

# Zur Synthese der natürlichen Fette vom Standpunkt der Phasenlehre.

(II. Mitteilung.)

## Das ternäre System Tripalmitin—Stearinsäure—Palmitinsäure

von

**R. Kremann und H. Klein.**

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 14 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1913.)

In der ersten Mitteilung hat der eine von uns gemeinsam mit R. Schoulz<sup>1</sup> über das ternäre System Tristearin—Tripalmitin—Triolein berichtet. Es war schon damals darauf hingewiesen worden, daß die dem genannten System entsprechenden künstlichen Fette die theoretische Grundlage abgeben können für natürliche Fette, deren Säurezahl Null ist, d. h. die keine freien Fettsäuren enthalten. Vorliegende Mitteilung ist die erste in der Serie derjenigen Untersuchungen, in welcher der Einfluß der Fettsäuren studiert werden soll. Und zwar sollen zunächst solche Systeme in den Bereich der Untersuchungen gezogen werden, die annähernd Fetten entsprechen, deren Jodzahl gleich Null ist, d. h. also solche, bei denen der Gehalt an Ölsäure und Triolein ein Minimum beträgt.

Es wird sich im weiteren also zunächst um den Aufbau des quaternären Systems: Tristearin—Tripalmitin—Palmitinsäure—Stearinsäure handeln, deren ein ternäres Teilsystem

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 33, 1063 (1912).

eben das in vorliegender Mitteilung untersuchte System: Tripalmitin—Stearinsäure—Palmitinsäure ist.

## **Experimenteller Teil.**

### **I. Die binären Systeme: Tripalmitin—Palmitinsäure Tripalmitin-Stearinsäure.**

Die Untersuchungsmethode war die gleiche, wie sie in der ersten Mitteilung ausführlich beschrieben wurde. Auch bei den genannten beiden binären Systemen hatten wir trotz Impfens mit erheblichen Unterkühlungserscheinungen zu tun. Vorweggenommen, zum Verständnis des Folgenden, sei das Resultat, daß in beiden Systemen nur einfache Eutektika vorliegen. Weniger neigen die freien Säuren zur Unterkühlung als das Tripalmitin. Es treten also Unterkühlungserscheinungen vornehmlich bei solchen Haltpunkten auf, wo Tripalmitin primär, und in noch stärkerem Maße, wenn es sekundär, als eutektischer Gefügebestandteil zur Abscheidung kommt. Wie in der ersten Mitteilung, haben wir auch hier die Maxima in den Zeitabkühlungskurven als Gleichgewichtstemperatur festflüssig anzusehen, mit dem gleichzeitigen Vorbehalt, daß die wahren Gleichgewichtspunkte der primären Krystallisation von Tripalmitin um 1 bis 2° höher liegen könnten. Bei der primären Krystallisation der Säuren konnte durch Impfen die Unterkühlung nahezu aufgehoben werden, so daß für diese Haltpunkte obiger Vorbehalt nicht zu machen ist. Bei der eutektischen Krystallisation ist dort, wo Tripalmitin sekundär krystallisiert, die Unterkühlung eine ganz enorme und nimmt mit sinkendem Gehalt an Tripalmitin noch bedeutend zu. Die wahre eutektische Temperatur läßt sich hier aber ganz gut ermitteln aus den Versuchen mit Schmelzen, deren Zusammensetzung in der Nähe des Eutektikums liegt, und aus solchen, bei denen nicht Tripalmitin, sondern eine Säure sekundär als eutektischer Gefügebestandteil krystallisiert. Bei diesen Mischungen erhält man eutektische Haltpunkte, die einerseits ziemlich genau einer eutektischen Horizontale folgen, andererseits mit dem Schnittpunkte der Schmelzlinien der beiden

Komponenten übereinstimmen. Wir lassen nun die diesbezüglichen Versuchsergebnisse tabellarisch folgen.

Tabelle I.

## Binäres System: Tripalmitin—Stearinsäure.

Prozent Tripalmitin	Prozent Stearinsäure	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
0	100	67·5	—
5	95	67·3	33·1
10	90	66·8	42·8
20	80	65·9	46·0
30	70	65·1	52·4
40	60	62·9	55·2
50	50	62·0	57·0
60	40	59·0	57·1
70	30	—	57·1
80	20	59·0	58·1
90	10	60·1	58·1
95	5	61·2	57·0
100	0	61·9	—

Tabelle II.

## Binäres System: Tripalmitin—Palmitinsäure.

Prozent Tripalmitin	Prozent Palmitinsäure	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
0	100	61·0	—
5	95	60·6	38·9
10	90	60·3	42·3
20	80	59·0	46·2
30	70	57·9	51·2
40	60	56·0	53·2
50	50	54·0	54
60	40	53·4	?
70	30	57·7	54
80	20	58·8	54
90	10	60·3	54
95	5	60·1	?
100	0	61·9	—

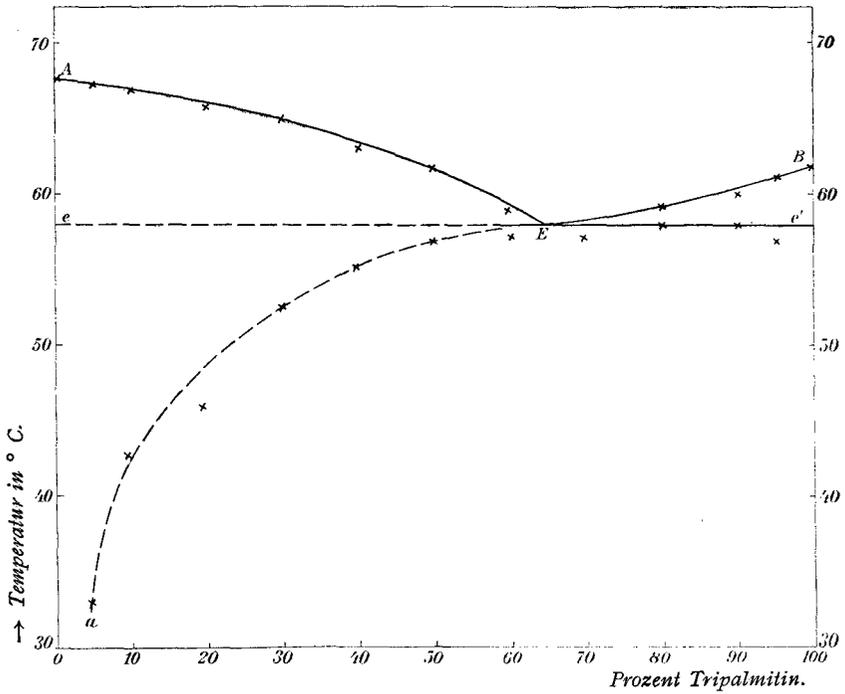


Fig. 1. Binäres System: Stearinsäure—Tripalmitin.

