

Zur Synthese der natürlichen Fette vom Standpunkte der Phasenlehre.

IV. Mitteilung:

Das ternäre System: Tristearin—Tripalmitin—Stearinsäure

von

R. Kremann und **R. Kropsch.**

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 12 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. März 1914.)

Im vorliegenden System sind die drei binären Teilsysteme bekannt auf Grund der früher mitgeteilten Versuchsergebnisse.

Das System Tripalmitin—Tristearin bildet scheinbar eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen, indem eine stetige Kurve der primären Erstarrung vom Schmelzpunkt des reinen Tristearins durch ein Maximum bei 10% Tripalmitin und dann durch ein Minimum bei zirka 60% Tripalmitin¹ zum Schmelzpunkt des reinen Tripalmitins verläuft.

Im System Tripalmitin—Stearinsäure liegt ein einfaches Eutektikum beider Komponenten bei 30% Stearinsäure und zirka 58° vor.²

Im System Tristearin—Stearinsäure liegt ein einfaches Eutektikum bei 90% Tristearinsäure und 54° vor.³

¹ I. Mitteilung, Monatshefte für Chemie, 33, 1063. Auf p. 1066 soll es dort in Tabelle 1, Zeile 3 von unten die Temperatur statt 54·5° richtig 56·5° heißen, wie auch aus dem Diagramm Fig. 2 hervorgeht.

² II. Mitteilung, Monatshefte für Chemie, 34, 1291.

³ III. Mitteilung, Wiener Sitzungsber., 1914, 14. Sitzung vom 12. Februar.

Wir konnten daher sofort zur Untersuchung ternärer Systeme schreiten. Die diesbezüglichen Versuche zerfallen in drei Serien von Versuchsreihen, je nach dem Paar der beiden Komponenten, deren Verhältnis bei wechselndem Zusatz von der jeweiligen dritten Komponente konstant gehalten wurde; es kamen in Verwendung

I. Systeme aus:

$\frac{\text{Tristearin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{87.5}{12.5}$	} mit steigendem Zusatz von Tripalmitin, entsprechend	{	Fig. 8 und Schnitt $I_2 T_p$ in Fig. 12.
$\frac{\text{Tristearin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{50}{50}$			Fig. 9 und Schnitt $I_1 T_p$ in Fig. 12.
$\frac{\text{Tristearin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{25}{75}$			Fig. 10 und Schnitt $I_3 T_p$ in Fig. 12.

II. Systeme aus:

$\frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{95}{5}$	} mit steigendem Zusatz von Tristearin, entsprechend	{	Fig. 7 und Schnitt $II_5 T_s$ in Fig. 12.
$\frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{90}{10}$			Fig. 6 und Schnitt $II_4 T_s$ in Fig. 12.
$\frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{80}{20}$			Fig. 5 und Schnitt $II_3 T_s$ in Fig. 12.
$\frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{60}{40}$			Fig. 4 und Schnitt $II_2 T_s$ in Fig. 12.
$\frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{50}{50}$			Fig. 3 und Schnitt $II_1 T_s$ in Fig. 12.

III. Systeme aus:

$\frac{\text{Tristearin}}{\text{Tripalmitin}} = \frac{65}{35}$	} mit steigendem Zusatz von Stearinsäure, entsprechend	{	Fig. 1 und Schnitt $III_2 S$ in Fig. 12.
$\frac{\text{Tristearin}}{\text{Tripalmitin}} = \frac{85}{15}$			Fig. 2 und Schnitt $III_1 S$ in Fig. 12.
$\frac{\text{Tristearin}}{\text{Tripalmitin}} = \frac{95}{5}$			Fig. 11 und Schnitt $III_3 S$ in Fig. 12.

Die folgenden Tabellen 1 bis 11 geben die diesbezüglichen Versuchsdaten wieder, die in den Diagrammen, die ebene

Schnitte durch das T, x Raummodell darstellen, graphisch dargestellt sind. Durch korrespondierende Bezeichnung ist bei den Tabellen und Diagrammen stets die Lage des ebenen Schnittes im Raummodell durch die analoge Bezeichnung der betreffenden Geraden im Konzentrationsdreiecke, durch die der ebene Schnitt senkrecht geführt wurde, charakterisiert im Sinne der oben gegebenen Übersicht der Versuchsserien.

