

Zur Kenntnis der natürlichen Fette vom Standpunkt der Phasenlehre.

III. Mitteilung:

Das ternäre System: Tristearin—Stearinsäure—Palmitinsäure

von

Robert Kremann und Richard Kropsch.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 17 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Februar 1914.)

In der letzten Mitteilung hat der eine von uns gemeinsam mit H. Klein¹ über das ternäre System Tripalmitin—Stearinsäure—Palmitinsäure berichtet als eines ternären Teilsystems des quaternären Systems Tristearin—Tripalmitin—Stearinsäure—Palmitinsäure.

Die Untersuchung eines weiteren Teilsystems Tristearin—Stearinsäure—Palmitinsäure ist Gegenstand der vorliegenden Abhandlung.

Von den drei binären Teilsystemen des ternären Systems ist das System Stearin—Palmitinsäure nach Untersuchungen von de Visser² und Levi-Malvano³ bekannt. Neu aufzunehmen waren die Systeme

Tristearin—Stearinsäure
Tristearin—Palmitinsäure.

¹ Monatshefte für Chemie, 34, 1291.

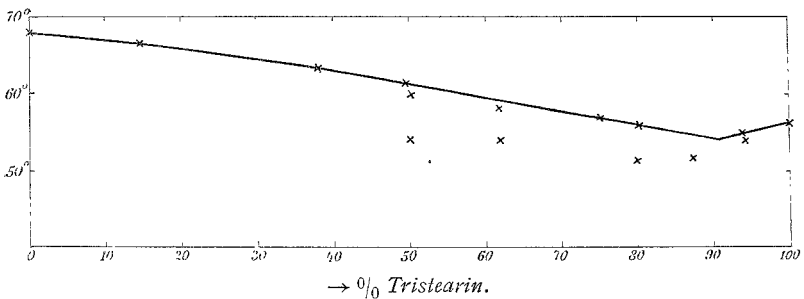
² Rec. trav. chim. de Pays-Bas, 17, 182.

³ Gazz. chim. ital., 39, 313 (1909).

Wir werden zunächst die Gleichgewichtsverhältnisse der beiden binären Systeme besprechen und dann die Untersuchungen über die Verhältnisse im ternären System. Die angewendete Methode der Festlegung der Gleichgewichtsverhältnisse fest-flüssig war die bekannte, in den früheren Mitteilungen ausführlich dargelegte. Allgemein kann bemerkt werden, daß auch hier die Neigung zu Unterkühlung der Schmelzen eine außerordentlich große ist, so daß selbst beim stets angewendeten Impfen die Lage der Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig meist lediglich aus dem Maximumpunkt der Zeitabkühlungskurven erschlossen werden konnte. Diese Neigung zur Unterkühlung ist meistens dann größer, wenn es sich um eine sekundäre eutektische Krystallisation handelt. Unter dem Vorbehalt, daß in einzelnen Fällen die Gleichgewichtstemperatur noch ein wenig tiefer liegen könne, geben jedoch unsere Versuche ein deutliches Bild von den Gleichgewichtsverhältnissen im betrachteten ternären System.

I. Die binären Systeme: Tristearin – Stearinsäure, Tristearin – Palmitinsäure.

Die Verhältnisse im binären System Tristearin – Stearinsäure sind äußerst einfach, wie aus den in Tabelle 1 wieder-



Binäres System Tristearin – Stearinsäure.

Fig. 1.

gegebenen und in Fig. 1 dargestellten Versuchen hervorgeht.

Die beiden Stoffe bilden ein einfaches Eutektikum, das rund etwa bei 90% Tristearin und 54° liegen dürfte.

Tabelle 1.

Binäres System: Tristearin—Stearinsäure.

0/10 Tristearin	Primäre	Sekundäre
	Krystallisation	
0	67·5 ¹	—
14·3	66·7, beziehungsweise 66·4	?
37·5	63·0 » 60·0	52, beziehungsweise 50·8
50·0	61·7	?
50·0	59·6	53·6
62·5	58·0	53·7
75·0	57·0	?
80·0	56·0	51·5
87·5	?	52·0
93·7	54·0, beziehungsweise 55·1	?
100	56·0 ²	—

Die sekundären Haltpunkte weisen im Maximum den Wert von 53·70 auf. Obschon sie nicht über das ganze Konzentrationsgebiet vorliegen, kann dies nicht als Beweis dafür aufgefaßt werden, daß sich Mischkrystalle längs der beiden Schmelzlinien abscheiden, da es auch infolge der großen Neigung zur Unterkühlung zum scheinbaren Verschwinden dieser eutektischen Haltpunkte kommen kann (cf. II. Mitteilung).

Die Versuche im System Tristearin—Palmitinsäure sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Aus der graphischen Darstellung in Fig. 2 ersieht man ein ganz eigenartiges Verhalten. Die Schmelzkurve steigt von reinem Tristearin stark an, geht durch ein flaches Maximum bei zirka 7% Palmitin, weist bei zirka 16% ein schwach aus-

¹ Laut II. Mitteilung.