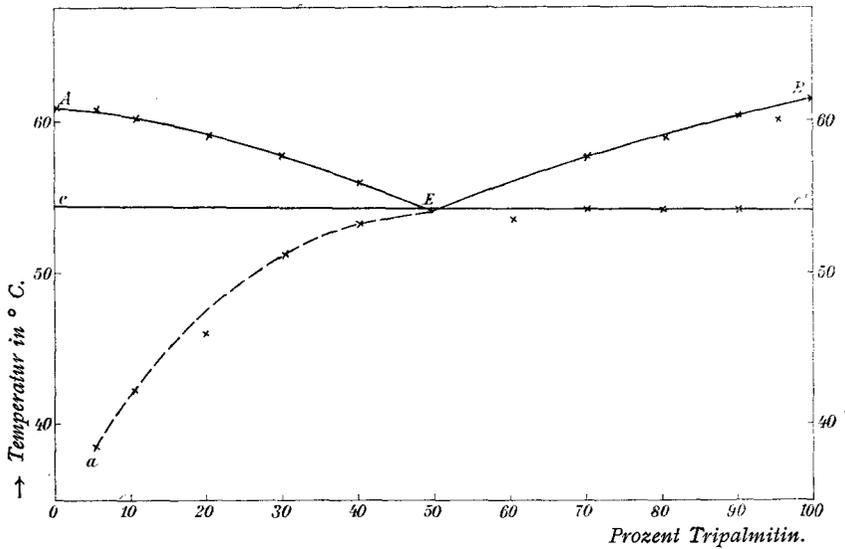


Fig. 2. Binäres System: Palmitinsäure—Tripalmitin.

Die Figuren 1 und 2 zeigen die graphische Darstellung der Versuchsergebnisse. Wie man sieht, liegen in den beiden Systemen weder Verbindungen noch isomorphe Mischkristalle, sondern nur einfache Eutektika vor. Denn die eutektischen Haltpunkte reichen bis zu den reinen Komponenten. Es wäre höchstens Mischkristallbildung innerhalb weniger (1 bis 3) Prozenten denkbar. Der Umstand, daß die eutektischen Haltpunkte im Konzentrationsgebiet, in welchem Tripalmitin, das besonders stark zur Unterkühlung neigt, sekundär als Gefügebestandteil des Eutektikums kristallisiert, tiefer liegen, als den eutektischen Horizontalen  $e E e_1$  entspricht, ist lediglich auf Unterkühlungserscheinungen zurückzuführen. Denn die von vornherein auch mögliche Erklärung, daß in den Gebieten  $A E a$  der Fig. 1 und 2 isomorphe Mischkristalle vorliegen und die Kurven  $a E$  die Bedeutung einer Umwandlungskurve in eine bei tiefer Temperatur stabile Mischkristallart hätten, würde indizieren, daß Stearinsäure bei zirka  $25^\circ$ ,<sup>1</sup> Palmitinsäure bei zirka  $35^\circ$ <sup>1</sup> einen Umwandlungspunkt aufweisen müßte. Nachdem eingehende thermische Versuche keinerlei Anzeichen für die Existenz solcher Umwandlungspunkte ergeben hatten, wurde zu der oben erwähnten, naheliegenden Erklärung gegriffen, daß die tiefere Lage der eutektischen Haltpunkte in genannten Konzentrationsgebieten auf selbst durch Impfen nicht zu behebende Unterkühlungserscheinungen des Tripalmitins zurückzuführen sind.

Das dritte binäre System, das zum Aufbau des zu untersuchenden ternären Systems nötig ist, das System Stearinsäure—Palmitinsäure, wurde bereits von de Visser<sup>2</sup> und genauer von Carlinfanti und Levi-Malvano<sup>3</sup> untersucht. Nach letztgenannten Autoren geben Stearin- und Palmitinsäure eine äquimolekulare Verbindung, die mit Stearinsäure eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen nach Typus I, mit Palmitinsäure eine solche nach Typus III von Roozeboom

---

<sup>1</sup> Diese Temperaturen wurden durch Verlängerung der Kurven  $E a$  bis zum Schnittpunkte mit der den reinen Komponenten entsprechenden Ordinaten geschätzt.

<sup>2</sup> Rec. d. trav. chim. de Pays-Bas.

<sup>3</sup> Gazz. chim. ital., 39, 313 (1909).

(Minimum bei  $54 \cdot 75^\circ$  und 70% Palmitinsäure und 30% Stearinsäure) liefert. Zum Verständnis des Folgenden sei das Gleichgewichtsdiagramm in beistehender Fig. 3 graphisch dargestellt.

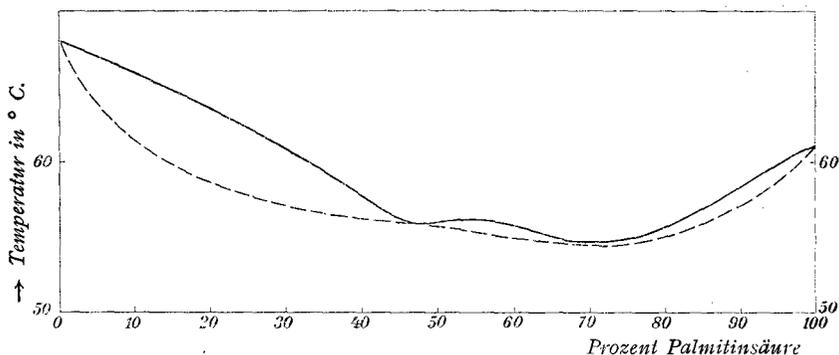


Fig. 3. Binäres System: Stearinsäure—Palmitinsäure.