Wie in den früheren Mitteilungen ist auch hier in den einzelnen quasibinären Systemen bis zu rund 50% der dritten Komponente gegangen worden. Die Vervollständigung und Kontrolle der einzelnen Teilsysteme erfolgte durch Ermittlung der Temperatur und Konzentration der wechselseitigen Schnittpunkte der einzelnen Teilsysteme. Die direkt erhaltenen Punkte sind in den Diagrammen mit \times , die für die einzelnen Systeme aus anderen abgeleiteten Punkte mit \circ eingezeichnet. Allgemein sei bemerkt, daß sich auch in diesem ternären System wie in den übrigen Unterkühlungserscheinungen in hervorragendem Maße bemerkbar machen, die trotz stets erfolgten Impfens nicht vollends behoben werden konnten. Die Temperatur der Krystallisation einzelner Krystallarten kommt nicht immer in Haltpunkten und Knicken, sondern meist in Maxima der Zeitabkühlungskurven zum Ausdruck, die bei nahe beieinander liegenden Temperaturen ineinander verschmelzen, so daß es oft schwer fällt, die primäre von den sekundären Krystallisationen auseinander zu halten. Bei öfterer Wiederholung und größerer Zahl der gewählten Punkte verschiedener Konzentrationen läßt sich jedoch mit ziemlicher Sicherheit ein allgemeines Bild über das Verhalten der untersuchten drei Stoffe machen, wenn wir uns vorbehalten, daß Temperaturdifferenzen von 1 bis 2° infolge der unvermeidlichen Unterkühlungserscheinungen denkbar sind.

Das aus unserem Raumschnitt aufgebaute Temperaturkonzentrations-Raummodell gibt Fig. 12 in Vertikalprojektion in eine zur Konzentrationsebene parallele Ebene wieder, in der zur Markierung des Temperaturganges Isothermenlinien für Temperaturen in Intervallen von 3°, d. i. bei 65, 62, 59, 56, 53, 50, 47 und 44° eingezeichnet sind.

Tabelle 1.

12·5 0/10 Stearinsäure + 87·5 0/10 Tristearin, Tripalmitinzusatz ($I_2 T_p$).

Prozent Mischung	Prozent Tripalmitin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
90·5	9·5	51·9 52·0	51·0 48·7
79·5	20·5	51·0 51·0	47—46 —
68·0	32·0	50·0 50·0	48·0—47·0 47·0
57·0	43·0	49·0 49·3	45·3 45·1

Tabelle 2.

50 0/10 Tristearin + 50 0/10 Stearinsäure, Tripalmitinzusatz ($I_1 T_p$).

Prozent Mischung	Prozent Tripalmitin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
90·6	9·4	58·0 58	49·9 50·5
80·0	20·0	55·6 55·0	48·0 48·1
68·1	31·9	52·3 52·4	47·6 47·3
57·8	42·2	50·3 50·5	45·5 45·0

Tabelle 3.

25 0/10 Tristearin + 75 0/10 Stearinsäure, Tripalmitinzusatz ($I_3 T_p$).

Prozent Mischung	Prozent Tripalmitin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
100	0	65·0	?
91·5	9·5	64·7 64·5	49·0 49·5
84·2	19·8	63·7 63·9	48·0
68·3	31·7	61·7 62·0	45·0 45·6
58·6	41·4	59·0 59·4	45·0

Tabelle 4.

50% Tripalmitin + 50% Stearinsäure, Tristearinzusatz ($II_1 T_s$).

Prozent Mischung	Prozent Tristearin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
87·0	13·0	57·5	43·0
73·5	26·5	55·0	44·0
60·7	39·3	52·6	47·0
50·4	49·6	48·5	47·7
41·8	58·2	49·4	48·6 48·5

Tabelle 5.

60% Tripalmitin + 40% Stearinsäure, Tristearinzusatz ($II_2 T_p$).

Prozent Mischung	Prozent Tristearin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
87·0	13·0	54·0	42·3
71·4	28·6	51·5	44·0
60·2	39·8	47·0	46·5
50·0	50·0	48·5	46·0
41·4	58·6	49·5	47·3

Tabelle 6.

80% Tripalmitin + 20% Stearinsäure, Tristearinzusatz ($II_3 T_p$).

Prozent Mischung	Prozent Tristearin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
95·0	5·0	52·0	?
88·1	11·9	43·2	42·2
73·8	26·2	45·0	44·0
61·0	39·0	47·0	44·5
50·7	49·3	49·0	—
42·1	57·9	51·5	—

Tabelle 7.

