

Zur Synthese der natürlichen Fette vom Stand- punkt der Phasenlehre.

(I. Mitteilung.)

Das ternäre System Tristearin-Tripalmitin-Triolein

von

R. Kremann und R. Schoulz.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 6 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juni 1912.)

Die bislang nach unserem Wissen nicht durchgeführte Untersuchung des ternären Systems Tripalmitin-Tristearin-Triolein vom Standpunkte der Phasenlehre bietet auch vom biochemischen Standpunkt ein gewisses Interesse, insofern als der Hauptsache nach die tierischen und pflanzlichen Fette ja aus diesen drei Glycerinestern der Palmitin-, Stearin- und Ölsäure bestehen. Die nebenher noch vorhandenen Fettsäuren werden zwar Unterschiede im Verhalten der natürlichen Fette bedingen gegenüber den von uns untersuchten, wenn wir so sagen können, »theoretischen Fetten«, die nur aus den drei genannten Estern in den allerverschiedensten Verhältnissen bestanden, aber für das prinzipielle Verhalten der natürlichen Fette vom Standpunkte der Phasenlehre wird das von uns untersuchte ternäre System die Grundlage bilden können.

Weiteren Untersuchungen soll es vorbehalten bleiben, den Einfluß der freien Fettsäuren auf das hier behandelte ternäre System festzustellen.

Experimenteller Teil.

I. Die drei binären Systeme: 1. Tripalmitin-Tristearin, 2. Tristearin-Triolein, 3. Tripalmitin-Triolein.

Zur Untersuchung dieser drei binären Systeme wurden wechselnde Mengen je zweier dieser Stoffe zusammengewogen, zu einer homogenen Schmelze erhitzt und durch Aufnahme von Zeitabkühlungskurven versucht, die Anfangs- und Endpunkte der Krystallisation festzustellen.

Eine besondere Schwierigkeit lag darin, daß sowohl das spontane Krystallisationsvermögen als auch die Krystallisationsgeschwindigkeit in den untersuchten Schmelzen abnorm geringe Werte besaßen. Wir verfahren deshalb in der Weise, daß wir, nachdem der Beginnpunkt der primären Krystallisation annähernd festgelegt war, mit Krystallen des einen, beziehungsweise beider Stoffe im geeigneten Zeitpunkte impften, wodurch zwar die Unterkühlungserscheinungen zurückgedrängt, jedoch trotzdem keinesfalls vollends aufgehoben werden konnten. Alle Zeitabkühlungskurven trugen daher bestehenden Charakter.

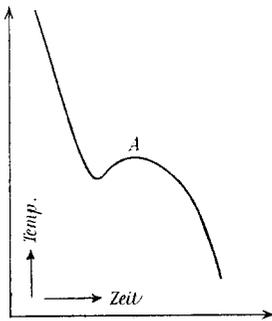


Fig. 1.

Den Maximumpunkt *A* auf diesen Zeitabkühlungskurven sahen wir als den Beginnpunkt der Krystallisation an und sind

die diesen Punkten entsprechenden Temperaturen für alle untersuchten Mischungen in den folgenden Tabellen mitgeteilt. Wir halten es aber, wie gleich betont sein soll, nicht für ausgeschlossen, daß in Wirklichkeit die Temperaturen infolge der nicht zu vermeidenden Unterkühlungserscheinungen noch um etwa 1 bis 2° höher liegen können.

Die von uns verwendeten Substanzen waren reine Kahlbaum'sche Präparate.

Für reines Tristearin leiteten wir den Gleichgewichtspunkt fest—flüssig aus dem erwähnten Maximum *A* zu $56\cdot0^\circ$ ab. In der Literatur sind für Tristearin zwei Schmelzpunkte angegeben, der erste bei 55° , der zweite bei $71\cdot5^\circ$.

Ist diese Angabe richtig, so würde der Schmelzpunkt bei $71\cdot5^\circ$ als Gleichgewichtspunkt flüssig—krystallinisch-flüssig, der Schmelzpunkt bei 55° als Gleichgewichtspunkt krystallinisch-flüssig—fest anzusprechen sein.

Wir haben deshalb mit größeren Mengen den Verlauf der Erscheinungen beim Abkühlen einer Schmelze von reinem Tristearin von zirka 85° ab genau und öfter beobachtet und niemals eine Trübung bei etwa 71° wahrnehmen können, sondern nur stets eine primäre Ausscheidung zwischen 55 und 57° , die also mit dem einzigen Erstarrungspunkt bei $56\cdot0^\circ$, wie er sich aus den Zeitabkühlungskurven ergibt, identisch ist.