## II. Die Untersuchung des ternären Systems.

Da es sich um ein ternäres System handelt, in dem zwei Systeme einfache Eutektika, das dritte eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen liefern, so hatten wir die Aufgabe, einmal die primäre Schmelzfläche der Mischkrystalle der beiden Säuren einerseits, des reinen Tripalmitins andererseits im ternären System, zum zweiten die ternäre eutektische Kurve, die die beiden genannten Existenzfelder scheidet und die beiden binären Eutektika stetig oder durch ein Maximum oder ein Minimum gehend verbindet, festzulegen.

Bekanntlich entspricht eine solche Gleichgewichtskurve dem Gleichgewichte von Schmelze mit den beiden festen Krystallarten von Tripalmitin einerseits und den Mischkrystallen von Stearin- und Palmitinsäure andererseits.

Zur Durcharbeitung des Systems haben wir einerseits eine Reihe von Systemen aus Stearinsäure und einer Mischung, in welcher das Verhältnis von Tripalmitin und Palmitinsäure konstant, und zwar

$$\frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Palmitinsäure}} = \frac{90}{10}; \frac{70}{30}; \frac{50}{50}; \frac{30}{70}; \frac{20}{80}; \frac{10}{90}$$

war, sowie andererseits solche Systeme, in denen das Verhältnis von Stearinsäure und Tripalmitin konstant war, und zwar

$$\frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{70}{30}; \frac{30}{70}; \frac{20}{80}; \frac{10}{90}$$

untersucht.

Solche pseudobinäre Systeme haben bekanntlich den Vorteil, daß sie sich in einem gewissen Maßstab in einer Ebene graphisch darstellen lassen und in der bekannten Raumfigur der Gleichgewichtsverhältnisse fest-flüssig ebenen Schnitten entsprechen, aus denen sich die Raumfigur aufbauen läßt. Die Untersuchung solcher Systeme erfolgt in der Weise, daß man von einer bestimmten Menge der konstant zusammengesetzten Mischung ausgeht und in steigender Menge die dritte Komponente (bei den Systemen der ersten Serie Stearinsäure, bei denen der zweiten Serie Palmitinsäure) zusetzt.

Es ist leicht einzusehen, daß man vorteilhafterweise bei diesem Verfahren ohne besonderen Materialverlust bei jedem System nicht viel mehr als 50 bis 60% der dritten Komponente zusetzen kann. Es lassen sich jedoch die einzelnen Teildiagramme leicht vervollständigen bis gegen 100% der dritten Komponente. Hat man beispielsweise die Systeme: konstant zusammengesetzte Mischung (Tripalmitin—Palmitinsäure)—Stearinsäure bis zu einem Gehalt von zirka 50% Stearinsäure einerseits, andererseits geeignete Systeme konstant zusammengesetzte Mischung (Tripalmitin—Stearin)—Palmitinsäure bis zu einem Gehalt von zirka 50% Palmitinsäure untersucht, so sind in den letztgenannten Systemen, die viel Stearinsäure enthalten, die Daten gegeben für die erstgenannten Mischungen (Tripalmitin—Palmitinsäure)—Stearinsäure, die mehr als 50% Stearinsäure enthalten. Halten wir daran fest, daß die genannten pseudobinären Systeme ebenen Schnitten der Raumfigur (dreiseitiges, gleichseitiges Prisma) entsprechen, so werden die erstgenannten Systeme konstant zusammengesetzte Mischung (Tripalmitin—Palmitinsäure)—Stearinsäure Schnitten entsprechen, die fächerförmig im dreiseitigen Prisma von der der Stearinsäure entsprechenden Kante gegen die dem binären System Tripalmitin—Palmitinsäure entsprechende Fläche

verlaufen. Die zweitgenannten Systeme konstant zusammengesetzte Mischung (Tripalmitin—Stearin)—Palmitinsäure entsprechen ihrerseits ebenen Schnitten, die in Fächerform im dreiseitigen Prisma von der der Palmitinsäure entsprechenden Kante gegen die dem binären System Tripalmitin—Stearinsäure entsprechende Fläche verlaufen. Jeder Schnitt dieser Schnittschar wird je einen Schnitt der erstgenannten Schnittschar schneiden. Ist nun das Diagramm der ersten Schnitte konstant zusammengesetzte Mischung (Tripalmitin—Palmitinsäure) und steigender Zusatz von Stearinsäure bis zu einem Gehalte von 50 bis 60<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Stearinsäure ausgearbeitet, so wird sich der übrige, hohem Stearinsäuregehalt entsprechende Teil aus den Schnittpunkten dieser Schnitte mit den Schnittflächen, die den stearinsäurereichen Mischungen der Systeme konstant zusammengesetzter Mischung (Tripalmitin—Stearinsäure) mit steigendem Palmitinsäurezusatz entsprechen, ableiten lassen. Es läuft dies eben darauf hinaus, für jedes System konstant zusammengesetzte Mischung (Tripalmitin—Stearinsäure)—steigende Menge Palmitinsäure, die Punkte aufzusuchen, in denen das Verhältnis Tripalmitin—Palmitinsäure ein gleiches ist wie in den einzelnen früher untersuchten Systemen (konstant zusammengesetzte Mischung Tripalmitin—Palmitinsäure)—steigender Zusatz von Stearinsäure. Bezeichnen wir

die Menge von Stearinsäure mit  $x$   
 » » » Palmitinsäure »  $y$   
 » » » Tripalmitin »  $z$ ,

dann muß stets die Beziehung gelten:

$$x + y + z = 100.$$

In den Systemen konstant zusammengesetzte Mischung (Tripalmitin—Palmitinsäure)—Stearinsäure sei allgemein das Verhältnis  $\frac{z}{y} = n$ , in den Systemen konstant zusammengesetzte Mischung (Tripalmitin—Stearinsäure) das Verhältnis  $\frac{x}{z} = m$ . Dann gilt für erstgenannte Systeme allgemein die Beziehung:

$$\begin{aligned} & x_1 + y_1 + ny_1 = 100 \\ \text{oder} & x_1 + (n+1)y_1 = 100 \end{aligned} \quad 1)$$

für zweitgenannte Systeme die Beziehung:

$$x_2 + y_2 + \frac{x_2}{m} = 100$$

$$y_2 + \left(1 + \frac{1}{m}\right)x_2 = 100 \quad 2)$$

In den Schnittstellen der beiden untersuchten ebenen Schnittarten müssen nun die Koordinaten  $x_1 = x_2$ , beziehungsweise  $y_1 = y_2$  werden. Man erhält für bestimmte Werte von  $n$  und  $m$  je ein Paar von zugehörigen  $x$ - und  $y$ -Werten, die besagen: Ist bei bestimmtem Wert von  $n$  und  $m$  im pseudobinären System konstant zusammengesetzte Mischung (Tripalmitin—Palmitinsäure)—Stearinsäure der Prozentgehalt an Stearinsäure  $x$ , so ist bei gleichem Wertpaar von  $n$  und  $m$  diese Mischung einer solchen identisch, die im pseudobinären System konstant zusammengesetzte Mischung (Tripalmitin—Stearinsäure)—Palmitinsäure den Palmitinsäuregehalt von  $y$  besitzt. Auf diesem Wege konnten die einzelnen Schnitte der beiden Serien gegenseitig vervollständigt und kontrolliert werden. Da auch für die folgenden Mitteilungen das gleiche Verfahren angewendet werden soll, so mögen hier für einzelne gangbare Werte von  $n$  und  $m$  die zugehörigen, aus den Gleichungen 1 und 2 berechneten Wertpaare von  $x$  und  $y$  mitgeteilt werden:

$m$	$n$	$x$	$y$	$m$	$n$	$x$	$y$
9	$\frac{1}{9}$	47·4	47·4	$\frac{8}{2}$	$\frac{1}{9}$	28·6	64·3
9	$\frac{3}{7}$	66·7	25·9	$\frac{8}{2}$	$\frac{3}{7}$	54·8	31·5
9	1	82·8	9·1	$\frac{8}{2}$	1	66·7	16·6
9	$\frac{7}{3}$	86·1	4·18	$\frac{8}{2}$	$\frac{7}{3}$	73·7	7·9
9	$\frac{8}{2}$	87·8	2·4	$\frac{8}{2}$	$\frac{8}{2}$	76·2	4·7
9	9	89·0	1·1	$\frac{8}{2}$	9	78·3	2·1

$m$	$n$	$x$	$y$	$m$	$n$	$x$	$y$
$\frac{7}{3}$	$\frac{7}{3}$	62·0	11·4	$\frac{3}{7}$	$\frac{1}{9}$	4·18	86·1
$\frac{7}{3}$	$\frac{8}{2}$	66·7	4·7	$\frac{3}{7}$	$\frac{3}{7}$	11·4	62·0
$\frac{7}{3}$	9	67·7	3·3	$\frac{3}{7}$	1	17·7	41·3
				$\frac{3}{7}$	$\frac{7}{3}$	24	20·0
				$\frac{3}{7}$	$\frac{8}{2}$	56·6	14·7
				$\frac{3}{7}$	9	28	6·7

Nach diesen, zum Verständnis des Folgenden notwendigen Darlegungen über den von uns angewandten methodischen Hilfsgriff lassen wir die Versuchsergebnisse folgen.

Tabelle III (Schnitt  $S_9$  der Raumfigur).

**Ternäres System: Konstant zusammengesetzte Mischung (10% Tripalmitin+90% Palmitinsäure)—Stearinsäure.**

Prozent Stearinsäure	Prozent Tripalmitin	Prozent Palmitinsäure	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
0·0	10·0	90·0	60·3	42·3
9·4	9·1	81·5	55·3	39·5
24·0	7·6	68·4	51·7	39·9
39·1	6·1	54·8	52·0	39·1
50·4	5·0	44·6	53·1	37·0

Tabelle IV (Schnitt  $S_7$  der Raumfigur).

**Ternäres System: Konstant zusammengesetzte Mischung (30% Tri-  
palmitin+70% Palmitinsäure)—Stearinsäure.**

Prozent Stearinsäure	Prozent Tripalmitin	Prozent Palmitinsäure	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
0·0	30·0	70·0	57·9	51·2
9·9	27·0	63·1	53·6	49·0
27·4	21·8	50·8	52·8	48·3
42·3	17·3	40·4	53·4	46·0
52·8	14·2	33·0	56·5	45·1

Tabelle V (Schnitt  $S_5$  der Raumfigur).

**Ternäres System: Konstant zusammengesetzte Mischung (50% Tri-  
palmitin+50% Palmitinsäure)—Stearinsäure.**

Prozent Stearinsäure	Prozent Tripalmitin	Prozent Palmitinsäure	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
0·0	50·0	50·0	54·0	54·0
11·8	44·1	44·1	49·5	50·3
25·6	37·2	37·2	51·2	49·9
39·8	30·1	30·1	52·0	48·0
54·4	22·8	22·8	57·0	47·9

Tabelle VI (Schnitt  $S_3$  der Raumfigur).

**Ternäres System: Konstant zusammengesetzte Mischung (70% Tri-  
palmitin+30% Palmitinsäure)—Stearinsäure.**

Prozent Stearinsäure	Prozent Tripalmitin	Prozent Palmitinsäure	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
0·0	70·0	30·0	57·7	55·0
10·0	63·0	27·0	54·5	50·6
25·0	52·5	22·5	48·3	52·0
39·8	42·1	18·1	54·6	51·4
52·0	33·6	14·4	58·5	49·9

Tabelle VII (Schnitt  $S_2$  der Raumfigur).

Ternäres System: Konstant zusammengesetzte Mischung (80% Tri-  
palmitin+20% Palmitinsäure)—Stearinsäure.

Prozent Stearinsäure	Prozent Tripalmitin	Prozent Palmitinsäure	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
0·0	80·0	20·0	58·8	54
24·3	60·6	15·1	54·9	52·2
39·0	48·8	12·2	52·7	—
50·6	39·5	9·9	59·0	52·8

Tabelle VIII (Schnitt  $S_1$  der Raumfigur).