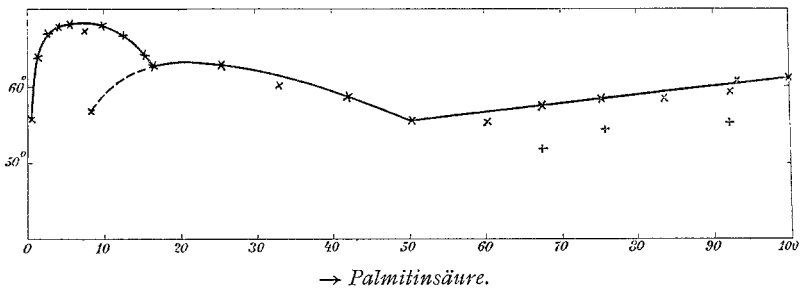
² Laut I. Mitteilung.

geprägtes Eutektikum auf, verläuft bei steigendem Palmitinsäurezusatz durch ein flaches Stück (stark abgeflachtes Maximum), geht zu einem Eutektikum bei 50% Palmitinsäure und zirka 55.4° . Von diesem Punkt verläuft die Schmelzlinie der reinen Palmitinsäure stetig bis zum Schmelzpunkt der reinen Palmitinsäure. Man kann also auf die Existenz zweier Verbindungen schließen. Aus der Lage der Maxima bei zirka 7 und zirka 20% Palmitinsäure dürften die Verbindungen

4 Tristearin + 1 Palmitinsäure

1 Tristearin + 1 Palmitinsäure

vorliegen.



Binäres System: Tristearin—Palmitinsäure.

Fig. 2.

Das Eutektikum der tristearinreichen Verbindung und reinem Tristearin liegt ganz bei reinem Tristearin. Von den beiden anderen Eutektika liegt das zwischen beiden Verbindungen bei 16% Palmitinsäure und 63° , das zwischen der äquimolaren Verbindung und Palmitinsäure bei 50% Palmitinsäure und 55° . Die Haltpunkte der Eutektika wurden im Intervalle 50 bis 100% Palmitinsäure fast immer vorgefunden mit geringerer oder größerer Unterkühlung. Im Intervall 0 bis 50% Palmitinsäure wurden niemals eutektische Haltpunkte beobachtet.

Tabelle 2.
Binäres System: Tristearin—Palmitinsäure.

$\%$ Tristearin	Primärer maximaler Haltpunkt	II. Haltpunkt	$\%$ Tristearin	Primärer maximaler Haltpunkt	II. Haltpunkt
100	56	} nicht zu beobachten	58·4	58·5	nicht zu beobachten
99	62·0 63·9		50·0	55·4	54·4
98	67·0 67·6		41·5	56·6	nicht beobachtet
96·4	68·0 68·4		40·0	55·0	nicht beobachtet
95	68·0		33·5	56·0 56·8 57·5	50·0 51·6
92·5	67·0		25·0	58·0	54·7
92·0	57·0 ¹		16·8	58·7	nicht beobachtet
90·2	67 68·4		8·3	59·2	55
87·8	66·3 67·2		7·5	61·0	?
84·9	64·3		0·0	61·0	—
83·8	63·3 63·0				
75·0	63·3				
66·7	60·2				

Einmal wurde bei einer Mischung mit 92% Tristearin ein Punkt primärer Krystallisation bei 57° beobachtet. Der Punkt erweist sich als natürliche Verlängerung der Schmelzkurve der äquimolekularen Verbindung, dürfte also einen instabilen Punkt darstellen, bei dem genannte Verbindung als Bodenkörper vorliegt, während im Gleichgewicht eigentlich die höher schmelzende tristearinreichere Verbindung vorliegen müßte.

Dieses totale Fehlen der Haltpunkte im Konzentrationsintervall 0 bis 50% Palmitinsäure läßt es nicht unmöglich erscheinen, daß im genannten Konzentrationsgebiet die beiden Verbindungen untereinander, beziehungsweise mit Tristearin, beziehungsweise Palmitinsäure teilweise oder vollständig feste Lösungen liefern.

¹ Instabiler Punkt.

II. Versuche im ternären System.

Der Gang der Untersuchung der Gleichgewichtsverhältnisse fest-flüssig in dem ternären System war der folgende: Es wurden einige Reihen solcher ternärer Mischungen untersucht, in denen das Verhältnis je zweier Stoffe konstant war und die Menge der konstant zusammengesetzten Mischung und der dritten Komponente wechselt. Man erhält dann eine Reihe quasibinärer Systeme, die ebenen, der Temperaturachse parallelen Schnitten durch die Raumfigur entsprechen (siehe Tabellen 3 bis 16). Es kamen folgende Mischungen zur Verwendung:

Tabelle und Figur Nr.	3	$\frac{\text{Tristearin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{14 \cdot 3}{85 \cdot 7}$	mit steigendem Zusatz von Palmitinsäure, entsprechend Schnitt	I ₁ P der Raumfigur
	4	$\frac{\text{Tristearin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{37 \cdot 5}{62 \cdot 5}$		I ₂ P der Raumfigur
	5	$\frac{\text{Tristearin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{50}{50}$		I ₇ P der Raumfigur
	6	$\frac{\text{Tristearin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{62 \cdot 5}{37 \cdot 5}$		I ₃ P der Raumfigur
	7	$\frac{\text{Tristearin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{75 \cdot 0}{25}$		I ₄ P der Raumfigur
	8	$\frac{\text{Tristearin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{80}{20}$		I ₆ P der Raumfigur
	9	$\frac{\text{Tristearin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{93 \cdot 8}{6 \cdot 2}$		I ₅ P der Raumfigur

Tabelle 3 (I₁ P).