90% Tripalmitin + 10% Stearinsäure, Tristearinzusatz (II₄ T₅).

Prozent Mischung	Prozent Tristearin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
95	5.0	55.0	} nicht beobachtet
88.5	11.5	47.8 47.0	
75.5	24.5	48.2 49.0	
62.5	37.2	51.0 51.6	
59.5	40.5	52.9 53.7	
48.5	51.5	55.2	

Tabelle 8.

5% Stearinsäure + 95% Tripalmitin, Tristearinzusatz (II₅ T₅).

Prozent Mischung	Prozent Tristearin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
93.0	7.0	55.0 55.9	} nicht beobachtet
84.6	15.4	51.5 52.0	
74.4	25.6	51.0 51.2	
65.1	34.9	51.9	

Tabelle 9.

15% Tripalmitin + 85% Tristearin, Stearinsäurezusatz (III₁ S).

Prozent Mischung	Prozent Stearinsäure	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
100	0	59.0	?
96.1	3.1	55.5 55.0	?
89.2	10.8	51.7	50.3
80.6	19.4	50.7	?
71.4	28.6	50.0 50.6	?
62.5	37.5	55.2	51.3 51.4
51.5	48.5	58.2	50.3

Tabelle 10.

35% Tripalmitin + 65% Tristearin, Stearinsäurezusatz (III₂S).

Prozent Mischung	Prozent Stearinsäure	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
100	0·0	57·0	—
94·3	5·7	55·0 55·5	50·8 51·0
84·7	15·3	51·8 51·5	50·2 50·0
72·4	27·6	49·7 49·5	49·0 49·2
63·2	36·8	55·5 55·7	49·8 50·0

Tabelle 11.

5% Tristearin + 95% Tripalmitin, Stearinsäurezusatz (III₃S).

Prozent Mischung	Prozent Stearinsäure	Erster Haltpunkt ¹	Zweiter Haltpunkt
100	0·0	—	—
93·7	6·3	58	43·4 44·7
85·6	14·4	56·5	43·3 43·8
76·8	23·2	53·0	43·8 44·2
66·0	34·0	57·5	44·2 44·8
56·6	43·4	61·0	43·6 43·1

Diskutieren wir die Verhältnisse im ternären System.

Da zwei binäre Teilsysteme Tripalmitin—Stearinsäure und Tristearin—Stearinsäure einfache Eutektika bei 38% Stearinsäure und 58°, beziehungsweise 10% Stearinsäure und 54° E_1 und E_2 (Fig. 12) liefern, das dritte System aber eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen liefert (cf. I. Mitteilung), wäre von vornherein das Auftreten zweier Konzentrationsgebiete zu erwarten, das der primären Krystallisation der binären Mischkrystalle der binären Eutektika und das der Krystallisation der reinen Stearinsäure, die durch eine die beiden eutektischen

¹ Interpoliert aus den übrigen Versuchsdaten, da auf den Zeitabkühlungskurven die ersten Haltpunkte nicht zu erkennen waren.

Punkte E_1 und E_2 (Fig. 12) verbindende eutektische Kurve getrennt wären. Ein solches Verhalten haben wir beobachtet beim ternären, in der II. Mitteilung diskutierten System Tripalmitin—Stearinsäure—Palmitinsäure, wo die beiden Säuren

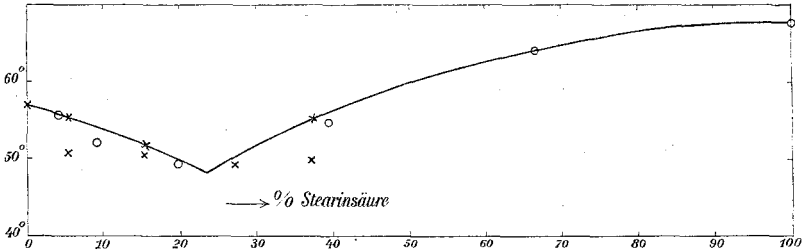


Fig. 1.

$$\text{III}_2: \frac{\text{Tristearin}}{\text{Tripalmitin}} = \frac{65}{35} + \text{Stearinsäure.}$$

eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen liefern, die beiden anderen binären Teilsysteme einfache Eutektika aufwiesen. Wie wir im folgenden sehen werden, ist jedoch bei