Ternäres System: Konstant zusammengesetzte Mischung (90% Tri-  
palmitin+10% Palmitinsäure)—Stearinsäure.

Prozent Stearinsäure	Prozent Tripalmitin	Prozent Palmitinsäure	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
0·0	90·0	10·0	60·3	54
9·4	81·5	9·1	58·6	50·3
24·3	68·1	7·6	57·2	—
39·1	54·8	6·1	57·0	56·1
48·3	46·5	5·2	61·8	54·3

Tabelle IX (Schnitt  $P_3$  der Raumfigur).

Ternäres System: Konstant zusammengesetzte Mischung (70% Tri-  
palmitin+30% Stearinsäure)—Palmitinsäure.

Prozent Palmitinsäure	Prozent Stearinsäure	Prozent Tripalmitin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
0·0	30·0	70·0	57·1	—
15·0	25·5	59·5	54·6	—
24·9	22·5	52·6	52·1	—
35·0	19·5	45·5	48·6	48·6
42·7	17·2	40·1	49·5	46·4
64·9	10·5	24·6	52·9	47·4

Tabelle X (Schnitt  $P_9$  der Raumfigur).

**Ternäres System: Konstant zusammengesetzte Mischung (10% Tri-  
palmitin+90% Stearinsäure)—Palmitinsäure.**

Prozent Palmitinsäure	Prozent Stearinsäure	Prozent Tripalmitin	Erster Haltpunkt
0·0	90·0	10·0	66·8
10·8	80·3	8·9	63·0
23·2	69·1	7·7	59·5
35·1	58·4	6·5	56·5

Tabelle XI (Schnitt  $P_8$  der Raumfigur).

**Ternäres System: Konstant zusammengesetzte Mischung (20% Tri-  
palmitin+80% Stearinsäure)—Palmitinsäure.**

Prozent Palmitinsäure	Prozent Stearinsäure	Prozent Tripalmitin	Erster Haltpunkt
0·0	80·0	20·0	65·9
10	72·0	18·0	62·7
24	60·8	15·2	58·9
36	51·2	12·8	58·0

Tabelle XII (Schnitt  $P_7$  der Raumfigur).

**Ternäres System: Konstant zusammengesetzte Mischung (30% Tri-  
palmitin+70% Stearinsäure)—Palmitinsäure.**

Prozent Palmitinsäure	Prozent Tripalmitin	Prozent Stearinsäure	Erster Haltpunkt
0·0	70·0	30·0	65·1
8·0	63·4	27·6	63·8

Zwecks leichteren Verständnisses der nun folgenden Diskussion sind die tabellarisch mitgeteilten Versuchsergebnisse graphisch dargestellt.

Die Diskussion der Versuchsergebnisse wird sich nach zweierlei Richtung hin erstrecken; einmal bezüglich der primären Krystallisation, zum zweiten in bezug auf die sekundäre, eutektische Krystallisation.

Wir wollen zunächst die Verhältnisse der primären Krystallisation diskutieren.

In den Figuren sind die für den betreffenden Schnitt<sup>1</sup> direkt bestimmten Temperaturpunkte mit  $\times$ , die nach oben mitgeteiltem Verfahren aus anderen ebenen Schnitten abgeleiteten Punkte mit  $\circ$  eingetragen.

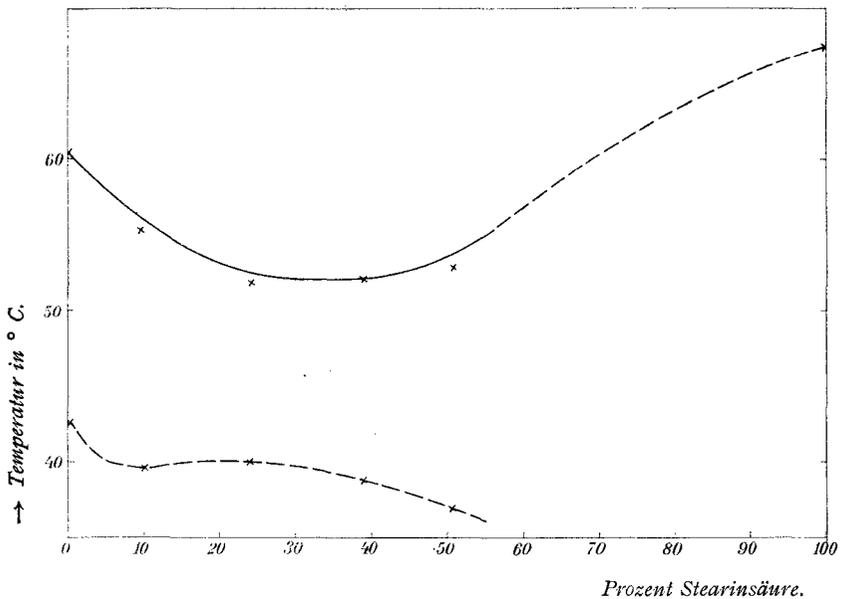


Fig. 4. Konstant zusammengesetzte Mischung (90% Palmitinsäure, 10% Tripalmitin) + Stearinsäure.

<sup>1</sup> Dessen Bezeichnung im Hinblick auf die ebene Projektion der Raumfigur 14 am Kopf jeder Tabelle eingetragen ist.