In gleicher Weise leiteten wir den Gleichgewichtspunkt fest—flüssig von Tripalmitin zu $62\cdot6^\circ$ ab, während nach Literaturangaben der Schmelzpunkt bei 62° liegen soll.

Besondere Schwierigkeiten beobachteten wir beim Triolein. Durch Zeitabkühlungskurven konnte bei noch so langsamem Tempo ein dem Erstarren des Trioleins entsprechender Haltspunkt nicht beobachtet werden, obgleich innerhalb des Temperaturintervalles von $+20^\circ$ bis -10° ein völliges Festwerden der Schmelze konstatiert worden war.

Nur mittels Zeitauftauungskurven, die bei langsamem Erhitzen des vollkommen erstarrten Trioleins aufgenommen wurden, konnte ein dem Schmelzpunkte entsprechender thermischer Effekt bei -7° beobachtet werden, der mit dem in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt des Trioleins von -6° in guter Übereinstimmung steht.

Die bei den einzelnen binären Systemen erhaltenen Versuchsergebnisse geben die drei folgenden Tabellen I bis III wieder.

Tabelle I.

Binäres System: Tripalmitin-Tristearin.

$\%_0$ Tripalmitin	$\%_0$ Tristearin	Temperatur
0·0	100·0	56·0°
10·0	90·0	60·4
12·5	88·0	60·1
25·0	75·0	58·0
30·6	69·4	57·8
39·8	60·2	56·0
47·0	53·0	57·2
50·0	50·0	56·2
56·2	43·8	55·1
68·8	31·2	54·5
91·6	8·4	60·4
100·0	0·0	62·6

Tabelle II.

Binäres System: Tristearin-Triolein.

$\%_0$ Tristearin	$\%_0$ Triolein	Temperatur
0·0	100·0	— 7·0°
4·8	95·2	+ 28·0
14·7	85·3	44·0
23·3	76·7	50·7
31·2	68·8	56·0
52·8	47·2	64·3
74·6	25·4	64·3
100·0	0·0	56·0

Tabelle III.

Binäres System: Tripalmitin-Triolein.

$\%_0$ Tripalmitin	$\%_0$ Triolein	Temperatur
0·0	100·0	— 7·0°
6·1	93·9	+ 25·0
21·5	78·5	48·2
26·1	73·9	50·0
47·0	53·0	56·9
72·8	27·2	60·9
100·0	0·0	62·6

Die in der letzten Spalte der Tabelle verzeichneten Temperaturen entsprechen nach dem oben Gesagten dem Beginnpunkt der primären Krystallisation. Eine zweite, eutektische Krystallisation konnte in keinem der untersuchten Fälle beobachtet werden, weshalb wir auf die Bildung isomorpher Mischkrystalle schließen.

Die vollständige Mischbarkeit im festen Zustande geht beim System Tripalmitin-Tristearin schon aus dem Verlauf der Kurve der primären Erstarrung hervor, wie sie in Fig. 2 als Kurve P_1B_1AS eingezeichnet ist.

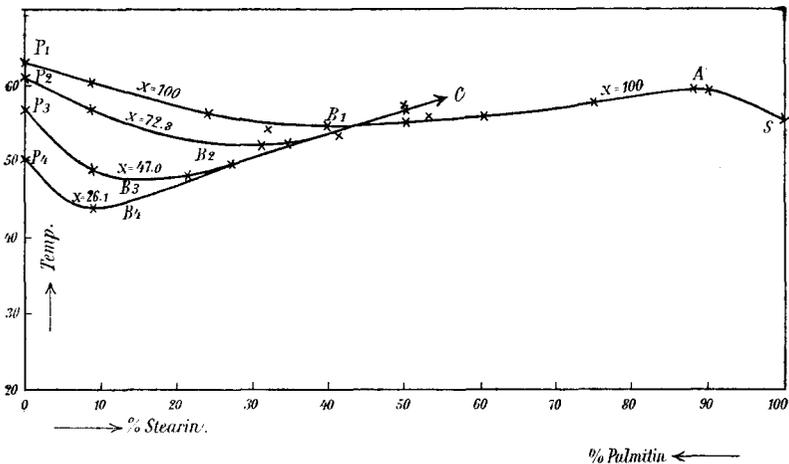


Fig. 2.