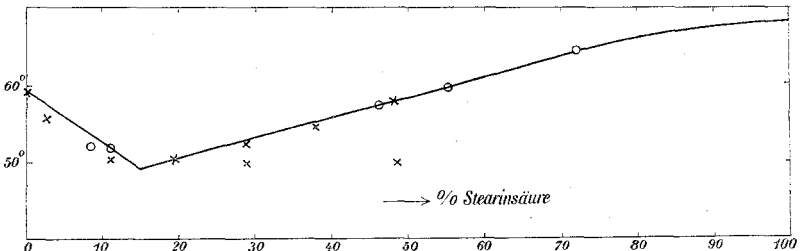


Fig. 2.

$$\text{III}_1: \frac{\text{Tristearin}}{\text{Tripalmitin}} = \frac{85}{15} + \text{Stearinsäure.}$$

vorliegendem System ein derartiges Verhalten nicht zu beobachten, indem es zur teilweisen Entmischung der Mischkristalle der beiden Ester bei Stearinsäurezusatz kommt und damit zur Ausbildung eines ternären Eutektikums, an dem außer Stearinsäure die beiden gesättigten Grenzmischkristalle der beiden Ester teilnehmen.

Betrachten wir in Fig. 12 die nach Obigem genügend charakterisierten Schnitte III₁S und III₂S (Fig. 1 und 2); dieselben zeigen bei 49, beziehungsweise 48° Minimumpunkte, die den Verlauf einer eutektischen Kurve vom binären Eutek-

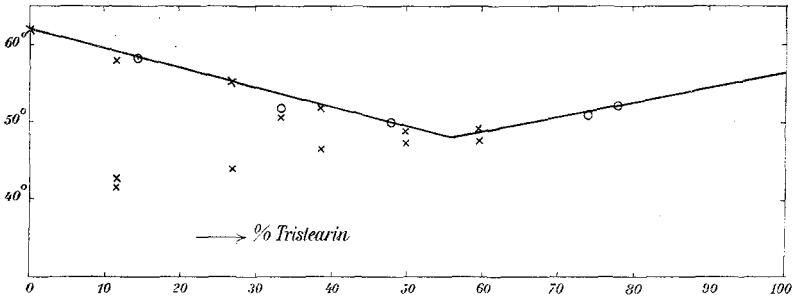


Fig. 3.

$$\text{II}_1: \frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{50}{50} + \text{Tristearin.}$$

tikum E_2 festlegen. Der zwischen beiden Schnitten durchgehende Schnitt II₁T_s zeigt bei 48·5° einen sich den beiden anderen Punkten einpassenden Minimumpunkt. Ihre Fortsetzung

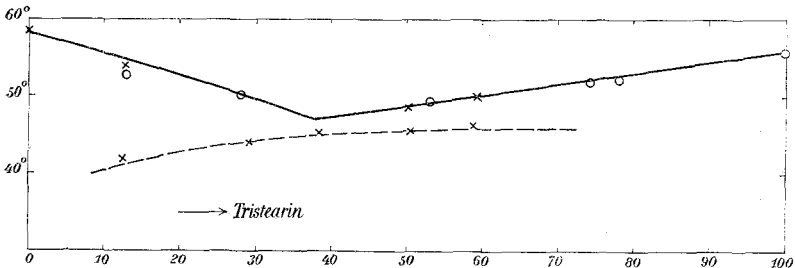


Fig. 4.

$$\text{II}_2: \frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{60}{40} + \text{Tristearin.}$$

findet die von E_2 aus durch genannte drei Punkte (diese Fixpunkte sind in der Projektion in Fig. 12 mit \circ eingezeichnet und mit der zugehörigen Temperatur beschrieben) verlaufende Kurve in dem aus Schnitt II₂T_r (Fig. 4) sich ergebenden Minimumpunkt bei 47°. Der Verlauf der Kurve bisher zeigt schon, daß sie im natürlichen stetigen Verlaufe nicht im

eutektischen Punkte E_1 enden kann, sondern einem ternären eutektischen Punkte zustreben muß. Zur Festlegung desselben als Schnittpunkt aus zwei Kurven dienen die Aufnahmen der quasi binären Schnitte $\Pi_3 T_r$, $\Pi_4 T_r$ und $\Pi_5 T_r$.

