem in Fraktion No **26** gewonnenen Glycerid II vereinigt, sodaß dessen Menge nunmehr 18,5 g betrug. Da die Glyceride der weiteren Mutterlaugen von No. **27**, **28** und **29** Schmelzpunkte von 58,5° und darüber aufwiesen, wurden sie wieder mit den Krystallen vereinigt; diese wiesen nunmehr folgende Schmelzpunkte auf:

Schmelzpunkte der Krystalle: 60,8 (48,3) 57,6° 60,2 (48,3) 57,4° 60,3 (48,3) 57,5°

Diese Krystalle wurden zu der Fraktion No. **30** gegeben.

Untersuchung der Glyceride I und II.

Bevor die Feststellung der Zusammensetzung der beiden Glyceride I und II erfolgte, wurden diese, um möglichst alle Verunreinigungen — auch die, welche etwa durch die als Lösungsmittel verwendeten großen Äthermengen hineingekommen waren — zu entfernen, in Benzol gelöst, die Benzollösungen filtriert und die Glyceride daraus durch Zusatz von etwa der fünffachen Menge Alkohol ausgefällt bzw. aus der heißen Benzol-Alkohollösung krystallisieren gelassen.

Die beiden so gereinigten Glyceride zeigten nunmehr folgende Schmelzpunkte:

		Schmelzpunkte	
		(bzw. Umwandlungspunkte)	
Glycerid I		68,0 (51,3)	67,9°
„ II		58,0 (47,0)	57,9°

¹⁾ Der niedrige Schmelzpunkt dieser Fraktion war auf eine Unreinheit des verwendeten Äthers zurückzuführen.

Die aus beiden Glyceriden durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge und Zersetzung der alkoholfreien Seifen mit Salzsäure abgeschiedenen Fettsäuren hatten folgende Schmelzpunkte:

	Schmelzpunkt
Fettsäuren aus Glycerid I	62,9°
„ „ „ II	55,0°

Von den gereinigten Glyceriden wurden zunächst die Verseifungszahlen bestimmt; darauf wurden der Gehalt an Fettsäuren und die Säurezahl dieser Fettsäuren ermittelt und endlich die Fettsäuren nach dem Verfahren von W. Heintz auf ihre Zusammensetzung untersucht.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen¹⁾ waren folgende:

Glycerid I.

Die Bestimmung der Verseifungszahl, welche mittels alkoholischer Kalilauge in der Wärme erfolgte, lieferte bei halbstündiger Erhitzung auf dem Wasserbade folgende Ergebnisse:

Angew. Substanz	Verbrauch an Kaliumhydroxyd	Verseifungszahl		
		Gefunden	Berechnet für	
			Heptadekyl- distearin	Palmito- distearin
a) 2,5473 g	0,49678 g	195,0	Mittel 195,3	191,5 195,1
b) 2,3305 „	0,45560 „	195,5		
c) 1,3390 „	0,26228 „	195,9		
d) 1,7212 „	0,33554 „	194,9		

Zwecks Bestimmung des Gehaltes dieses Glycerides an Fettsäuren wurden die alkoholischen Seifenlösungen der beiden ersten Bestimmungen mit Wasser versetzt, der Alkohol verdunstet und nach Zusatz von Salzsäure die Fettsäuren mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Verdunsten des Äthers gewogen. Die Ergebnisse dieser Bestimmungen waren folgende:

Angew. Glycerid	Fettsäuren			
	Gefunden		Berechnet für	
			Heptadekyl- distearin	Palmito- distearin
a) 2,5473 g	2,4394 g = 95,67 %	Mittel 95,86 %	95,66 %	95,59 %
b) 2,3305 „	2,2382 „ = 96,04 %			

Die Bestimmung der Säurezahl dieser Fettsäuren lieferte folgende Ergebnisse:

Angew. Substanz	Verbrauch an Kaliumhydroxyd	Säurezahl		
		Gefunden	Berechnet für die Fettsäuren aus	
			Heptadekyl- distearin	Palmito- distearin
a) 0,9170 g	0,18766 g	204,6	Mittel 204,3	200,2 204,1
b) 1,6252 „	0,33159 „	204,0		

¹⁾ Den Berechnungen der Untersuchungsergebnisse wurden die internationalen Atomgewichte für 1912 zugrunde gelegt.

Untersuchung der Fettsäuren.

Zur genaueren Kennzeichnung der in dem Glyceride I vorhandenen Fettsäuren wurden die aus dem Glyceride in üblicher Weise durch Verseifung und Zersetzung mit Salzsäure abgeschiedenen Fettsäuren nach dem Verfahren von W. Heintz der fraktionierten Fällung mit einer Magnesiumacetatlösung, deren Gehalt in 1 ccm 0,1 g eines Gemisches gleicher Teile Palmitinsäure und Stearinsäure äquivalent war, unterworfen; es wurde hierbei in folgender Weise verfahren:

4,68 g Fettsäuren wurden in 150 ccm Alkohol gelöst, die schwach erwärmte Lösung mit 4,7 ccm Magnesiumacetatlösung versetzt und 4 Stunden bei 17–19° der Krystallisation überlassen; darauf wurden die ausgeschiedenen Magnesiumseifen (Fraktion No. 1) abfiltriert, zweimal mit geringen Alkoholmengen ausgewaschen und der Rückstand nach dem Verdunsten des Alkohols durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Die ausgeschiedenen Fettsäuren wurden nach dem Erkalten durch Filtration von der Salzsäure befreit, mit kaltem Wasser auf dem Filter gewaschen und darauf zwecks vollständiger Entfernung der Salzsäure noch zweimal mit Wasser gekocht und wie vorher behandelt. Nach dem Trocknen im Wasserdampftrockenschranke wurde darauf die Menge der Fettsäuren festgestellt und ihr Schmelzpunkt bestimmt.