Der Erstarrungspunkt von reinem Tristearin S steigt auf Zusatz von Palmitin an, durchläuft ein Maximum bei A , dann ein Minimum bei B , um dann zum Erstarrungspunkte von reinem Tripalmitin P_1 anzusteigen. Wir haben es hier mit einer Kombination der Typen II und III¹ vollständiger Mischbarkeit im festen Zustande zu tun.²

Die beiden Ester verhalten sich also ähnlich wie die Säuren Stearinsäure und Palmitinsäure, die nach Carlinfanti

¹ Typenbezeichnungen nach Bakhuiz Roozeboom.

² Solche Kombinationen mehrerer Typen von Mischbarkeit im festen Zustande hat Hevesy (Z. f. phys. Ch., 73, 667) an den Systemen KOH—RbOH (Kombination zweier Typen II, also zwei Maxima und ein Minimum und NaOH—RbOH (Kombination von Type III und V) beobachtet.

und Levi-Malvano¹ eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen liefern. Aus der Tatsache, daß bei 50 Molprozent der beiden Stoffe eine kleine Erhöhung, und zwar um $\frac{1}{4}^\circ$, von der sonst durch ein Minimum verlaufenden Kurve vorliegt, schließen die Verfasser auf die Existenz einer äquimolekularen Verbindung von Stearinsäure und Palmitinsäure. Wir möchten einen ähnlichen Schluß aus dem Verlauf unserer

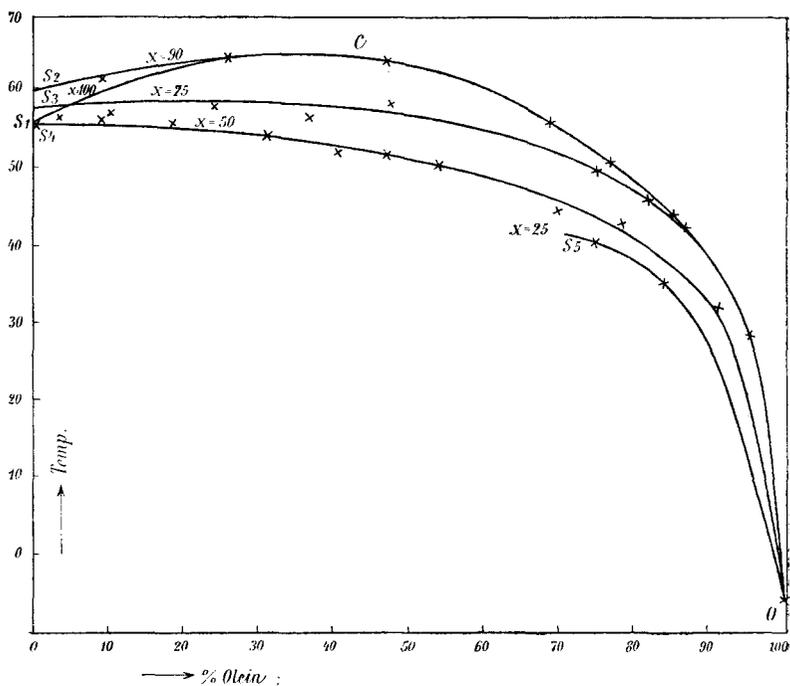


Fig. 3.

Kurve im Hinblick auf die bei uns wenigstens vorliegende Fehlergrenze von 1 bis 2° nicht ziehen. Die Beobachtung der Krystallisationsintervalle ist aus den oben erwähnten Gründen (Unterkühlung) aus den Zeitabkühlungskurven nicht zu entnehmen. Wir schätzen aus unseren Beobachtungen über die Konsistenz der Schmelzen bei den verschiedenen Temperaturen, daß die Krystallisationsintervalle nur klein sein können,

¹ Gazz. chim., 39, 313 (1900), und de Visser, Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas, 17, 112 (1898).

die Kurve vollständiger Erstarrung nur wenige Grade unter der beginnenden Erstarrung zu liegen kommen dürfte.