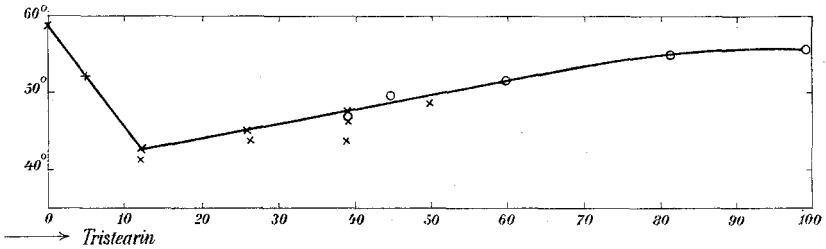


Fig. 5.

$$\Pi_3: \frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{80}{20} + \text{Tristearin.}$$

Während man bei dem nahe dem binären System Tripalmitin—Tristearin gelegenen Schnitte $\Pi_5 T_r$ (Diagramm Fig. 7) keinen scharfen Minimumpunkt zweier sich schneidender

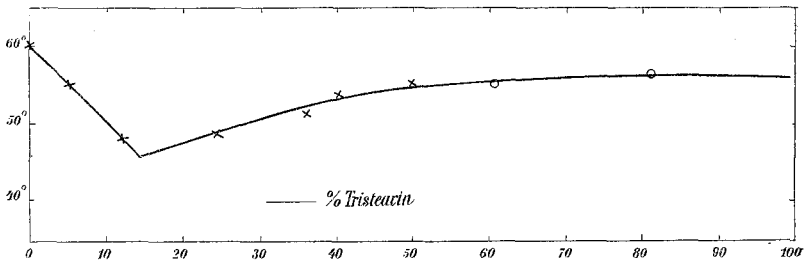


Fig. 6.

$$\Pi_4: \frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{90}{10} + \text{Tristearin.}$$

Kurven primärer Krystallisation beobachtet, sondern ein Minimum eines stetig verlaufenden Kurvenzuges, weist Schnitt $\Pi_4 T_r$ und $\Pi_5 T_r$ (Diagramm Fig. 5 und 6) bereits scharfe Schnittpunkte zweier primärer Krystallisationslinien auf. Dieses Verhalten möchten wir folgendermaßen deuten: Im binären Tripalmitin—Tristearin liegt ein Minimumpunkt primärer Krystalli-

sation der binären Mischkristalle vor, und zwar rund bei etwas unter 56° . Mit steigendem Stearinsäurezusatz sinkt die Temperatur des Minimumpunktes rasch ab und gleichzeitig wird die Konzentration desselben stark gegen die Tripalmitin-

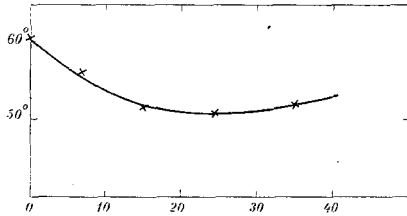


Fig. 7.

$$\Pi_5: \frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Tristearin}} = \frac{95}{5} + \text{Tristearin.}$$

seite verschoben. Im Konzentrationsgebiet des Schnittes $\Pi_5 T_s$ sind noch immer binäre Mischkristalle als Bodenkörper vorhanden, weshalb die Kurve primärer Krystallisation des

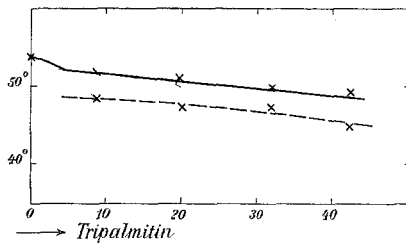


Fig. 8.

$$I_2: \frac{\text{Tristearin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{87.5}{12.5} + \text{Tripalmitin.}$$

Schnittes $\Pi_5 T_s$ (Diagramm Fig. 7) eine stetige Kurve ist mit einem Minimumpunkt E_6 (Fig. 12) bei einer Temperatur von zirka 51° .

Mit steigendem Stearinsäuregehalt beginnt nun eine Entmischung der Mischkristalle und wir erhalten auf Schnitt $\Pi_4 T_r$ (Diagramm Fig. 6) einen scharfen Schnittpunkt der beiden Kurven primärer Krystallisation der beiden Mischkristallarten bei 46° (E_5 in Fig. 12). Ein ganz gleiches Verhalten zeigt sich

im Schnitte $\Pi_3 T_r$ (Diagramm Fig. 5). Der Minimumpunkt liegt bei 43° und bei solcher Konzentration, daß die zwischen E_6 und E_5 beginnende binäre eutektische Kurve der beiden gesättigten Mischkrystallarten sich wieder nach der tristearin-