Zu dem alkoholischen Filtrate der ersten Magnesiumseifenfällung wurden darauf wiederum 4,7 ccm Magnesiumacetatlösung hinzugegeben und weiter wie oben verfahren. In derselben Weise wurden im ganzen 9 fraktionierte Fällungen vorgenommen¹⁾. Von der Fraktion No. 3 an wurde die entstandene freie Essigsäure durch Zugabe von etwas Ammoniaklösung neutralisiert.

Da nach der Fällung der 9. Fraktion auf weiteren Zusatz von Magnesiumacetat eine wesentliche Ausscheidung von Magnesiumseifen nicht erfolgte, wurde die alkoholische Flüssigkeit mit größeren Mengen Wasser versetzt. Die sich hierbei ausscheidenden Magnesiumseifen wurden abfiltriert, in 50 ccm Alkohol gelöst und mit geringen Mengen gesättigter wässriger Bariumacetatlösung versetzt; die sich ausscheidenden Bariumseifen (Fraktion No. 10) wurden in derselben Weise wie die Magnesiumseifen behandelt.

Die so erhaltenen Ergebnisse waren folgende:

Fraktion	Fällung mit	Gewicht der Fettsäuren	Schmelzpunkt der Fettsäuren	Fraktion	Fällung mit	Gewicht der Fettsäuren	Schmelzpunkt der Fettsäuren
No. 1	Magnesiumacetat	0,49 g	66,0°	No. 6	Magnesiumacetat	0,44 g	63,5°
„ 2	„	0,40 „	65,8°	„ 7	„	0,71 ²⁾ g	58,2°
„ 3	„	0,64 ¹⁾ g	66,4°	„ 8	„	0,25 g	56,9°
„ 4	„	0,46 g	66,0°	„ 9	„	0,16 „	56,6°
„ 5	„	0,42 „	65,1°	„ 10	Bariumacetat	0,31 „	56,2°
Zusammen: 4,28 g							

Darauf wurden die Fettsäuren der Fraktionen No. 1–5 mit den Schmelzpunkten 65,1 bis 66,4° (= 2,41 g) in 50 ccm 90 %-igem Alkohol gelöst und bei Zimmertemperatur der

¹⁾ Vor der Fällung der Fraktion No. 3 wurde die durch die beiden ersten Fällungen gebildete freie Essigsäure durch Ammoniakzusatz neutralisiert; hieraus dürfte sich das hohe Gewicht dieser Fraktion erklären.

²⁾ Bei der Fällung der Fraktion No. 7 wurden versehentlich 10 ccm statt 4,7 ccm Magnesiumacetatlösung zugesetzt; hierdurch erklärt sich das hohe Gewicht dieser Fraktion.

Krystallisation überlassen. Nach dem Abfiltrieren wurde soviel Wasser zu dem Filtrat gegeben, daß die Flüssigkeit noch etwa 80% Alkohol enthielt und diese darauf abermals bei Zimmertemperatur der Krystallisation überlassen.

Nach dem Abfiltrieren der ausgeschiedenen Fettsäuren wurde in der Mutterlauge die Fraktion No. 6 (0,44 g) vom Schmelzpunkte 63,5° gelöst und die Flüssigkeit abermals der Krystallisation bei Zimmertemperatur überlassen.

Die ausgeschiedenen Fettsäuren dieser 3 Krystallisationen schmolzen zwischen 68—69°, ihre Menge betrug 2,54 g.

In der Mutterlauge der 3. Krystallisation wurde darauf die Fraktion No. 7 gelöst und in derselben Weise wie vorher verfahren. Die ausgeschiedenen Fettsäuren (Fraktion 11) schmolzen bei 62,5°; nach zweimaligem Umkrystallisieren aus 80%-igem Alkohol wurden Fettsäuren vom Schmelzpunkte 68,7° erhalten. In der ersten Mutterlauge der Fraktion 11 wurde darauf die Fraktion No. 8 und in den in derselben Weise gewonnenen weiteren Mutterlaugen nacheinander die Fraktionen No. 9 und 10 gelöst. Hierbei — bezw. schließlich durch weiteren Wasserzusatz — wurden nacheinander Fettsäuren von folgenden Schmelzpunkten erhalten:

	Fraktion No. 12	13	14	15
Schmelzpunkt	57,2°	56,0°	59,4°	59,7°

Darauf wurden die beiden Mutterlaugen vom weiteren Umkrystallisieren der Fraktion No. 11 sowie die Fraktionen No. 12 und 13 vereinigt und abermals in der oben beschriebenen Weise mit Magnesium- bzw. Bariumacetatlösung fraktioniert gefällt; hierbei wurden Fettsäuren mit folgenden Schmelzpunkten erhalten:

Fraktion	Fällung mit	Schmelzpunkt der Fettsäuren	Fraktion	Fällung mit	Schmelzpunkt der Fettsäuren
No. 16	Magnesiumacetat	60,8°	No. 21	Magnesiumacetat	55,7°
„ 17	„	58,0°	„ 22	„	59,1°
„ 18	„	57,2°	„ 23	„	61,0°
„ 19	„	57,1°	„ 24	Bariumacetat	60,5°
„ 20	„	56,1°			

Aus den Fraktionen No. 16 und 17 wurden durch Umkrystallisieren aus 80%-igem Alkohol weitere Fettsäuren vom Schmelzpunkt 68,7° gewonnen, während die aus deren Mutterlaugen mit Bariumacetat abgeschiedenen Fettsäuren den Schmelzpunkt 56,7° aufwiesen.

Zwecks weiterer Trennung der Fettsäuren wurden die Fraktionen No. 14, 15 und 22 mit den Schmelzpunkten 59,1—59,7°, zusammen 0,40 g, vereinigt und durch fraktionierte Fällung mit Magnesiumacetat bzw. Bariumacetat in 8 Fraktionen (No. 25—33) geteilt, die folgende Schmelzpunkte aufwiesen:

Fraktion	Fällung mit	Schmelzpunkt der Fettsäuren	Fraktion	Fällung mit	Schmelzpunkt der Fettsäuren
No. 26	Magnesiumacetat	55,8°	No. 30	Magnesiumacetat	61,0°
„ 27	„	57,0°	„ 31	„	61,5°
„ 28	„	59,8°	„ 32	„	61,5°
„ 29	„	60,3°	„ 33	Bariumacetat	61,3°

Die in vorstehenden fraktionierten Fällungen erhaltenen Einzelfraktionen wurden nunmehr zu folgenden 3 Hauptfraktionen A, B und C vereinigt, die nochmals aus 60%-igem Alkohol umkrystallisiert wurden:

Hauptfraktion	Einzelfractionen mit den Schmelzpunkten	Menge	Schmelzpunkt der vereinigten Fettsäuren	In % der an- gewendeten Fettsäuren (= 4,68 g)
A	68—69°	2,50 g	69,6°	53,4 %
B	55,7—57,2° (No. 18—21, 26, 27)	0,74 g	57,2°	15,8 %
C	59,8—61,5° (No. 23, 24, 28—32)	0,81 g	61,0°	6,6 %

Von diesen 3 Hauptfraktionen der Fettsäuren wurden darauf die Säurezahlen bestimmt; hierbei wurde in der Weise verfahren, daß die Fettsäuren mit einem Überschuß von alkoholischer Kalilauge 10 Minuten gekocht und darauf der Überschuß an Alkali wie bei der Bestimmung der Verseifungszahl mit Salzsäure zurücktitriert wurde. Zwecks Wiederholung der Bestimmung wurden nach vollständiger Entfernung des Alkohols die Seifen mit Salzsäure zersetzt und die abgeschiedenen Fettsäuren zu einer neuen Säurezahlbestimmung verwendet.

Die Ergebnisse waren folgende:

Hauptfraktion A (Schmelzpunkt 69,6°).

Angewendete Substanz	Verbrauch an Kaliumhydroxyd	Säurezahl
a) 1,8657 g	0,86859 g	197,6
b) 1,8192 „	0,85737 „	196,4
		Mittel 197,0

Hauptfraktion B (Schmelzpunkt 57,2°).

a) 0,7363 g	0,15428 g	209,5
b) 0,7187 „	0,15091 „	210,0
c) 0,7180 „	0,15091 „	210,2
		Mittel 209,9

Hauptfraktion C (Schmelzpunkt 61,0°).

a) 0,2963 g	0,06396 g	215,9
b) 0,2953 „	0,06396 „	216,6
		Mittel 216,3

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß die Fettsäuren der Hauptfraktion A mit dem Schmelzpunkt 69,6 und der Säurezahl 197,0 aus Stearinsäure (Schmelzpunkt 70°; Säurezahl 197,4) und die Hauptfraktion C mit dem Schmelzpunkt 61,0° und der Säurezahl 216,3 im wesentlichen aus Palmitinsäure (Schmelzpunkt 62,6°; Säurezahl 219,0°) bestanden; aus diesen Fettsäuren von C wurde nach der Bestimmung der Säurezahl durch Umkrystallisieren aus wenig Alkohol bei 5° eine Säure vom Schmelzpunkte 62,1° erhalten.

Die Säurezahl 209,9 der Hauptfraktion B mit dem Schmelzpunkte 57,2° liegt zwischen den Säurezahlen der Stearinsäure und Palmitinsäure; sie ist um 1,7 höher als die der Heptadekylsäure.

Da die Menge der Hauptfraktion A 53,4% der angewendeten Fettsäuren betrug, so ergibt sich, daß das Glycerid I mindestens zwei Moleküle Stearinsäure enthalten muß. Da ferner in diesem Glycerid auch Palmitinsäure als wesentlicher Bestandteil nachgewiesen ist, so kann in dem Glycerid I nur ein Palmitodistearin vorliegen, wofür auch die gefundene Verseifungszahl 195,3 sowie die Säurezahl seiner Fettsäuren 204,3 sprechen.