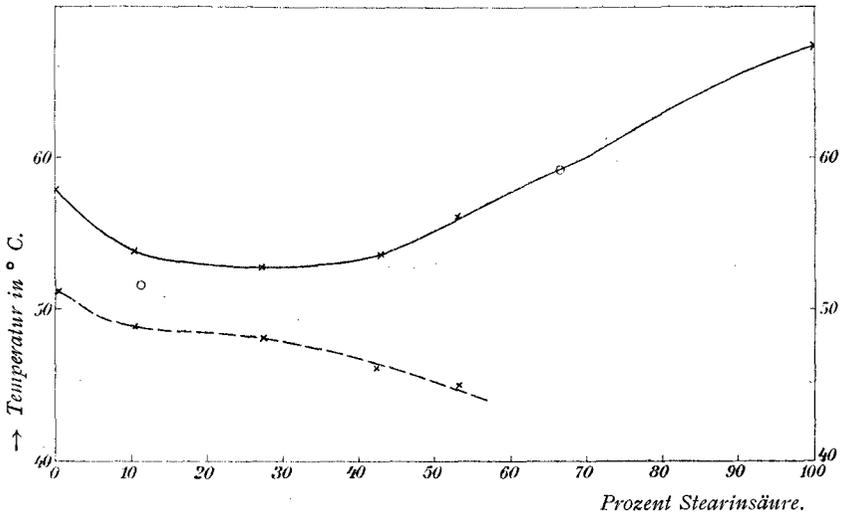


Fig. 5. Konstant zusammengesetzte Mischung (70<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Palmitinsäure, 30<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Tripalmitin)+Stearinsäure.

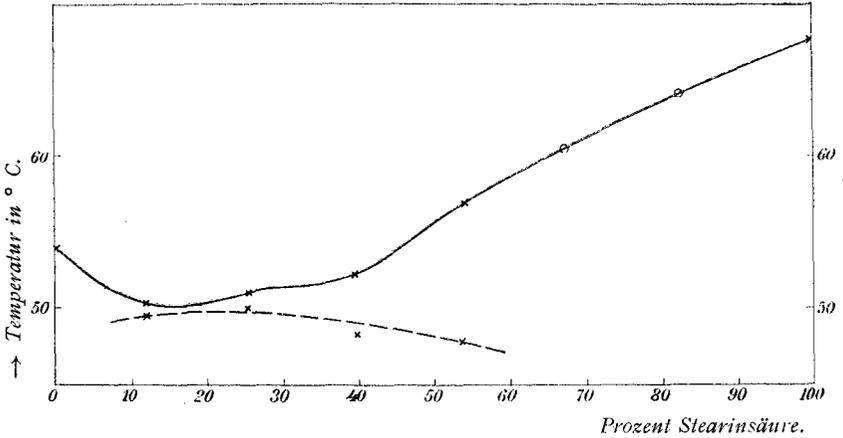


Fig. 6. Konstant zusammengesetzte Mischung (50<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Palmitinsäure, 50<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Tripalmitin)+Stearinsäure.

In den Fig. 4, 5 und 6, die sich auf Systeme aus konstant zusammengesetzten Mischungen von Tripalmitin—Palmitinsäure =  $\frac{90}{10}$ ,  $\frac{70}{30}$ ,  $\frac{50}{50}$  mit steigendem Zusatz von Stearinsäure

beziehen, befinden wir uns im Gebiet der primären Ausscheidung von Stearinsäure-Palmitinsäure-Mischkrystallen. Die Form der Kurve ähnelt der Palmitinsäure—Stearinsäurekurve in Fig. 3. Das Minimum ist im ternären System sehr stark ausgeprägt, indem sich das der aequimolekularen Verbindung Palmitinsäure—Stearinsäure entsprechend schwach ausgeprägte Maximum immer mehr und mehr abflacht. Daß sich letzteres aber ins ternäre System erstreckt, zeigt der wendelinienartige Verlauf der Kurven, womit ein weiterer Beweis für das Vorhandensein genannter Verbindungen erbracht erscheint.

Die Diagramme 7, 8 und 9 entsprechen konstant zusammengesetzten Mischungen von Tripalmitin—Palmitinsäure  $\frac{30}{70}$ ,  $\frac{20}{80}$ ,  $\frac{10}{90}$  und steigendem Zusatz von Stearinsäure. Wie

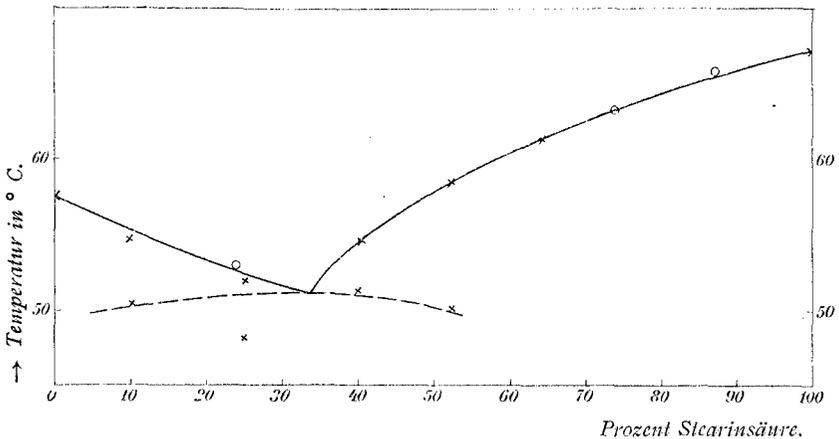


Fig. 7. Konstant zusammengesetzte Mischung ( $\frac{30}{70}$  Palmitinsäure,  $\frac{70}{10}$  Tripalmitin) + Stearinsäure.

man sieht, zeigen die tripalmitinärmeren Systeme ein wesentlich anderes Verhalten. Statt der kontinuierlichen Kurve, primärer Mischkrystallausscheidung entsprechend, erscheinen zwei scharfe Schnittlinien, die Schmelzlinien reinen Tripal-

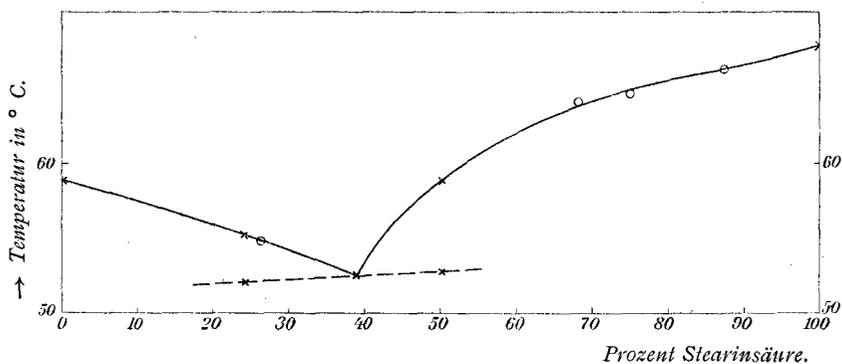


Fig. 8. Konstant zusammengesetzte Mischung (20<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Palmitinsäure, 80<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Tripalmitin)+Stearinsäure.