(14·3 Tristearin+85·7 Stearinsäure)+Palmitinsäure.

% ₀ konstant zu- sammengesetzte Mischung	% ₀ Palmitin- säure	I. Haltpunkt	II. Haltpunkt
100·0	0·0	66·7	?
92·7	7·3	63·6 63·5	?
81·6	18·4	61·7 61·7	?
71·2	28·8	58·6 58·0	?
61·9	38·1	56·0 58·0	54·5
53·5	46·5	54·6 54·6	?

Tabelle 4 ($I_2 P$).

(37·5 Tristearin+62·5 Stearinsäure)+Palmitinsäure.

$\frac{0}{100}$ konstant zusammengesetzte Mischung	$\frac{0}{100}$ Palmitin- säure	I. Haltpunkt	II. Haltpunkt
100·0	0·0	63·0	?
92·3	7·7	59·2 59·0	48·9
82·5	17·5	56·0 56·7	51·5
72·4	27·6	54·0	50·7
63·3	36·7	53·0 53·0	49·6 50
55·0	45·0	53·0 53·0	48·1

Tabelle 5 ($I_7 P$).

50 Tristearin+50 Stearinsäure+Palmitinsäure.

$\frac{0}{100}$ konstant zu- sammengesetzte Mischung	$\frac{0}{100}$ Palmitinsäure	I. Haltpunkt	II. Haltpunkt	$\frac{0}{100}$ konstant zu- sammengesetzte Mischung	$\frac{0}{100}$ Palmitinsäure	I. Haltpunkt	II. Haltpunkt
100	0	61·7	—	89·2	10·8	57·0	50·0
98·0	2·0	60·0	51·0	84·7	15·3	56·0	51·5
96·1	3·9	58·8	50·7	79·3	20·7	?	50·1
96·1	3·9	58·9	50·8	79·3	20·7	?	50·3
94·3	5·7	58·8	50·7	72·4	27·6	54·0	49·9
94·3	5·7	56·9	50·4	72·4	27·6	54·4	50·2
91·7	6·3	58·0	50·3	59·5	40·5	53·0	—
91·7	8·3	57·9	50·0	49·5	50·5	52·4	—
89·2	10·8	56·8	49·9				

Tabelle 6 (I_3P).
(62·5 Tristearin+37·5 Stearinsäure)+Palmitinsäure.

°/o Mischung	°/o Palmitin- säure	I. Haltepunkt	II. Haltepunkt
100	0	58·0	53·7
91·8	18·2	?	49·3
81·8	18·2	?	48·0
71·5	28·5	56·6	?
62·3	37·7	52	?
53·9	46·1	50·7	?

Tabelle 7 (I_4P).
(75 Tristearin+25 Stearinsäure)+Palmitinsäure.

°/o Mischung	°/o Palmitin- säure	I. Haltepunkt	II. Haltepunkt
100	0	57·0	?
92·5	7·5	?	49·7
82·0	18·0	?	48·4
71·7	28·3	55·0	48·8
62·5	37·5	54·6	51·6
54·1	45·9	—	51·5

Tabelle 8 (I_7P).
(80 Tristearin+20 Stearinsäure)+Palmitinsäure.

°/o Mischung	°/o Palmitin- säure	I. Haltepunkt	II. Haltepunkt
100	0	56·0	51·5 u. 51·8
98·0	2·0	?	51·8 u. 51·3
96·1	3·9	51·0	51·0
96·1	3·9	51·5	50·9
92·5	7·5	51·0	50·6
87·7	12·3	49·0(?)	49·9
87·7	12·3	49·2(?)	49·9
79·3	20·7	54·5	48·3
79·3	20·7	54·9	48·7
70·4	29·6	53·9	47·5
70·4	29·6	54·1	47·8
58·1	41·9	54·4	?
48·5	51·5	53·4	?
48·5	51·5	53·0	?

Tabelle 9 ($I_5 P$).
(6·3 Stearinsäure, 93·7 Tristearin)+Palmitinsäure.

$\frac{0}{0}$ Mischung	$\frac{0}{0}$ Palmitin- säure	I. Halt- punkt	$\frac{0}{0}$ Mischung	$\frac{0}{0}$ Palmitin- säure	I. Haltpunkt
100·0	0	54·0	86·9	13·1	60·0
97·5	2·5	54·0	86·9	13·1	60·3
97·5	2·5	54·1	83·3	16·7	60·0 60·4
95·2	4·8	54·0	100·0	0·0	55·1
95·2	4·8	54·2	84·2	15·8	60·0
93·0	7·0	58·5	74·7	25·3	60·0
93·0	7·0	58·8	66·1	33·9	57·5
89·9	10·1	61·0	57·2	42·8	55·9
89·9	10·1	61·4			

Tabelle 10 ($III_1 T$).
(10 Palmitinsäure+90 Stearinsäure)+Tristearinzusatz.