Der Befund von Kreis und Hafner, die das unlöslichste Glycerid des Schweinefettes für ein Heptadekyldistearin hielten, erscheint demnach nicht zutreffend; hiergegen spricht auch der Schmelzpunkt, welcher für die Fettsäuren des Glycerides I gefunden wurde. Die Fettsäuren eines Palmitodistearins bestehen aus einem Gemisch von 1 Molekül Palmitinsäure und 2 Molekülen Stearinsäure; ein derartiges Gemisch weist nach den Untersuchungen von W. Heintz einen Schmelzpunkt von 62,6—62,7° auf. Für ein Gemisch von 1 Molekül Heptadekylsäure¹⁾ und 2 Molekülen Stearinsäure dagegen fanden wir den Schmelzpunkt 64,7°.

Die Fettsäuren, welche aus dem Glycerid I abgeschieden wurden, zeigten aber nicht diesen Schmelzpunkt, sondern einen solchen von 62,9°, wie ihn annähernd auch W. Heintz für ein den Fettsäuren aus Palmitodistearin entsprechendes Gemisch von Palmitinsäure und Stearinsäure fand; er stimmt auch überein mit dem, welchen wir für die Fettsäuren des Palmitodistearins aus Hammeltalg²⁾ fanden, nämlich 62,8°.

Während also die Schmelzpunkt der Fettsäuren des Palmitodistearins aus Hammeltalg und des ebenfalls als ein Palmitodistearin sich erweisenden Glycerides I aus dem Schweinefett übereinstimmen, weichen die Schmelzpunkte der beiden Glyceride selbst wesentlich, nämlich um 5°, voneinander ab, denn es beträgt der Schmelzpunkt des

Palmitodistearins aus Hammeltalg . . . 63,0°

„ „ Schweinefett . . . 68,0°

Auch die Krystallform dieser beiden Palmitodistearine ist sehr verschieden, worüber demnächst näher berichtet werden wird. Da nach den Ergebnissen der chemischen Untersuchung aber nicht daran gezweifelt werden kann, daß es sich bei beiden Glyceriden tatsächlich um ein Palmitodistearin handelt, so bleibt für die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften (Krystallform und Schmelzpunkt) beider Glyceride nur die Erklärung, daß es sich um die beiden nach der Theorie bei gemischten Glyceriden mit 2 verschiedenen Fettsäureradikalen möglichen physikalisch isomeren Palmitodistearine handelt, nämlich um das α - und das β -Palmitodistearin³⁾ von den Formeln:

Um Klarheit darüber zu erhalten, welches von den beiden aus Hammeltalg bezw. Schweinefett dargestellten Palmitodistearinen die α - und welches die β -Verbindung ist, haben wir β -Palmitodistearin aus α -Dichlorhydrin synthetisch nach dem Verfahren von Guth dargestellt. Über die Ergebnisse dieser Synthese wird in der

¹⁾ Für die Herstellung dieses Gemisches wurde Stearinsäure vom Schmelzpunkt 69,4° und die in Gemeinschaft mit R. Limprich (Diese Zeitschrift 1912, 23, 461) synthetisch dargestellte Heptadekylsäure vom Schmelzpunkt 60,2° angewendet. Ein Gemisch von 2 Molekülen Heptadekylsäure und 1 Molekül Stearinsäure, wie es dem Fettsäuregemisch eines Stearodiheptadekylins entspricht, zeigte den Schmelzpunkt 61,5°.

²⁾ Diese Zeitschrift 1909, 17, 393.

³⁾ Über die Bezeichnung der gemischten Glyceride vergl. die nachfolgende Abhandlung von A. Bömer und R. Limprich in dieser Zeitschrift 1913, 25, 354.

nachfolgenden Abhandlung (S. 356—366) berichtet; aus ihnen geht hervor, daß das Palmitodistearin aus Hammeltalg der synthetisch dargestellten β -Verbindung entspricht, und daher wollen wir einstweilen das diesem isomere Glycerid I aus Schweinefett als α -Palmitodistearin bezeichnen.

Unsere Untersuchungen haben somit ergeben, daß das schwerlöslichste Glycerid des untersuchten Schweinefettes ein gemischtes Glycerid der Palmitin- und Stearinsäure, nämlich α -Palmitodistearin ist, das bei 68,0° (korrigiert 68,5°) schmilzt und dessen Umwandlungspunkt bei 51,3° (korrigiert 51,5°) liegt.

Tristearin war in dem untersuchten Schweinefett nicht nachweisbar.

Glycerid II.