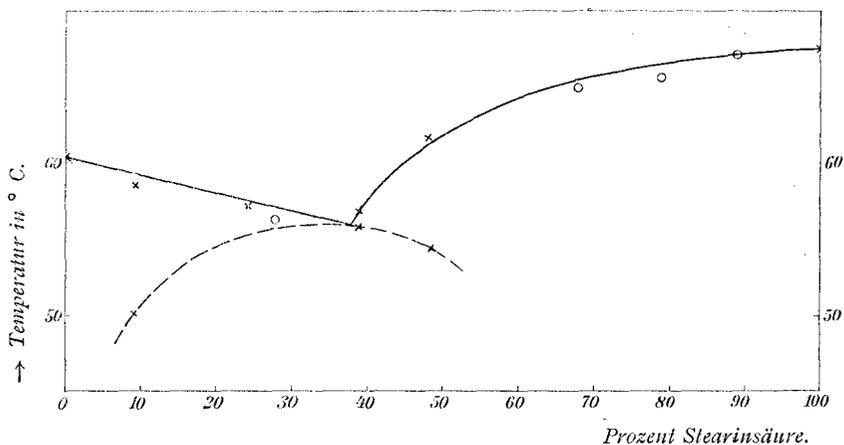


Fig. 9. Konstant zusammengesetzte Mischung (10<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Palmitinsäure, 90<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Tripalmitin)+Stearinsäure.

mitins, beziehungsweise der Mischkristalle von Stearin und Palmitinsäure.

Die Schnittpunkte beider entsprechen je einem Punkt der ternären eutektischen Linie. Dieselbe erscheint also bisher durch drei Punkte festgelegt. Um noch einen vierten Punkt

derselben festzulegen, wurde noch das in Fig. 10 dargestellte System konstant zusammengesetzte Mischung Tripalmitin—

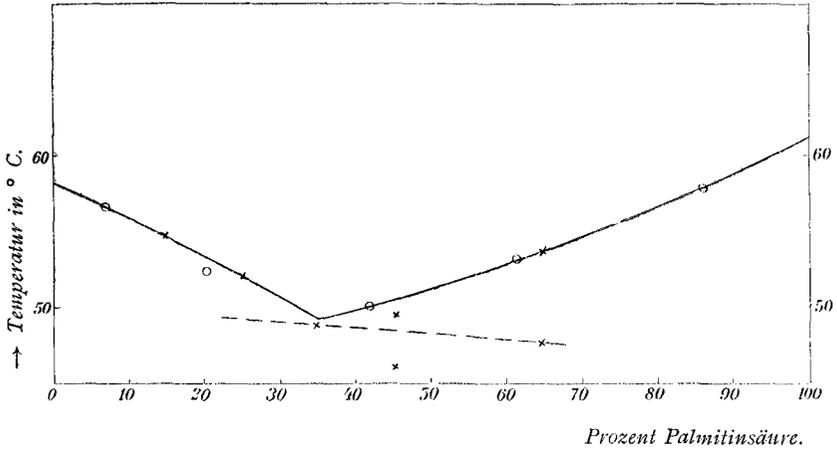


Fig. 10. Konstant zusammengesetzte Mischung (30% Stearinsäure, 70% Tripalmitin)+Palmitinsäure.

Stearinsäure =  $\frac{70}{30}$  mit steigendem Zusatz von Palmitinsäure untersucht. Das Bild ist ein ähnliches, wie in den Fig. 7, 8 und 9. Die schließlich in den Fig. 11, 12 und 13 dargestellten Diagramme mit Systemen konstant zusammengesetzter

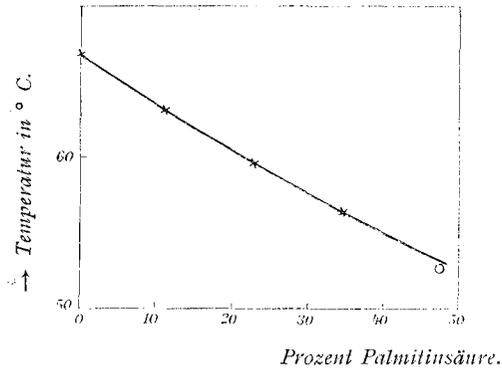


Fig. 11. Konstant zusammengesetzte Mischung (90% Stearinsäure, 10% Tripalmitin)+Palmitinsäure.

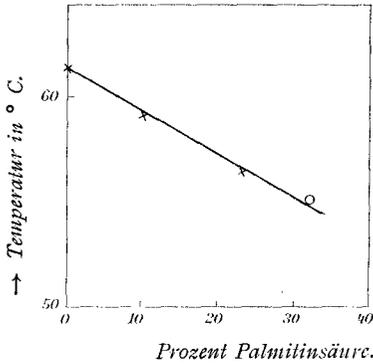


Fig. 12.

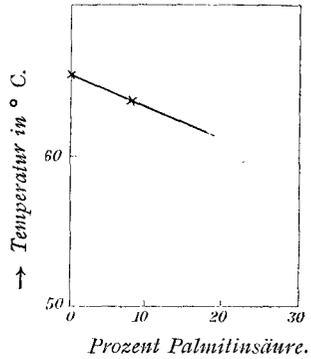


Fig. 13.

Fig. 12. Konstant zusammengesetzte Mischung (80%<sub>0</sub> Stearinsäure, 20%<sub>0</sub> Tripalmitin)+Palmitinsäure.

Fig. 13. Konstant zusammengesetzte Mischung (70%<sub>0</sub> Stearinsäure, 30%<sub>0</sub> Tripalmitin)+Palmitinsäure.