Ganz Analoges gilt für die binären Systeme Tristearin-Triolein (Fig. 3, Kurve S_4CO) und Tripalmitin-Triolein (Fig. 4, Kurve PO). Auch hier müssen wir auf Bildung fester Lösungen im gesamten Konzentrationsgebiet schließen, im

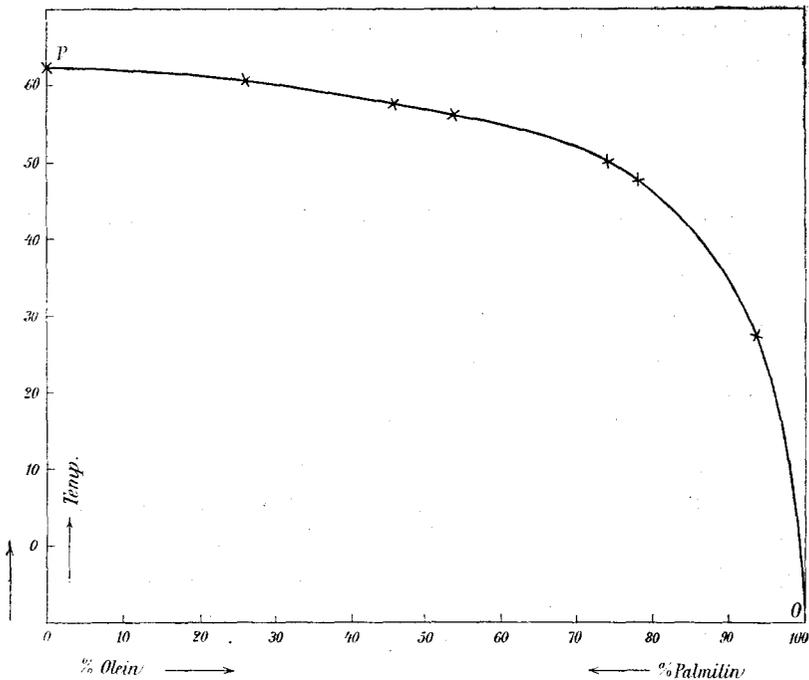


Fig. 4.

ersteren Falle nach Typus II (Auftreten eines Maximums), im zweiten nach Typus I (die Kurve sinkt stetig vom Schmelzpunkt der höher schmelzenden Komponente zu dem der niedriger schmelzenden). Denn würde beispielsweise beim System Tripalmitin-Triolein (bei welchem eine andere Auffassung am ehesten möglich wäre) die Ausscheidung der einen reinen Komponente erfolgen oder eine Mischungslücke in nennenswertem Konzentrationsbereich auftreten, so müßten gleichwohl Mischungen mit 70 bis 80% Olein bei gewöhn-

licher Temperatur eine Mutterlauge abtrennen lassen, die größere Mengen Tripalmitin gelöst enthielte. Eine solche müßte beim Abkühlen einen etwa bei -10° ¹ gelegenen Haltpunkt aufweisen, den wir aber nicht beobachten konnten. Denn trotzdem reines Triolein keinen Haltpunkt aufweist, müßte beim Impfen mit Tripalmitin infolge des Gehaltes der Mutterlauge an diesem Stoff ein thermischer Effekt beobachtet werden.

Nach Festlegung der Verhältnisse bei den genannten drei binären Systemen gingen wir nun an die Untersuchung des ternären Systems.

II. Das ternäre System: Tripalmitin-Tristearin-Triolein.

Zur Durchforschung des ternären Systems haben wir dreierlei Versuche durchgeführt.

Zunächst haben wir Systeme aus verschieden, aber in jedem einzelnen System konstant zusammengesetzten Mischungen von Tripalmitin und Tristearin (und zwar im Verhältnis $\frac{\text{Tristearin}}{\text{Tripalmitin}} = \frac{90}{10}, \frac{75}{25}, \frac{50}{50}$ und $\frac{25}{75}$) einerseits, aus Triolein andererseits untersucht. Die Zusammensetzungen solcher ternären Gemische entsprechen Punkten im Gibbs'schen Konzentrationsdreieck (siehe Fig. 6) welche bei den genannten vier Systemen in die Geraden $O\lambda, O\epsilon, O\eta, O\zeta$ zu liegen kommen. Die für solche ternäre Gemische der Reihe nach in den folgenden Tabellen IV bis VII mitgeteilten Versuche:

Tabelle IV.