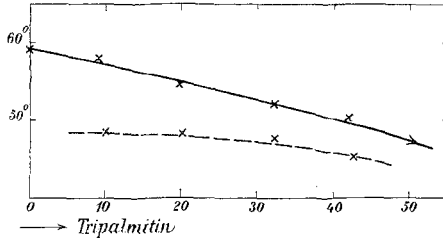


Fig. 9.

$$I_1: \frac{\text{Tristearin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{50}{50} + \text{Tripalmitin.}$$

reichen Seite umbiegt. In Punkt E_3 , der dem Schnitt $\Pi_3 T_r$ zugehört, dürfte auch die von E_2 verlaufende Kurve einmünden, was aus dem später zu diskutierenden Verlauf von Isothermen-

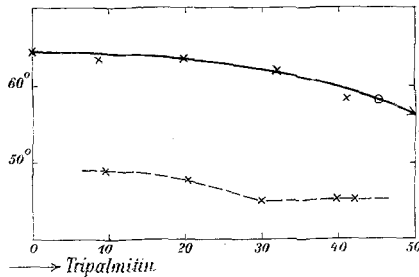


Fig. 10.

$$I_3: \frac{\text{Tristearin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{25}{70} + \text{Tripalmitin.}$$

linien hervorgeht. Liegt in E_3 ein ternäres Eutektikum vor, muß von diesem Punkt aus gegen E_1 , dem binären Eutektikum zwischen Tripalmitin und Stearinsäure eine dritte binäre eutektische Linie ansteigend verlaufen.

Aus den Schnitten $\Pi_3 T_s$ bis $\Pi_1 T_s$ läßt sich ein Schnitt durch das Raummodell ableiten, welcher der Geraden $\Pi_3 S$

entspricht und in Fig. 11 verzeichnet ist. Praktisch wurden in dem System, das diesem Schnitt entspricht, nur die sekundären Haltpunkte von uns beobachtet (cf. Tabelle 11). Der Verlauf der Kurve E_1E_3 läßt sich aus Fig. 11¹ und den Schnittpunkten der Isothermenlinien bei 56, 53, 50, 47 und 44° festlegen. Behufs Festlegung des Temperaturverlaufes der primären Krystallisation im Konzentrationsgebiete, in dem freie Stearinsäure sich ausscheidet, und zur Kontrolle der übrigen Versuchsdaten sind die Schnitte I_2T_p , I_1T_p und I_3T_p untersucht worden; diese sind in den Diagrammen Fig. 8, 9 und 10 graphisch wiedergegeben.

Es lassen sich im gesamten Konzentrationsgebiet also folgende Existenzfelder abgrenzen:

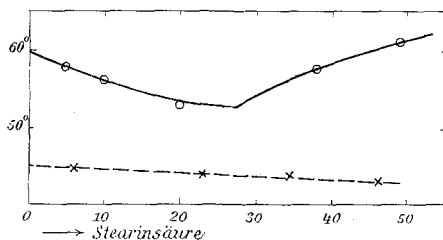


Fig. 11.

$$\text{III}_3: \frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Tristearin}} = \frac{95}{5} + \text{Stearinsäure.}$$

1. $SE_2E_3E_1$ primärer Krystallisation von Stearinsäure entsprechend. Die Schmelzfläche fällt von Stearinsäure stetig ab, und zwar langsamer auf der tripalmitinreichen Seite und ziemlich rasch bei Mischungen, die ziemlich tristearinreich sind (etwa Schnitt III_1S). Da im binären System Tristearin—Stearinsäure der Abfall wieder langsamer ist, liegt etwa längs des Schnittes III_1S eine zur Konzentrationsebene konvexe Eindellung der primären Schmelzfläche vor.

2. In dem Gebiet E_4E_3 gegen einen Punkt der Kurve E_2E_3 etwa scheiden sich primär tristearinreiche Mischkrystalle,

3. im Gebiete E_4E_3 gegen einen Punkt der Kurve E_1E_3 etwa primäre tripalmitinreiche Mischkrystalle aus.