$\frac{0}{0}$ Mischung	$\frac{0}{0}$ Tristearin	I. Haltpunkt	II. Haltpunkt
100	0·0	64·9	?
89·2	10·8	63·3 63·6	?
76·9	23·1	62·7 62·5	?
64·9	35·1	61·7 61·0	49·8 49·5
54·9	45·1	59·0 59·1	50·1 50·5
46·2	53·8	57·7	?

Tabelle 11 ($III_2 T$).
(30 Palmitinsäure+70 Stearinsäure)+Tristearinzusatz.

$\frac{0}{0}$ Mischung	$\frac{0}{0}$ Tristearin	I. Haltepunkt	II. Haltepunkt
100	0	60·0 60·3	?
87·7	12·3	59·5 59·7	?
74·6	25·4	58·2 58·0	51·9 52·0
60·9	39·1	56·0	?
50·0	50·0	56·0 56·0	50·0

Tabelle 12 (III₃ T).

(50 Palmitinsäure+50 Stearinsäure)+Tristearinzusatz.

‰ Mischung	‰ Tristearin	I. Haltpunkt	II. Haltpunkt
100	0	56 56	—
87·7	12·3	55 55·4	51·0
74·6	25·4	54·0 54·6	53·0 53·2
60·9	39·1	54	52·0 51·8

Tabelle 13 (III₄ T).

(80 Palmitinsäure+20 Stearinsäure)+Tristearinzusatz.

‰ Mischung	‰ Tristearin	I. Haltpunkt	II. Haltpunkt
100	0	54·2	nicht zu beobachten
87·7	12·3	53·5 53·2	
74·6	25·4	52·0 52·3	
60·9	39·1	52·8 52·7	

Tabelle 14 (II₁ S).

(7·2 Tristearin+92·8 Palmitinsäure)+Stearinsäurezusatz.

‰ Mischung	‰ Stearinsäure	I. Haltpunkt
100	0	61·0
90·9	9·1	58·8
80·4	19·6	59·2 56·0
68·5	31·5	54·9
58·3	41·7	55·2

Tabelle 15 (II₂S).

(33·3 Tristearin+66·7 Palmitinsäure)+Stearinsäurezusatz.

0/0 Mischung	0/0 Stearinsäure	I. Haltepunkt	II. Haltepunkt
100	0·0	56	—
85·6	14·4	52·0	48·7
		52·8	49·0
70·9	29·1	53·5	50·5
		53·7	nicht beobachtet
56·4	43·6	54·9	?
45·3	54·7	57·7	?

Tabelle 16 (II₃S).

(40 Tristearin+60 Palmitinsäure)+Stearinsäurezusatz.

0/0 Mischung	0/0 Stearinsäure	I. Haltepunkt	II. Haltepunkt
100	0·0	56	?
89·0	11	53·5	52·2
		54·0	52·4
75·5	24·5	53·5	} 52·1
		53·4	
61·9	38·1	54·0	53·0
		54·6	53·0

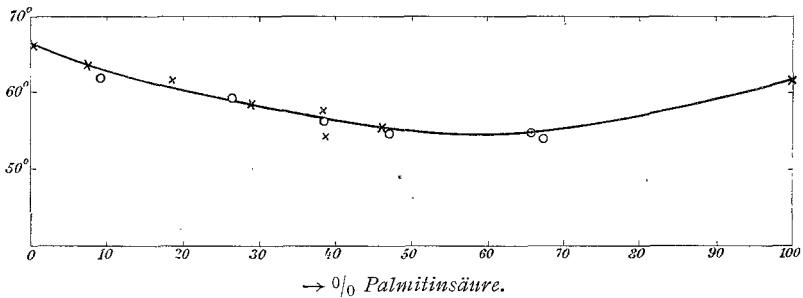
Da man aus praktischen Gründen nur bis zirka 50%, Palmitinsäure kommt, wurden noch quasibinäre Systeme mit konstantem Verhältnis Palmitinsäure—Tristearin und Stearinsäurezusatz und mit konstantem Verhältnis Stearinsäure—Palmitinsäure mit steigendem Zusatz von Tristearin untersucht, und zwar die folgenden quasibinären Systeme:

$\frac{\text{Stearinsäure}}{\text{Palmitinsäure}} = \frac{90}{10}$	} bei steigendem Zusatz von Tristearin, entsprechen dem Raumschnitt	} III ₁ , Tabelle 10 und Fig. 16
$\frac{\text{Stearinsäure}}{\text{Palmitinsäure}} = \frac{70}{30}$		
$\frac{\text{Stearinsäure}}{\text{Palmitinsäure}} = \frac{50}{50}$		
$\frac{\text{Stearinsäure}}{\text{Palmitinsäure}} = \frac{30}{70}$		

sowie

$\frac{\text{Palmitinsäure}}{\text{Tristearin}} = \frac{92 \cdot 8}{7 \cdot 2}$	} bei Zusatz von Stearin- säure, entsprechend dem Raumschnitt	} II ₁ , Tabelle 14 und Fig. 10
$\frac{\text{Palmitinsäure}}{\text{Tristearin}} = \frac{66 \cdot 7}{33 \cdot 3}$		
$\frac{\text{Palmitinsäure}}{\text{Tristearin}} = \frac{60}{40}$		