Mischungen von Tripalmitin—Stearinsäure  $= \frac{10}{90}, \frac{20}{80}, \frac{30}{70}$  mit steigendem Zusatz von Palmitinsäure sind die Wiedergabe von Versuchen, welche dazu dienten, den Temperaturgang der stearinsäurereichen Mischungen zu untersuchen und die früher gegebenen Diagramme in ihrem stearinreichen Teile nach der oben gegebenen Methode zu vervollständigen. Eine Übersicht des Temperaturgefälles und die Abgrenzung der beiden Existenzfelder gibt am deutlichsten die Projektion des Raumbildes in der Horizontalebene, in der die Isothermen von 2 zu 2° eingezeichnet sind (Fig. 14), wieder. Man sieht aus Fig. 14 folgendes: Die ternäre eutektische Linie  $E_1E_2$ , die das Tripalmitinfeld vom Feld der Mischkrystalle scheidet und deren Verlauf aus den vier eutektischen Punkten der Fig. 7 bis 10 konstruiert wurde, verläuft vom binären eutektischen Punkte  $E_1$  zwischen Tripalmitin und Stearinsäure bei 58° zunächst unter relativ raschem Temperaturfall in stearinsäurereichere Gebiete und kehrt dann ihre Richtung um (Punkt  $E_2$ ) gegen das binäre Tripalmitin—Palmitinsäureeutektikum. Nach diesem Konzentrationswendepunkt fällt die Temperatur

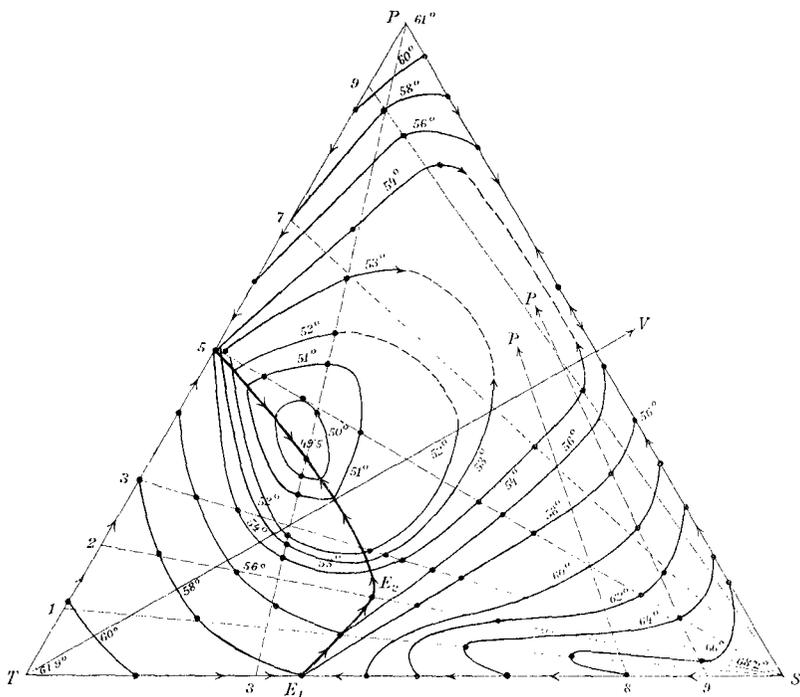


Fig. 14.

zwischen 54 und 52° rascher. Nun erfolgt ein Temperaturwendepunkt, indem von 52° ab die Temperatur nur ganz langsam fällt. Es macht sich hier eben der Einfluß des Maximums der Verbindung im binären System Stearinsäure—Palmitinsäure in abgeschwächtem Maße geltend. Nun tritt wieder ein starker Abfall ein; die eutektische Kurve durchläuft ein Minimum bei 49°, welches seinerseits durch das Minimum in der Kurve des binären Systems Palmitinsäure—Stearinsäure bedingt wird, um dann zum binären Eutektikum Palmitinsäure—Tripalmitin bei 54° anzusteigen.

Der Temperaturabfall der Tripalmitinfläche ist ein ganz normaler, der Temperaturabfall der Mischkristallfläche ist im allgemeinen durch die Verhältnisse im binären System Stearinsäure—Palmitinsäure bedingt. Bemerkenswert ist nur, daß diese Fläche an der Stearinsäure—Tripalmitinseite eine kleine Temperatursteigerung aufweist.

Und nun zu den experimentell bestimmten eutektischen Haltpunkten!

Theoretisch genommen werden alle Mischungen des betrachteten Systems, sei es, daß sich primär Tripalmitin, sei es, daß sich die Mischkrystalle der beiden Säuren ausscheiden, sobald die Zusammensetzung der Schmelze während der primären Krystallisation eine solche geworden ist, wie sie einem Punkt der eutektischen Linie entspricht, längs der eutektischen Kurve  $E_1E_2$  fest. Man wird also mehr oder minder gut ausgeprägte Krystallisationsintervalle beobachten müssen. Wir haben infolge der im ternären System auftretenden Unterkühlung experimentell natürlich die Krystallisationsintervalle bei dem geringen Temperaturumfang von zirka  $2^\circ$  nicht beobachten können; auch die eutektische Krystallisation macht sich hier infolge der Unterkühlung ebenfalls nur durch Maxima in der Zeitabkühlungskurve kenntlich. Theoretisch soll also bei allen ternären Mischungen die eutektische Krystallisation bei Temperaturen zwischen  $58$  und  $49^\circ$  erfolgen. Wir haben die eutektische Temperatur mit einem der Wirklichkeit entsprechenden Werte nur dann realisieren können, wenn die Zusammensetzung der untersuchten Mischung in der Nähe der eutektischen Linie lagen. Man sieht dies in dem besonderen Fall in den Diagrammen Fig. 6, 7, 8, 9 und 10, wo die eutektischen Haltpunkte durch gestrichelte Kurven veranschaulicht sind. Mischungen weiter abliegender Konzentration und besonders solche geringeren Tripalmitingehaltes zeigen (Fig. 4 und 5) die eutektischen Haltpunkte weit niedriger als der Wirklichkeit entspricht. Es ist auch hier, wie schon in den binären Systemen, die starke Neigung des Tripalmitins zur Unterkühlung hierfür verantwortlich zu machen. Jedenfalls geben aber die mit den in der Nähe der eutektischen Linie liegenden Mischungen angestellten Versuche genügende Anhaltspunkte für die genaue Festlegung des Verlaufes der eutektischen Linie.