Ternäres System: Konstant zusammengesetzte Mischung			
(90 $\frac{0}{10}$ Tristearin + 10 $\frac{0}{10}$ Tripalmitin)-Triolein.			
$\frac{0}{10}$ Tristearin	$\frac{0}{10}$ Tripalmitin	$\frac{0}{10}$ Triolein	Temperatur
90·0	10·0	0·0	60·4°
81·4	9·0	9·6	61·9
62·7	7·0	30·3	64·4
51·9	5·8	42·3	64·2
42·2	4·7	53·1	62·7

¹ Denn aus dem Verlauf der Kurve PO in Fig. 4 ergibt sich, daß ein allfälliges Eutektikum ganz nahe bei reinem Triolein liegen müßte.

Tabelle V.

Ternäres System: Konstant zusammengesetzte Mischung
 (75 % Tristearin + 25 % Tripalmitin)-Triolein.

% Tristearin	% Tripalmitin	% Triolein	Temperatur
75·0	25·0	0·0	58·0°
67·0	22·3	10·7	57·0
57·3	19·1	23·6	57·7
47·9	16·0	36·1	56·4
40·7	13·0	46·3	58·5
18·5	6·1	75·4	50·7
13·6	4·5	81·9	47·0
9·5	3·1	87·4	44·2

Tabelle VI.

Ternäres System: Konstant zusammengesetzte Mischung
 (50 % Tristearin + 50 % Tripalmitin)-Triolein.

% Tristearin	% Tripalmitin	% Triolein	Temperatur
50·0	50·0	0·0	56·2°
45·4	45·4	9·2	56·2
41·1	41·1	17·8	56·0
34·4	34·4	31·2	54·4
29·8	29·8	40·4	52·0
26·5	26·5	47·0	52·0
23·4	23·4	53·2	50·0
15·0	15·0	70·0	44·7
10·5	10·5	79·1	42·8
4·5	4·5	91·1	31·7
0·0	0·0	100·0	— 7·0

Tabelle VII.

Ternäres System: Konstant zusammengesetzte Mischung
 (25 % Tristearin + 75 % Tripalmitin)-Triolein.

% Tristearin	% Tripalmitin	% Triolein	Temperatur
25·0	75·0	0·0	—
6·3	18·9	74·8	39·9°
4·0	11·9	84·1	36·2

lassen sich bequem im ebenen rechtwinkligen Temperatur-Konzentrationsdiagramm auftragen, indem als eine Komponente

Triolein, als andere die Mischung mit konstantem Verhältnis $\frac{\text{Tristearin}}{\text{Tripalmitin}} = \frac{x}{100-x}$ aufgetragen wird. In der Fig. 3 ist das System mit dem konstanten Verhältnis

$$\frac{\text{Tristearin}}{\text{Tripalmitin}} = \frac{x}{100-x} = \frac{90}{10}, \text{ im Konzentrationsdreieck}$$

(Fig. 6) entsprechend der Geraden $O\lambda$, als Kurve S_2O ,

$$\frac{\text{Tristearin}}{\text{Tripalmitin}} = \frac{x}{100-x} = \frac{75}{25}, \text{ im Konzentrationsdreieck}$$

(Fig. 6) entsprechend der Geraden $O\varepsilon$, als Kurve S_3O ,

$$\frac{\text{Tristearin}}{\text{Tripalmitin}} = \frac{x}{100-x} = \frac{50}{50}, \text{ im Konzentrationsdreieck}$$

(Fig. 6) entsprechend der Geraden $O\eta$, als Kurve S_4O ,

$$\frac{\text{Tristearin}}{\text{Tripalmitin}} = \frac{x}{100-x} = \frac{25}{75}, \text{ im Konzentrationsdreieck}$$

(Fig. 6) entsprechend der Geraden $O\zeta$, als Kurve S_5O

eingetragen.

Man sieht, daß das dem System Tristearin-Triolein entsprechende Maximum C sich auch im ternären System mit steigendem Tripalmitingehalt zunächst fortsetzt und bei einem Verhältnis von zirka 25% Tripalmitin zu 75% Tristearin verschwunden ist, d. h. bei über diesem Verhältnis liegendem Tripalmitingehalt wird die Erstarrungsfläche bereits mehr durch den dem binären System Tripalmitin-Triolein entsprechenden Habitus bestimmt. Für die weitere Festlegung der Erstarrungsfläche des ternären Systems haben wir in ganz analoger Weise Systeme mit konstantem Verhältnis von Tripalmitin zu Triolein bei steigendem Tristearinzusatz untersucht.

Tabelle VIII.

Ternäres System: Konstant zusammengesetzte Mischung
(47 % Tripalmitin + 53 % Triolein)-Tristearin.