Aus dem Schnittpunkt der Gleichgewichtskurven dieser quasibinären Systeme mit denen der Systeme konstanten Verhältnisses Tristearin—Stearinsäure mit steigendem Zusatz von

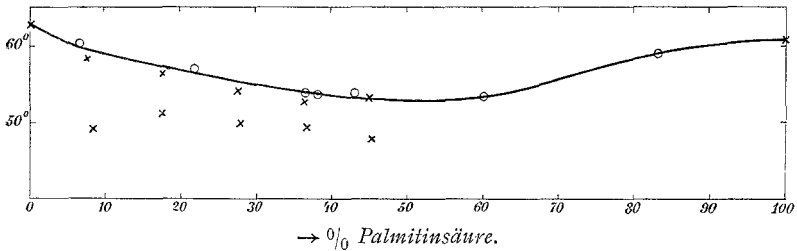


$$I_1 P: \frac{\text{Tristearin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{14 \cdot 3}{85 \cdot 7} + \text{Palmitinsäure.}$$

Fig. 3.

Palmitinsäure konnten die Kurven des letzteren Systems vervollständigt und kontrolliert werden. In den Fig. 3 bis 9 sind die Systeme konstanten Verhältnisses Tristearin—Stearinsäure mit Palmitinsäurezusatz dargestellt, wo die direkt erhaltenen Punkte

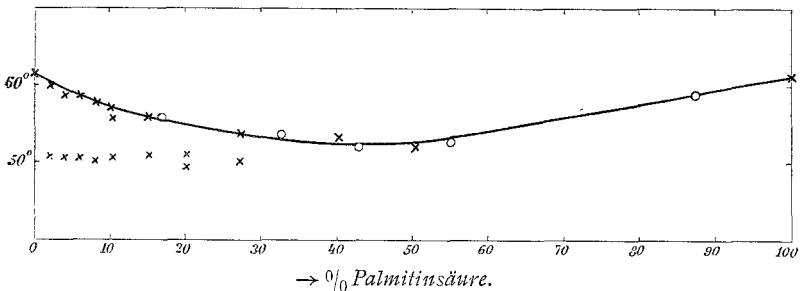
mit x, die aus dem Schnittpunkt mit den anderen quasibinären Systemen bestimmten mit o eingetragen sind. Die übrigen quasibinären Systeme, die zu diesen Ergänzungen, beziehungsweise Kontrollbestimmungen dienen, sind in den Fig. 10 bis 16 dargestellt.



$$I_2 P: \frac{\text{Tristearin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{37.5}{62.5} + \text{Palmitinsäure.}$$

Fig. 4.

Wie man sieht, fallen im allgemeinen beide Punktreihen gut zusammen. Die Kurven wurden so gezogen, daß den höher gelegenen Punkten die größere Wahrscheinlichkeit zugesprochen

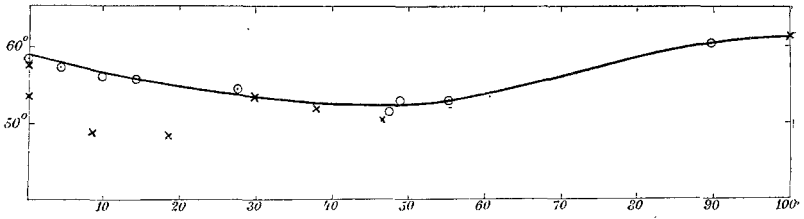


$$I_7 P: \frac{\text{Tristearin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{50}{50} + \text{Palmitinsäure.}$$

Fig. 5.

wurde, weil eben die Punkte infolge der Unterkühlung eher zu tief als zu hoch gefunden werden können.

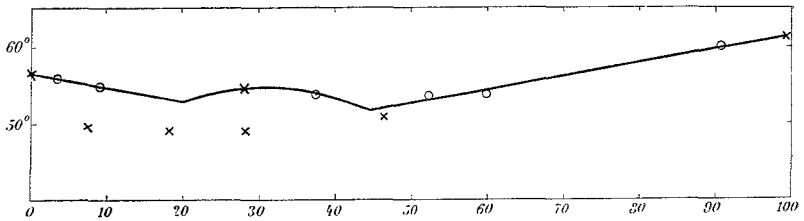
Diskutieren wir das Versuchsmaterial an Hand der Fig. 3 bis 9, den Temperaturkonzentrationsdiagrammen der erst erwähnten quasibinären Schnitte. Die Konzentrationsverhältnisse übersieht



→ 0/10 Palmitinsäure.

$$I_3 P: \frac{\text{Tristearin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{62 \cdot 5}{37 \cdot 5} + \text{Palmitinsäure.}$$

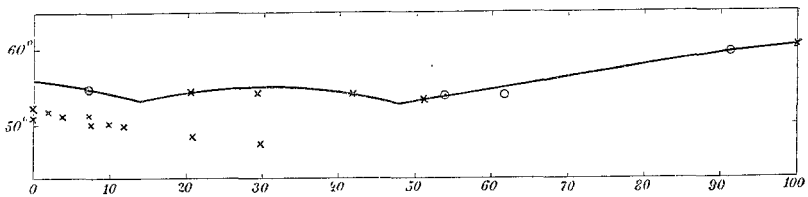
Fig. 6.