Die Bestimmung der Verseifungszahl, in der gleichen Weise wie bei Glycerid I ausgeführt, lieferte folgende Ergebnisse:

Angew. Substanz	Verbrauch an Kaliumhydroxyd	Verseifungszahl	
		Gefunden	Berechnet für Stearodipalmitin
a) 1,9648 g	0,39826 g	202,7	Mittel 201,6
b) 1,8890 „	0,37250 „	202,6	

Die Bestimmung des Gehaltes dieses Glycerides an Fettsäuren wurde in der oben bei Glycerid I beschriebenen Weise vorgenommen; sie ergab:

Angew. Substanz	Fettsäuren	
	Gefunden	Berechnet für Stearodipalmitin
a) 1,9648 g	1,8811 g = 95,74 %	Mittel 95,45 %
b) 1,8982 „	1,8175 „ = 95,75 „	

Die Bestimmung der Säurezahl dieser Fettsäuren lieferte folgende Ergebnisse:

Angew. Substanz	Verbrauch an Kaliumhydroxyd	Säurezahl	
		Gefunden	Berechnet für die Fettsäuren aus Stearodipalmitin
a) 1,8811 g	0,39900 g	312,1	Mittel 211,2
b) 1,8175 „	0,38640 „	212,6	
c) 1,9576 „	0,41608 „	212,5	
d) 1,7257 „	0,36404 „	211,0	

Untersuchung der Fettsäuren.

Ebenso wie bei dem Glyceride I (vergl. S. 344) wurde auch bei dem Glyceride II zwecks genauerer Kennzeichnung der darin vorhandenen Fettsäuren das zu den vorstehenden Säurezahlbestimmungen verwendete Fettsäuregemisch nach dem Verfahren von W. Heintz der fraktionierten Fällung mit Magnesiumacetatlösung unterworfen.

Bei der Fraktionierung wurden 5,65 g Fettsäuren angewendet, zu jeder der Fraktionen I—IX — mit Ausnahme von Fraktion VII¹⁾ — 5,65 ccm Magnesiumacetatlösung zugesetzt und im übrigen wie beim Glycerid I verfahren. Die erhaltenen Ergebnisse waren folgende:

¹⁾ Vergl. die Anmerkung ²⁾ zu S. 349.

Fraktion	Fällung mit	Gewicht der Fettsäuren	Schmelzpunkt der Fettsäuren	Fraktion	Fällung mit	Gewicht der Fettsäuren	Schmelzpunkt der Fettsäuren
No. 1	Magnesiumacetat	0,33 g	56,7 ⁰	No. 6	Magnesiumacetat	0,49 g	55,7 ⁰
„ 2	„	0,42 „	56,5 ⁰	„ 7	„	0,75 „ ²⁾	54,2 ⁰
„ 3	„	0,82 „ ¹⁾	56,4 ⁰	„ 8	„	0,40 „	55,3 ⁰
„ 4	„	0,53 „	56,4 ⁰	„ 9	„	0,55 „	58,5 ⁰
„ 5	„	0,54 „	56,2 ⁰	„ 10	Bariumacetat	0,40 „	57,7 ⁰
Zusammen: 5,23 g							

Darauf wurden die Fettsäuren der Fraktionen No. 1—5, zusammen 2,64 g, in 100 ccm Alkohol gelöst und aus der Lösung durch Magnesiumacetat 2 Fraktionen No. 11 und 12 von 0,40 g und 0,26 g Fettsäuren abgeschieden, welche die Schmelzpunkte 61,0° und 60,9° aufwiesen. Diese beiden Fraktionen wurden vereinigt und aus 40 ccm 66%-igem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 66,8° und nach nochmaligem Umkrystallisieren aus 90%-igem Alkohol den Schmelzpunkt 68,0°. In den Mutterlaugen von diesen beiden Krystallisationen wurden die mit Bariumacetat aus der Mutterlauge der Fraktion No. 12 abgeschiedenen Fettsäuren gelöst, worauf eine Fettsäure-Fraktion (No. 13) vom Schmelzpunkte 59,8° erhalten wurde; in der Mutterlauge dieser Fraktion wurde nun die Fraktion No. 6 gelöst und die Lösung der Krystallisation bei Zimmertemperatur überlassen. Hierbei wurde die Fraktion No. 14 erhalten; in der Mutterlauge dieser Fraktion wurde die Fraktion No. 7 gelöst usw. und in gleicher Weise auch die Fraktion No. 8 behandelt. Auf diese Weise wurden die weiteren Fraktionen No. 15 und 16 erhalten. Die Schmelzpunkte der Fraktionen No. 13—16 waren folgende:

Fraktion No. 13	No. 14	No. 15	No. 16
Schmelzpunkt . . . 59,8°	56,1°	57,3°	58,0°

Aus der Fraktion No. 13 wurden durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol Krystalle vom Schmelzpunkte 68,0° erhalten. Die Mutterlaugen von diesen 3 Krystallisationen wurden darauf durch Magnesium- bzw. Bariumacetat in 5 Fraktionen (No. 17—21) geteilt, die folgende Schmelzpunkte aufwiesen:

Fraktion	Fällung mit	Schmelzpunkt der Fettsäuren	Fraktion	Fällung mit	Schmelzpunkt der Fettsäuren
No. 17	Magnesiumacetat	56,7 ⁰	No. 20	Magnesiumacetat	60,2 ⁰
„ 18	„	55,3 ⁰	„ 21	Bariumacetat	61,0 ⁰
„ 19	„	58,5 ⁰			