4. Beide Gebiete gehen in ein Gebiet, das sich von $T_r—T_p$ gegen Punkt E_4 erstreckt, über, das der primären Abscheidung

¹ Eutektischer Punkt bei 53° und 28⁰/₁₀ Stearinsäure.

von unentmischten Mischkristallen von Tripalmitin und Tristearin entspricht. Es ist natürlich, da diese Entmischungsercheinungen mit geringen thermischen Effekten verknüpft sind und geringe Wärmeeffekte sich aus der Zeitabkühlung im besonderen Falle kaum entnehmen lassen, daß sich auf Grund unserer thermischen Versuche die genaue Grenzlinie dieses

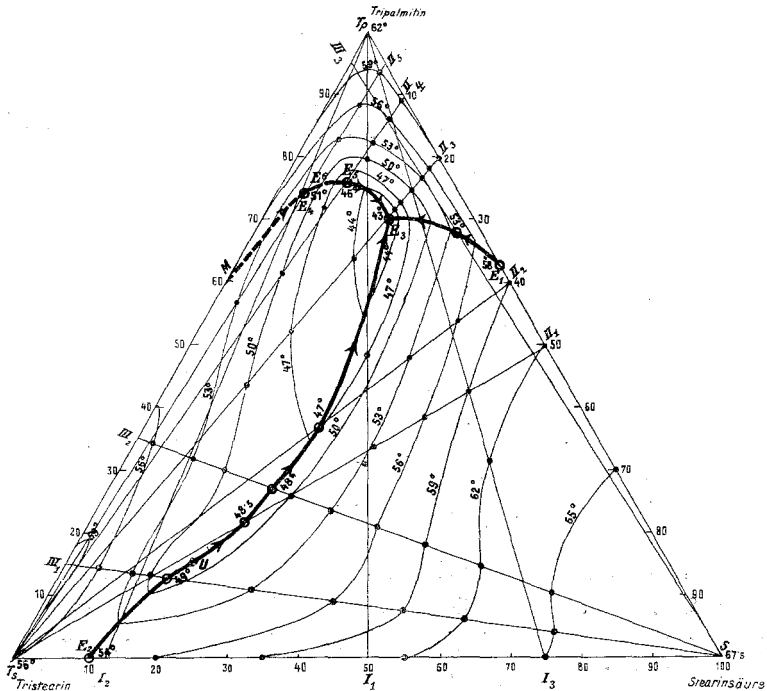


Fig. 12.

Gebietes zwischen den sub 3 und 4 genannten Gebieten nicht ziehen läßt.

Für die Diskussion des Verlaufes der Isothermenlinien wollen wir die drei Gebiete, die sub 2, 3 und 4 genannt wurden, in zwei Flächen teilen, die getrennt sind durch die Linie $ME_6E_4E_5E_3$, die sich aus der Minimumkurve der unentmischten Mischkristalle ME_6 und der binären eutektischen Kurve E_5E_3 zusammensetzt.

Im Gebiete $T_pME_3E_1$, das also zum Teil das Gebiet der unentmischten Mischkristalle, zum Teil der tripalmitinreichen

Mischkrystalle umfaßt, sinkt die Schmelzfläche von reinem Tripalmitin und die binären Schmelzlinien T_pM und T_pE_2 gegen die Mitte des ternären Systems ab.

Im Gebiete $ME_3E_2T_s$, dem Gebiete der unentmischten Mischkrystalle und der tristearinreichen Mischkrystalle wird die Schmelzfläche zum Teil bestimmt durch das im binären System Tripalmitin—Tristearin bei rund 10% Tripalmitin auftretende Maximum. Dieses scheint sich im ternären Gebiet ebenso wie das binäre Minimum nach der tripalmitinreichen Seite hin zu verschieben, wodurch die konkaven Ausbuchtungen der Isothermenlinie bei 56, 53 und 50° zustande kommen.

Natürlich wird auch die Entmischungserscheinung den Verlauf der Isothermenlinie beeinflussen.

Was nun den Verlauf der binären eutektischen Kurven anlangt, so haben wir folgendes zu sagen:

Die binäre eutektische Kurve E_2E_3 entspricht, von E_3 aus betrachtet, dem Gleichgewichte zwischen tristearinreichen Mischkrystallen und Stearinsäure. Dieses besteht in dem näher an E_3 gelegenen Teile bestimmt zu Recht. In dem E_2 nahe liegenden Teil ist auch Gleichgewicht von unentmischten Mischkrystallen mit Stearinsäure denkbar. Hierfür würde der Umstand sprechen, daß die Punkte sekundärer Krystallisation der Krystallisation binärer Eutektika entsprechen, während die Punkte der Krystallisation des ternären Eutektikums nicht zum Ausdruck gelangten. Es ist aber auch die Erklärung möglich, daß infolge der geringen Menge desselben in der Gesamtmischung und gleichzeitiger Berücksichtigung des Umstandes, daß die Unterkühlung die Beobachtung erschwerte, die ternären Haltpunkte übersehen wurden.