0/10 → Palmitinsäure.

$$I_4 P: \frac{\text{Tristearin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{75}{25} + \text{Palmitinsäure.}$$

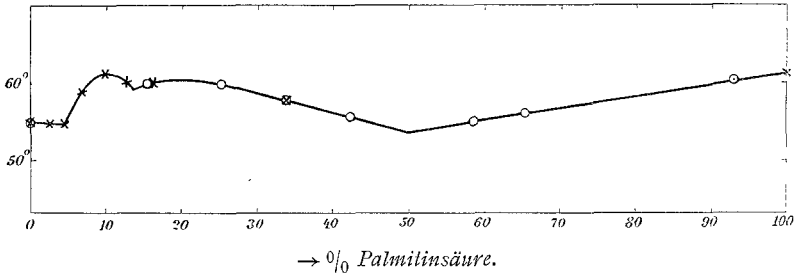
Fig. 7.



→ 0/10 Palmitinsäure.

$$I_6 P: \frac{\text{Tristearin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{80}{20} + \text{Palmitinsäure.}$$

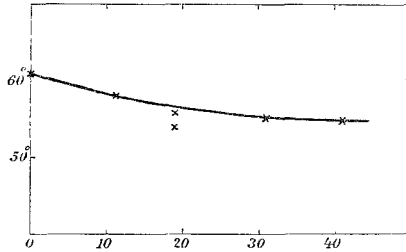
Fig. 8.



→ 0/10 Palmitinsäure.

$$I_5 P: \frac{\text{Tristearin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{93 \cdot 7}{16 \cdot 3} + \text{Palmitinsäure.}$$

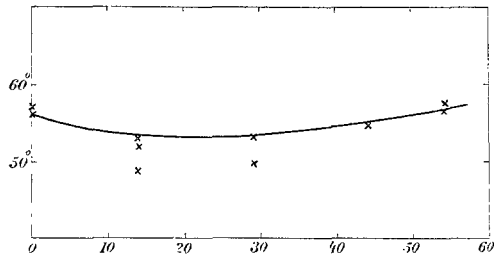
Fig. 9.



← 0/10 Stearinsäure.

$$II_1 S: \frac{\text{Palmitinsäure}}{\text{Tristearin}} = \frac{7 \cdot 2}{92 \cdot 8} + \text{Stearinsäure.}$$

Fig. 10.

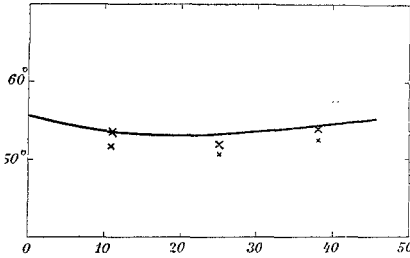


→ 0/10 Stearinsäure.

$$II_2 S: \frac{\text{Palmitinsäure}}{\text{Tristearin}} = \frac{66 \cdot 7}{33 \cdot 3} + \text{Stearinsäure.}$$

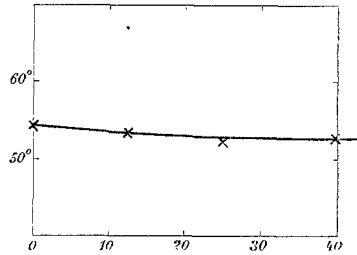
Fig. 11.

man am besten in Fig. 17, wo die Konzentrationsverhältnisse der einzelnen untersuchten quasibinären Systeme, die den ebenen Schnitten durch die Raumfigur entsprechen, eingetragen sind.



$$\text{II}_3 \text{ S: } \frac{\text{Palmitinsäure}}{\text{Tristearin}} = \frac{60}{40} + \text{Stearinsäure.}$$

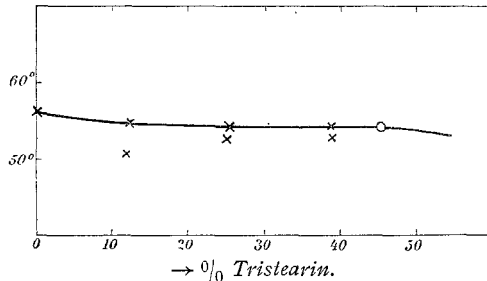
Fig. 12.



$$\text{III}_4 \text{ T: } \frac{\text{Palmitinsäure}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{80}{20} + \text{Tristearin.}$$

Fig. 13.

Fig. 9 (Schnitt I_5), die einem ganz nahe dem binären System Tristearin—Palmitinsäure gelegenen System entspricht, zeigt deutlich das Auftreten zweier maximaler Punkte, beiden binären Verbindungen entsprechend. Gleichzeitig erscheint bereits ein Ast primärer Tristearinausscheidung.