Nunmehr wurden die Fraktionen No. 9, 10, 16 und 19 mit den Schmelzpunkten 57,7 bis 58,5° wieder vereinigt und durch Fällung mit Magnesium- bzw. Bariumacetat in die folgenden 13 Fraktionen No. 22—34 zerlegt:

Fraktion	Fällung mit	Schmelzpunkt der Fettsäuren	Fraktion	Fällung mit	Schmelzpunkt der Fettsäuren
No. 22	Magnesiumacetat	56,9 ⁰	No. 29	Magnesiumacetat	59,7 ⁰
„ 23	„	57,5 ⁰	„ 30	„	59,6 ⁰
„ 24	„	57,7 ⁰	„ 31	„	59,7 ⁰
„ 25	„	58,4 ⁰	„ 32	„	59,5 ⁰
„ 26	„	59,0 ⁰	„ 33	„	59,0 ⁰
„ 27	„	59,3 ⁰	„ 34	Bariumacetat	58,3 ⁰
„ 28	„	59,3 ⁰			

¹⁾ Vor der Fällung der Fraktion No. 3 wurde die durch die beiden ersten Fällungen gebildete freie Essigsäure durch Zusatz von Ammoniak neutralisiert; hierdurch erklärt sich das hohe Gewicht dieser Fraktion.

²⁾ Bei der Fällung dieser Fraktion wurden versehentlich 10 ccm statt 5,65 ccm Magnesiumacetatlösung zugesetzt; hieraus erklärt sich das hohe Gewicht dieser Fraktion.

Darauf wurden die Fraktionen No. 14, 15, 17, 18, 22, 23 und 24 wieder zusammengegeben und mit Magnesium- bzw. Bariumacetat abermals fraktioniert gefällt; die Ergebnisse waren folgende:

Fraktion	Fällung mit	Schmelzpunkt der Fettsäuren	Fraktion	Fällung mit	Schmelzpunkt der Fettsäuren
No. 35	Magnesiumacetat	61,2°	No. 39	Magnesiumacetat	56,8°
„ 36	„	56,8°	„ 40	„	55,9°
„ 37	„	56,9°	„ 41	„	59,5°
„ 38	„	57,1°	„ 42	Bariumacetat	60,3°

Aus der Fraktion No. 35 wurden durch zweimalige Fällung mit Magnesiumacetat 2 neue Fraktionen mit den Schmelzpunkten 67,0° und 65,7° gewonnen, die beim Umkrystallisieren aus wenig Alkohol Krystalle vom Schmelzpunkt 68,0° gaben.

Die bei vorstehenden fraktionierten Fällungen erhaltenen Einzelfraktionen wurden nunmehr nach Maßgabe ihrer Schmelzpunkte zu drei Hauptfraktionen A, B und C in der Weise vereinigt, daß A die schwerlöslichen, C die leichtestlöslichen Glyceride und B die in der Löslichkeit zwischen beiden stehenden Glyceride umfaßte. Alle drei Hauptfraktionen, nochmals aus wässerigem Alkohol umkrystallisiert, lieferten folgende Ergebnisse:

Hauptfraktion	Einzelfraktionen mit den Schmelzpunkten	Menge	Schmelzpunkt der vereinigten Fettsäuren
A	68,0° und darüber	0,844 g	68,8°
B	55,3 — 57,1°	0,873 g	56,9°
C	58,3 — 61,0°	0,770 g	60,2°

Wie aus dieser Zusammenstellung hervorgeht, sind bei der Trennung der Fettsäuren beim Glycerid II größere Verluste eingetreten als beim Glycerid I. Dies rührt im wesentlichen daher, daß zweimal größere Mengen von Fettsäuren durch Verbrennen in Verlust gegangen sind.

Von diesen drei Hauptfraktionen der Fettsäuren wurden darauf in der oben (S. 346) bei dem Glycerid I geschilderten Weise die Säurezahlen bestimmt und hierbei folgende Ergebnisse erhalten:

Hauptfraktion A (Schmelzpunkt 68,8°).

Angewendete Substanz	Verbrauch an Kaliumhydroxyd	Säurezahl	
a) 0,8322 g	0,16494 g	198,2	} Mittel 197,5
b) 0,8178 „	0,16157 „	197,6	
c) 0,6382 „	0,12558 „	196,8	

Hauptfraktion B (Schmelzpunkt 56,9°).

a) 0,8560 g	0,17897 g	209,1	} Mittel 209,4
b) 0,8471 „	0,17756 „	209,6	

Hauptfraktion C (Schmelzpunkt 60,2°).