% Tripalmitin	% Triolein	% Tristearin	Temperatur
47·0	53·0	0·0	56·9°
42·6	48·1	9·3	49·6
36·8	41·5	21·7	49·6
30·2	34·1	35·7	53·6
24·0	27·0	49·0	57·3

Tabelle IX.

Ternäres System: Konstant zusammengesetzte Mischung
(72·8% Tripalmitin + 27·2% Triolein)—Tristearin.

% Tripalmitin	% Triolein	% Tristearin	Temperatur
72·8	27·2	0·0	60·9
66·7	25·0	8·3	56·8
58·4	21·8	19·8	53·0
50·4	18·8	30·8	53·2
42·8	16·0	41·2	55·0
36·0	13·5	50·5	57·2

Tabelle X.

Ternäres System: Konstant zusammengesetzte Mischung
(26·1% Tripalmitin + 73·9% Triolein)—Tristearin.

% Tripalmitin	% Triolein	% Tristearin	Temperatur
26·1	73·9	0·0	50·0°
23·5	66·7	9·8	44·0
20·7	58·8	20·5	48·8
17·8	50·5	31·7	52·5
15·0	42·7	42·3	55·0
12·6	35·9	51·5	56·6

In Fig. 2 ist das System mit dem konstanten Verhältnis

$$\frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Triolein}} = \frac{x}{100 - x} = \frac{72 \cdot 8}{27 \cdot 2}, \text{ entsprechend der Geraden}$$

$S\delta$ im Konzentrationsdreieck (Fig. 6), als Kurve P_2B_2 ,

$$\frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Triolein}} = \frac{x}{100 - x} = \frac{47 \cdot 0}{53 \cdot 0}, \text{ entsprechend der Geraden}$$

$S\gamma$ im Konzentrationsdreieck (Fig. 6), als Kurve P_3B_3 ,

$$\frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Triolein}} = \frac{x}{100 - x} = \frac{26 \cdot 1}{73 \cdot 9}, \text{ entsprechend der Geraden}$$

$S\beta$ im Konzentrationsdreieck (Fig. 6), als Kurve P_4B_4 eingetragen.

Man sieht, daß das Minimum B_1 der Tripalmitin-Tristearin-kurve P_1B_1AS sich weit ins ternäre System erstreckt, mit steigendem Trioleinzusatz ausgeprägter wird und sich gegen die Tripalmitinseite verschiebt.

Schließlich haben wir noch ein System untersucht, das dem konstanten Verhältnis von $\frac{\text{Tristearin}}{\text{Triolein}} = \frac{x}{100 - x} = \frac{31.2}{68.8}$ bei steigendem Tripalmitingehalt entspricht.

Tabelle XI.

Ternäres System: Konstant zusammengesetzte Mischung
(32.2 0/0 Tristearin + 68.8 0/0 Triolein)-Tripalmitin.

0/0 Tristearin	0/0 Triolein	0/0 Tripalmitin	Temperatur
31.2	68.8	0.0	56.0°
29.3	64.5	6.2	53.8
27.4	60.5	12.1	53.6
25.6	56.4	18.0	51.0
21.7	48.0	30.3	49.8
17.7	38.9	43.4	50.8
13.6	30.1	56.3	51.6

Dieses System, das im Konzentrationsdreieck (Fig. 6) der Geraden Pa entspricht, ist in Fig. 5 wiedergegeben.

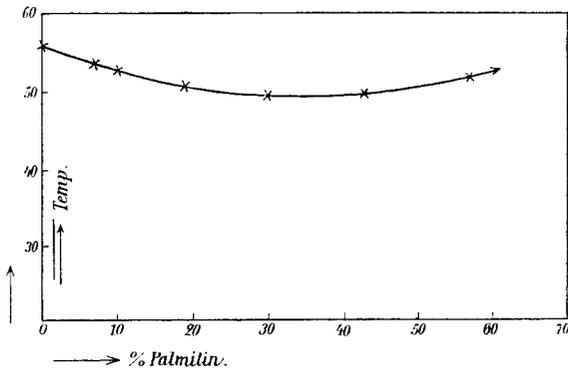


Fig. 5.