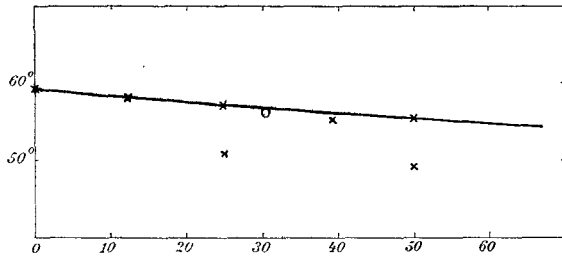


$$\text{III}_3 \text{ T: } \frac{\text{Palmitinsäure}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{50}{50} + \text{Tristearin.}$$

Fig. 14.

Im Schnitt I_6 und I_4 in Fig. 8 und 7 erscheint die tristearinreichere Verbindung bereits verschwunden und nur für die äquimolare Verbindung erscheint ein Ast auf den beiden Schmelzkurven. Das Konzentrationsintervall, innerhalb dessen dieser Ast vorliegt, wird mit steigendem Gehalt an Stearin-

säure immer kleiner; man sieht dies am Kleinerwerden des Konzentrationsintervalls für die primäre Krystallisation der Verbindung bei Schnitt I_4 (Fig. 7) gegenüber Schnitt I_6 (Fig. 8).



→ $^{0|_0}$ Tristearin.

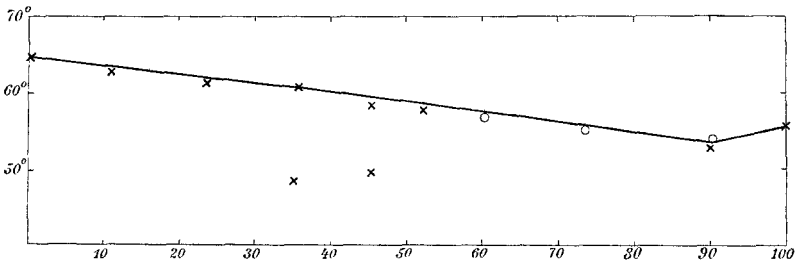
$$III_2 T: \frac{\text{Palmitinsäure}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{30}{70} + \text{Tristearin.}$$

Fig. 15.

Bei Schnitt I_3 (Fig. 6) sind keine Anzeichen mehr für das Auftreten auch der äquimolekularen Verbindung vorhanden.

Diese Kurve scheint stetig durch ein Minimum zu verlaufen.

Als einzige Krystallart dürften also die Mischkrystalle von Stearinsäure und Palmitinsäure als Bodenkörper vorliegen.



→ Tristearin.

$$III_1 T: \frac{\text{Palmitinsäure}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{10}{90} + \text{Tristearin.}$$

Fig. 16.

Ein ganz analoges Verhalten zeigen die Kurven von Fig. 5, 4 und 3, welche den Schnitten I_7 , I_2 und I_1 entsprechen, die der Reihe nach einem immer größeren Stearinsäuregehalt entsprechen. Aus den eutektischen Schnittpunkten der Kurven der einzelnen Teilsysteme lassen sich im Konzentrationsgebiet

die Existenzfelder der einzelnen Verbindungen ohne weiteres ermitteln. So entspricht in Fig. 17:

Feld $E_1 T E_5$ dem Existenzfeld von reinem Tristearin,

Feld $T E_5 E_4 E_2$ dem Existenzfeld der binären Verbindung
4 Tristearin + 1 Palmitinsäure,

Feld $E_4 E_2 E_3$ dem Existenzfeld der binären Verbindung 1 Tri-
stearin + 1 Palmitinsäure,

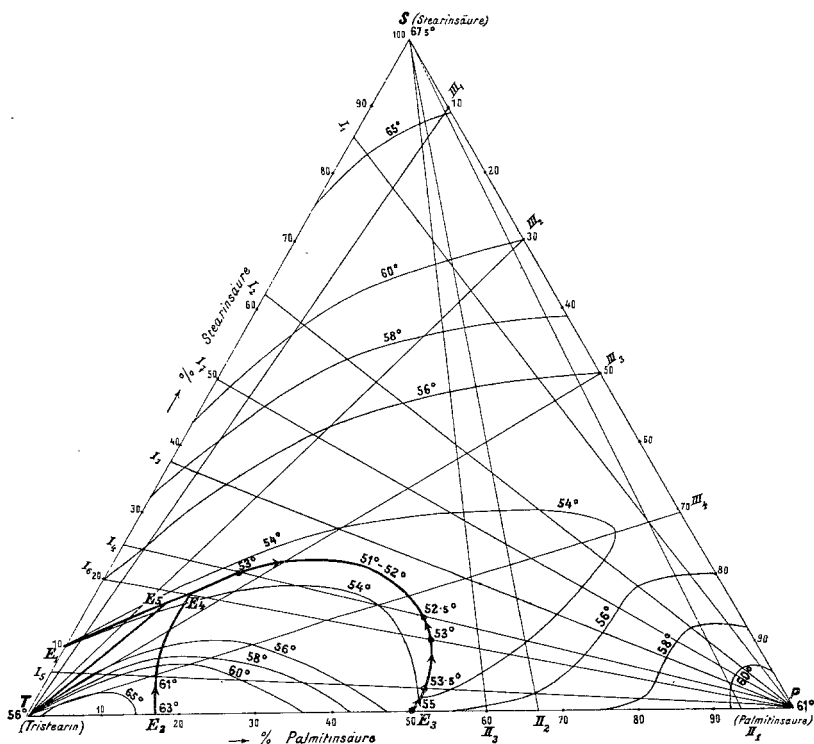


Fig. 17.