a) 0,6388 g	0,13913 g	217,8	} Mittel 217,6
b) 0,6300 „	0,12689 „	217,3	

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß die Fettsäuren der Hauptfraktion A mit dem Schmelzpunkt $68,8^{\circ}$ und der Säurezahl 197,5 aus nahezu reiner Stearinsäure (Schmelzpunkt 70° ; Säurezahl 197,4) und die der Hauptfraktion C mit dem Schmelzpunkte $60,2^{\circ}$ und der Säurezahl 217,6 im wesentlichen aus Palmitinsäure (Schmelzpunkt $62,6^{\circ}$; Säurezahl 219,0) bestanden. Die Fettsäuren dieser Hauptfraktion C wurden nach der Bestimmung der Säurezahlen noch einmal durch Fällung mit Magnesiumacetat in zwei Teile geteilt und der löslichere Teil einmal aus Alkohol bei 5° umkrystallisiert; hierbei wurde eine Säure vom Schmelzpunkt $61,5^{\circ}$ erhalten, der also dem der reinen Palmitinsäure sehr nahe kommt. Die Säurezahl 209,4 der Hauptfraktion B mit dem Schmelzpunkte $56,9^{\circ}$ liegt zwischen den Säurezahlen der Stearinsäure und Palmitinsäure. Ihr Schmelzpunkt entspricht ungefähr dem eines Gemisches von gleichen Teilen von Stearinsäure und Palmitinsäure, welchen W. Heintz zu $56,6^{\circ}$ fand, während wir für reine synthetisch dargestellte Heptadekylsäure den Schmelzpunkt $60,2^{\circ}$ fanden.

Aus den vorstehenden Untersuchungsergebnissen geht hervor, daß es sich bei dem Glycerid II ebenso wie bei dem Glycerid I um ein gemischtes Glycerid der Stearinsäure und Palmitinsäure handelt. Die Verseifungszahl beweist ferner, daß dieses gemischte Glycerid ein Stearodipalmitin ist; sie ist zwar etwas höher (202,7), als diesem Glycerid entspricht (201,6), doch liegt die Abweichung fast innerhalb der unvermeidlichen Fehlergrenzen.

In der II. Mitteilung¹⁾ habe ich auch bereits ein aus Hammeltalg gewonnenes Stearodipalmitin beschrieben, das in seinem Schmelzpunkte $57,3^{\circ}$ (korrigiert $57,5^{\circ}$) von dem des jetzt aus Schweinefett dargestellten Glycerides, nämlich $58,0^{\circ}$ (korrigiert $58,2^{\circ}$) etwas abweicht. Es muß vorläufig dahingestellt bleiben, ob diese Abweichung etwa auf Isomerie der beiden Stearodipalmitine zurückzuführen ist — ähnlich wie bei den beiden entsprechenden Palmitodistearinen — oder ob geringe Beimengungen eines anderen Glycerides, vielleicht des Tripalmitins, die durch die dreifache fraktionierte Lösung nicht entfernt worden sind, als Ursache des etwas höheren Schmelzpunktes des Stearodipalmitins aus dem Schweinefett anzusehen sind. Für diese Annahme könnten die etwas zu hoch gefundene Verseifungszahl dieses Glycerides sowie der etwas niedrigere Schmelzpunkt der daraus gewonnenen Fettsäuren (55°) gegenüber dem der entsprechenden Fettsäuren des Hammeltalg-Glycerides ($55,5^{\circ}$) hindeuten.

Unsere Untersuchungen haben somit ergeben, daß im Schweinefette neben dem α -Palmitostearin als weiteres gemischtes Glycerid ein Stearodipalmitin vorkommt, dessen Schmelzpunkt bei $58,0^{\circ}$ (korrigiert $58,2^{\circ}$) liegt und das einen Umwandlungspunkt von $47,0^{\circ}$ (korrigiert $47,1^{\circ}$) aufweist.

Die Menge des Palmitodistearins und des Stearodipalmitins im Schweinefett.

Aus den bereits in der II. Mitteilung²⁾ aufgeführten Gründen kann natürlich bei der vorstehend beschriebenen Darstellung der unlöslichsten Glyceride des Schweinefettes von einer quantitativen Gewinnung dieser Glyceride keine Rede sein, trotzdem dürfte es aber doch von Interesse sein, sich ein ungefähres Bild von den Mengenverhältnissen

¹⁾ Diese Zeitschrift 1909, 17, 389. — Dort ist das Glycerid als Dipalmitostearin bezeichnet.

²⁾ Diese Zeitschrift 1909, 17, 395.

zu machen, in welchen Palmitodistearin und Stearodipalmitin im Schweinefett vorkommen. Unter der Annahme, daß lediglich diese beiden Glyceride in den über 55° schmelzenden Fraktionen des Schweinefettes vorkommen, können wir auf Grund der gefundenen Mengen der einzelnen, nicht einheitlichen Fraktionen (Zwischenfraktionen) und deren Verseifungszahlen die Menge der beiden Glyceride berechnen, wie dies auch früher bei der Untersuchung des Hammeltalges¹⁾ geschehen ist.

Die Verseifungszahlen der Zwischenfraktionen No. 30—34 waren folgende:

Tabelle XXIV.
Verseifungszahlen der Zwischenfraktionen.