Diese Beobachtung haben wir ja auch bei Mischungen gemacht, bei denen nach der absoluten Menge des ternären Eutektikums in der Mischung diese sicherlich zum Ausdruck kommen müßten, wo aber die Krystallisation des binären Eutektikums und des ternären Eutektikums sich auf der Zeitabkühlungskurve überdeckten.

Was den Temperaturverlauf der Kurve E_2E_3 anlangt, so fällt die Kurve zuerst rasch, dann langsam und späterhin wieder rascher, weist also außer dem Konzentrationswendepunkt (eine

Ausbiegung nach der stearinsäurereichen Seite, die durch das erwähnte Maximum des binären Systems Tristearin—Tripalmitin bedingt ist) einen Temperaturwendepunkt auf.

Man kann aber auch annehmen, daß die Kurve nicht stetig verläuft, sondern der erst rasche Temperaturabfall und der folgende langsamere Abfall einen Knick indizieren würde, sagen wir etwa bei U in Fig. 12, so würde dieser die Bedeutung eines Umwandlungspunktes der unentmischten Mischkristalle und der tristearinreichen Mischkristalle bei gleichzeitiger Anwesenheit von fester Stearinsäure als Bodenkörper besitzen. Definitiv möchten wir jedoch keine Entscheidung über diese Frage fällen.

Die binäre eutektische Kurve zirka E_4E_3 , die dem Gleichgewicht der beiden gesättigten Mischkristallarten, des tripalmitinreichen und tristearinreichen, mit Schmelze entspricht, weist, wie bereits oben erwähnt, eine starke Ausbiegung nach der tripalmitinreichen Seite auf.

Beziehen wir nun den Verlauf der Temperaturen der von M aus (dem Temperaturminimum im binären System der beiden Ester) verlaufenden Kurve ein, so sehen wir, daß der Temperaturabfall von M aus ziemlich rasch erfolgt und dann langsamer, d. h. die Kurve des Temperaturabfalles dürfte einen Knickpunkt, der etwa E_4 im Konzentrationsdreieck (Fig. 12) entspricht, aufweisen, der dem Umwandlungspunkt der unentmischten Mischkristalle in die beiden gesättigten Grenzmischkristalle entsprechen dürfte.

Die binäre eutektische Kurve E_1E_3 zeigt einen stetig raschen Temperaturabfall gegen E_3 , was darauf hinweist, daß so ziemlich längs der gesamten Kurve Gleichgewicht zwischen Stearinsäure und den tripalmitinreichen Mischkristallen vorliegt.

Im Punkte E_3 liegt ein nonvariantes Gleichgewicht vor zwischen den beiden gesättigten Grenzmischkristallarten und Stearinsäure.

Was die sekundären Haltpunkte der ternären Mischungen (diese sind in den Diagrammen mit \times bezeichnet und durch gestrichelte Kurven verbunden) in den verschiedenen Konzentrationsgebieten anlangt, so läßt sich im allgemeinen folgendes sagen: Liegt die Konzentration weit ab vom ternären Eutek-

tikum und nahe den binären eutektischen Kurven, so beobachtet man bei der sekundären Krystallisation Haltpunkte, die der Abscheidung der binären Eutektika entsprechen, wohingegen die Haltpunkte der Krystallisation durch ternäre Eutektika verdeckt werden. Das Umgekehrte tritt ein, wenn man sich bezüglich der Konzentrationsverhältnisse in der Nähe des ternären Eutektikums der ternären Mischung bewegt.

Von allgemeiner Bedeutung scheint uns der Hinweis auf das praktische Moment dieser Untersuchung, daß genannte Fette, die also keine Ölsäure in freier Form oder als Ester enthalten, nur dann homogenes Gefüge haben werden, wenn sie hauptsächlich aus Estern bestehen.

Gleichzeitiger Gehalt von freier Stearinsäure entmischt die Mischkrystalle der Ester, wenn die Konzentration der Stearinsäure größere Beträge annimmt, und dies wird um so eher eintreten, je mehr Tripalmitin das Fett enthält.

Über den Einfluß von Palmitinsäure- statt Stearinsäure-zusatz zu den binären Mischungen der binären Ester soll die folgende Mitteilung Aufschluß geben, welche das ternäre System »Tripalmitin — Tristearin — Palmitinsäure« zum Gegenstand hat.