Wie man sieht, weist diese Kurve ein Minimum auf. Entsprechend dem Umstande, daß bei dem großen Trioleingehalt das dem binären System Tripalmitin-Tristearin entsprechende Maximum bei A (Fig. 2) hier im ternären System bereits nicht mehr zu beobachten ist, sinkt die Kurve sofort bei steigendem

Palmitingehalt ab und durchläuft ein Minimum, welches dem Minimum des binären Systems Tripalmitin-Tristearin bei B_1 (Fig. 2) entspricht, das sich ja, wie erwähnt, weit ins ternäre System erstreckt. Das Ansteigen der Kurve nach dem Durchlaufen des Minimums ist dadurch bedingt, daß sie schließlich im Erstarrungspunkt des reinen Tripalmitins bei 62.6° enden muß.

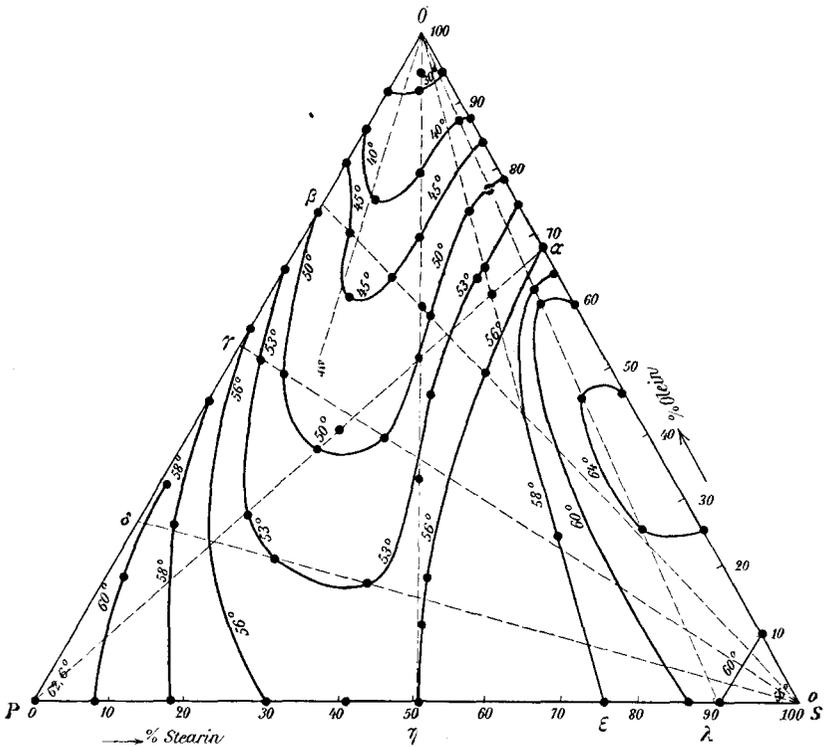


Fig. 6.

Auf Grund der Kenntnis von 67 Temperaturpunkten des vorliegenden ternären Systems haben wir nun ein Raummodell für die primäre Erstarrungsfläche des ternären Systems Tripalmitin-Tristearin-Triolein konstruiert, indem wir im Konzentrationsdreieck in bekannter Weise für die einzelnen Konzentrationen die zugehörigen Temperaturen als senkrechte Perpendikel aufgetragen haben. Die Schnittlinien der Ebenen

konstanter Temperatur bei 64° , 60° , 58° , 56° , 53° , 50° , 45° , 40° und 30° mit der Erstarrungsfläche, welche also die den genannten Temperaturen entsprechenden Isothermen der Erstarrungsfläche darstellen, haben wir im Konzentrationsdreieck (Fig. 6) eingezeichnet. Die einzelnen Punkte wurden in der Weise erhalten, daß aus den in den Temperatur-Konzentrationsdiagrammen (Fig. 2 bis 5) die den genannten einzelnen Temperaturen entsprechenden Konzentrationen herausgesucht, im Konzentrationsdreieck eingetragen und die zu einer Temperatur gehörigen Punkte verbunden wurden.

Aus der Figur sieht man, daß, wie bereits erwähnt, sich einerseits das dem binären System Tristearin—Triolein, andererseits das dem binären System Tristearin—Tripalmitin entsprechende Maximum in das ternäre System erstreckt. Dergleichen erstreckt sich, jedoch in viel größerem Konzentrationsbereich, das dem binären System Tripalmitin—Tristearin entsprechende Minimum weit in das ternäre System. Der nähere Verlauf der Wendelinien kann aus dem nach unseren Daten leicht zu konstruierenden Raummodell abgeleitet werden.