Feld $E_3 E_4 E_5 E_1 S.T$ dem Existenzfeld der Mischkristalle der beiden Fettsäuren.

Für eine Entmischung der festen Lösungen haben wir keine Anhaltspunkte auffinden können.

Die Kurven in Fig. 17 haben folgende Bedeutung:

$E_1 E_5$ eutektische Kurve zwischen Tristearin und Mischkristallen von Stearinsäure und Palmitinsäure,

- $E_5 E_4$ eutektische Kurve zwischen Verbindung 4 Tristearin, 1 Palmitinsäure und Mischkrystallen von Stearinsäure und Palmitinsäure,
- $E_4 E_3$ eutektische Kurve zwischen Verbindung 1 Tristearin + 1 Palmitinsäure und Mischkrystallen von Stearinsäure und Palmitinsäure,
- $E_2 E_4$ eutektische Kurve zwischen den beiden Verbindungen von Tristearin und Palmitinsäure.
- $T E_5$ eutektische Kurve zwischen Tristearin und der tristearinreicheren Verbindung.

Die Punkte in Fig. 17 haben folgende Bedeutung:

- E_1 binäres Eutektikum zwischen Tristearin und Stearinsäure,
 T Schmelzpunkt von reinem Tristearin und gleichzeitig binäres Eutektikum zwischen Tristearin und Verbindung (1 Palmitinsäure + 4 Tristearin),
- E_2 binäres Eutektikum zwischen Verbindung (1 Palmitinsäure + 4 Tristearin) und Verbindung (1 Palmitinsäure + 1 Tristearin),
- E_3 binäres Eutektikum zwischen Verbindung (1 Palmitinsäure + 1 Tristearin) und Palmitinsäure,
- E_4 ternäres Eutektikum zwischen beiden binären Verbindungen und gesättigten Mischkrystallen von Stearinsäure und Palmitinsäure,
- E_5 ternäres Eutektikum zwischen Tristearin, der Verbindung (4 Tristearin + 1 Palmitinsäure) und gesättigten Mischkrystallen von Stearinsäure und Palmitinsäure.

Um den Temperaturabfall der primären Schmelzflächen des Raummodells erkenntlich zu machen, haben wir die Isothermen für 65, 60, 58, 56 und 54° eingezeichnet.

Man sieht, daß die eutektische Kurve $E_2 E_4$ von E_2 63° abfällt bis auf eine Temperatur von zirka 53·5°; von diesem Punkte verläuft die eutektische Kurve $E_4 E_5$ gegen Punkt E_5 bei nahe konstanter Temperatur. In diesen Punkt mündet die eutektische Kurve $E_5 E_1$, die vom binären Eutektikum E_1 aus kommt.

Andererseits fällt die eutektische Kurve $E_4 E_3$ sowohl von E_4 als auch von E_3 ab und durchläuft ein Minimum von 51 bis 52°.

Sämtliche Mischungen werden also, nachdem sie primär eine bestimmte Krystallart abgeschieden haben, je nach dem Konzentrationsgebiet, dem ihre Zusammensetzung entspricht, in den ternären eutektischen Punkten E_5 und E_4 fest oder längs der Kurve $E_1 E_5 E_4 E_3$.

Die Temperaturen, bei denen die vollständige Erstarrung eintritt, liegen bei allen Mischungen zwischen 54 und 51° . Dies sind auch die Temperaturen, welche wir für die sekundären Haltpunkte einzelner ternären Mischungen im allgemeinen des öfteren beobachtet haben, wengleich auch infolge der Unterkühlung verschiedentlich tiefere Temperaturen für die zweiten Haltpunkte zu beobachten sind.

Der Verlauf der primären Schmelzfläche ist mittels der einzelnen Isothermen zu übersehen.

Von reiner Stearinsäure (S) und reiner Palmitinsäure (P) fällt die primäre Schmelzfläche ab; desgleichen von der Strecke $E_3 E_2$ und $E_2 T$. Demgemäß kommt es im Innern der Raumfigur zu einem Temperaturminimum, durch das die eutektische Kurve verläuft. Einerseits ist übrigens das Temperaturminimum durch das Minimum auf der binären Schmelzkurve von Stearinsäure—Palmitinsäure, andererseits durch das Eutektikum zwischen Tristearin und Stearinsäure bedingt.

Als Resultat allgemein technischen Interesses wäre hervorzuheben, daß von gehärteten Fetten, d. s. Ölsäure und olein-freie Fette, die also dem von uns zur Untersuchung in Aussicht genommenen quaternären System entsprechen, diejenigen die höchsten Schmelzpunkte haben dürften, die dem binären System Tristearin—Palmitinsäure entsprechen, und zwar solche mit relativ geringem Palmitinsäuregehalte. Gleichzeitiger Zusatz von Stearinsäure drückt bereits den primären Erstarrungspunkt ziemlich rasch mit steigender Konzentration herab.