Zwischen- fraktion	Angew. Substanz	Verbrauch an Kaliumhydroxyd	Verseifungszahl
No. 30	2,6025 g	0,52292 g	200,9
	2,0650 „	0,41427 „	200,6
	2,2365 „	0,44785 „	200,2
			Mittel: 200,6
No. 31	2,0352 g	0,40298 g	197,9
	1,2023 „	0,23231 „	199,0
			Mittel: 198,5
No. 32	2,3903 g	0,46986 g	196,6
	1,6055 „	0,31522 „	196,3
	1,6962 „	0,33271 „	196,2
			Mittel: 196,4
No. 33	1,8103 g	0,35529 g	196,3
	1,3705 „	0,26753 „	195,3
			Mittel: 195,8
No. 34	1,8903 g	0,36865 g	195,0
	1,8497 „	0,36093 „	195,1
			Mittel: 195,1

Bei der unter 58° schmelzenden Fraktion No. 23 und den mit dieser vereinigten ersten Mutterlaugen der Fraktionen No. 24 und 25 (vergl. S. 342) wurde von der Bestimmung der Verseifungszahl abgesehen, da sie, wie aus der positiven Halogen-Reaktion mit Kupferoxyd hervorging, noch chlorjodhaltige Glyceride enthielten. Berücksichtigt man aber, daß ihr Schmelzpunkt (57,5°) dem des Stearodipalmitins (58°) sehr nahe liegt und daß andererseits in den noch niedriger schmelzenden, nicht weiter verarbeiteten Mutterlaugen zweifellos auch noch gewisse Mengen dieses Glycerides vorhanden waren, so kann man diese unter 58° schmelzende Fraktion unbedenklich ganz dem Stearodipalmitin hinzuzählen.

Legen wir der Berechnung die Verseifungszahlen 195,1 für Palmitodistearin und 201,6 für Stearodipalmitin zugrunde, so ergibt sich für die Gesamtmenge dieser beiden Glyceride folgendes Bild:

¹⁾ Diese Zeitschrift 1909, 17, 395.

Tabelle XXV.

Fraktion No.	Schmelzpunkte		Gewicht der Fraktionen g	Verseifungs- zahl	Gehalt der Fraktionen an				
	der Glyceride ° C	der Fettsäuren ° C			Stearodipalmitin		Palmitodistearin		
					%	g	%	g	
23	57,5 (46,3)	57,0	54,3	2,5	—	100	2,5	—	—
—	Reines Stearodipalmitin		18,5	—	100	18,5	—	—	—
30	59,9 (48,3)	57,3	56,8	10,0	200,6	86	8,6	14	1,4
31	62,2 (50,0)	61,6	57,2	4,9	198,5	52	2,5	48	2,4
32	64,0 (50,3)	63,8	60,9	6,5	196,4	20	1,3	80	5,2
33	65,3 (51,4)	65,1	62,1	6,5	195,8	11	0,7	89	5,8
34	[65,5—67,0] ¹⁾	62,7	11,6	195,1	—	—	—	100	11,6
—	Reines Palmitodistearin		33,0	—	—	—	—	100	33,0
Im Ganzen					—	34,1	—	—	49,4

¹⁾ Von dieser Fraktion wurde nach der Vereinigung der Unterfraktionen der Schmelzpunkt nicht bestimmt; die Schmelzpunkte der Unterfraktionen lagen zwischen 65,5 und 67,0°.

Da 2 kg Schweinefett verarbeitet wurden, sind demnach die prozentualen Mengen von Stearodipalmitin und α -Palmitodistearin in dem untersuchten Schweinefett nicht sehr groß; unter Berücksichtigung der zahlreichen unvermeidlichen Verluste dürfte man der Wirklichkeit am nächsten kommen, wenn man den Gehalt an Stearodipalmitin auf etwa 2% und den an α -Palmitodistearin auf etwa 3% schätzt.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die hauptsächlichsten Ergebnisse dieser Arbeit sind folgende:

1. Durch wiederholte fraktionierte Lösung mittels Äthers lassen sich aus dem Schweinefett reine Glyceride gesättigter Fettsäuren abscheiden.
2. Tristearin ist im Schweinefett, im Gegensatz zum Rinds- und Hammeltalg, nicht vorhanden.
3. Das unlöslichste Glycerid des Schweinefettes ist nicht, wie Kreis und Hafner gefunden haben, ein Heptadekyldistearin, sondern ein Palmitodistearin. Das Vorkommen von Heptadekylsäure im Schweinefett ist nicht erwiesen.
4. Das Palmitodistearin des Schweinefettes ist im Schmelzpunkt und in der Krystallform wesentlich verschieden von dem Palmitodistearin des Hammeltalges. Das Palmitodistearin des Hammeltalges ist anscheinend das β -Palmitodistearin, das des Schweinefettes das α -Palmitodistearin.
5. Neben dem α -Palmitodistearin enthält das Schweinefett als zweites Glycerid gesättigter Fettsäuren ein Stearodipalmitin (Dipalmitostearin); ob dieses mit dem Stearodipalmitin des Hammeltalges identisch oder isomer ist, muß dahingestellt bleiben.
6. Stearodipalmitin und α -Palmitodistearin des Schweinefettes zeigen, sowohl aus Lösung krystallisiert als auch aus dem Schmelzfluß erstarrt, je denselben Schmelzpunkt, nämlich:

	Schmelzpunkt	Umwandlungspunkt
Stearodipalmitin:	58,0° (korrigiert 58,2°)	47,0° (korrigiert 47,1°)
α -Palmitodistearin:	68,0° (korrigiert 68,5°)	51,3° (korrigiert 51,5°).

7. In dem untersuchten Schweinefette betrug die Menge des Stearodipalmitins etwa 2% und die des α -Palmitodistearins etwa 3%.