

# Zur Synthese der natürlichen Fette vom Standpunkte der Phasenlehre.

V. Mitteilung:

## Das ternäre System: Tristearin—Tripalmitin—Palmitinsäure

von

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

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 16 Textfiguren.)

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

Das vorliegende System Tristearin—Tripalmitin—Palmitinsäure ist das komplizierteste der bisher untersuchten ternären Systeme, indem jedes der drei binären Teilsysteme einem vom anderen verschiedenen Typus entspricht.

Das binäre System Tripalmitin—Tristearin dürfte nach den Versuchen des einen von uns mit R. Schoulz<sup>1</sup> eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen liefern, indem die Kurve der primären Erstarrung von Tristearin durch ein Maximum und dann gegen die tripalmitinreiche Seite durch ein Minimum verläuft.

Das System Tripalmitin—Palmitinsäure weist nach Versuchen des einen von uns mit H. Klein<sup>2</sup> ein einfaches Eutektikum bei rund 50% Palmitinsäure und 54° auf.

Im dritten binären System Tristearin—Palmitinsäure liegen nach unseren Versuchen zwei Verbindungen, vermutlich:

---

<sup>1</sup> I. Mitteilung, Monatshefte für Chemie, 33, 1063.

<sup>2</sup> II. Mitteilung, Monatshefte für Chemie, 34, 1291.

4 Tristearin + 1 Palmitinsäure und  
1 Tristearin + 1 Palmitinsäure

vor. Letztere Verbindung liefert mit Palmitinsäure ein Eutektikum bei 55% Palmitinsäure und 54°. Die Möglichkeit für die Bildung fester Lösungen zwischen Tristearin und beiden Verbindungen untereinander ist denkbar.

Unsere Aufgabe bestand nun darin, durch Untersuchung einer Reihe von quasi binären Schnitten die eutektischen Kurven und damit die Existenzfelder der einzelnen hier auftretenden Bodenkörper festzulegen.

Wie aus dem Verhalten der binären Systeme zu vermuten war, haben wir zunächst folgende Existenzfelder festlegen können: die der beiden genannten Verbindungen von reiner Palmitinsäure und der Mischkrystalle der beiden Ester. Das letztgenannte Feld erfährt eine Unterteilung, indem analog dem in der IV. Mitteilung behandeltem System Tripalmitin—Tristearin—Stearinsäure die freie Fettsäure, im nunmehr vorliegenden System Palmitinsäure die Mischkrystalle der beiden Ester entmischt, wengleich in diesem Falle das Entmischungsgebiet ein kleineres zu sein scheint als bei Stearinsäurezusatz.

Im folgenden sei nun über die Versuche zur Ausarbeitung des ternären Systems berichtet.

**Experimentelle Versuche über das ternäre System:  
Tristearin—Tripalmitin—Palmitinsäure.**

Zur Ausarbeitung dieses Systems kamen analog wie bei den früheren Versuchen eine Reihe quasibinärer Systeme zur Untersuchung, indem je eine Reihe von ternären Mischungen untersucht wurden, in denen das Verhältnis je zweier Stoffe konstant war, nur das Verhältnis der konstant zusammengesetzten Mischung und des dritten Stoffes variierte.

Diagramme, welche die Abhängigkeit der Gleichgewichtstemperaturen fest-flüssig solcher Mischungen darstellen, entsprechen ebenen Schnitten der  $T_1x$ -Raumfigur, die senkrecht zur Konzentrationsfläche sind und durch je einen Eckpunkt des Konzentrationsdreieckes gehen. Es wurden in diesem System die folgenden quasibinären Systeme untersucht.

Konstantes Verhältnis	}	Tristearin = 8·5	bei steigendem Tripalmitin-zusatz, entsprechend	}	Fig. 1 und Schnitt
		Palmitinsäure = 91·5			II <sub>3</sub> T <sub>p</sub> in Fig. 16.
		Tristearin = 25			Fig. 2 und Schnitt
		Palmitinsäure = 75			II <sub>6</sub> T <sub>p</sub> in Fig. 16.
		Tristearin = 41·5			Fig. 3 und Schnitt
		Palmitinsäure = 58·5			II <sub>5</sub> T <sub>p</sub> in Fig. 16.
		Tristearin = 66·7			Fig. 4 und Schnitt
		Palmitinsäure = 33·3			II <sub>1</sub> T <sub>p</sub> in Fig. 16.
		Tristearin = 58·5			Fig. 5 und Schnitt
		Palmitinsäure = 41·5			II <sub>2</sub> T <sub>p</sub> in Fig. 16.
		Tristearin = 83			Fig. 6 und Schnitt
		Palmitinsäure = 17			II <sub>4</sub> T <sub>p</sub> in Fig. 16.
		Tripalmitin = 95			Fig. 7 und Schnitt
		Palmitinsäure = 5			I <sub>2</sub> T <sub>s</sub> in Fig. 16.
		Tripalmitin = 80			Fig. 8 und Schnitt
		Palmitinsäure = 20			I <sub>5</sub> T <sub>s</sub> in Fig. 16.
		Tripalmitin = 60			Fig. 9 und Schnitt
		Palmitinsäure = 40			I <sub>4</sub> T <sub>s</sub> in Fig. 16.
Tripalmitin = 40	Fig. 10 und Schnitt				
Palmitinsäure = 60	I <sub>1</sub> T <sub>s</sub> in Fig. 16.				
Tripalmitin = 5	Fig. 11 und Schnitt				
Palmitinsäure = 95	I <sub>3</sub> T <sub>s</sub> in Fig. 16.				
Tripalmitin = 8	bei steigendem Palmitinsäure-zusatz, entsprechend	}	Fig. 12 und Schnitt		
Tristearin = 92			III <sub>2</sub> P in Fig. 16.		
Tripalmitin = 15			Fig. 13 und Schnitt		
Tristearin = 85	III <sub>3</sub> P in Fig. 16.				

Wie immer wurden einzelne dieser quasibinären Systeme mit Hilfe der Schnittpunkte mit anderen quasibinären Systemen vervollständigt und sind auch diesmal die für jedes System direkt bestimmten Punkte in dem Diagramm mit ×, die durch Schnittpunktbestimmung ermittelten mit ◦ eingetragen.

Die Versuchsergebnisse sind durch die folgenden Tabellen 1 bis 13 wiedergegeben und durch die Diagramme 1 bis 13 graphisch dargestellt, die den entsprechenden erwähnten Schnitten durch das Raummodell entsprechen.

Tabelle 1.

(II<sub>3</sub> T<sub>p</sub>) 8·5% Tristearin +  
91·5% Palmitinsäure,  
Tripalmitinzusatz.

Prozent Mischung	Prozent Tripalmitin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
87·5	12·5	59·5 59·8	?
76·3	23·7	58·5 58·7	?
66·6	33·4	57·5 57·6	43·4
58·3	41·7	55·7 55·5	44·8
51·2	48·8	54·0 53·7	46·0

Tabelle 2.

(II<sub>6</sub> T<sub>p</sub>) 75% Palmitinsäure +  
25% Tristearin,  
Tripalmitinzusatz.

Prozent Mischung	Prozent Tripalmitin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
93·0	7·0	56·6 56·5	?
83·4	16·6	55·8 56·0	45·5 45·9
72·8	27·2	54·0 54·7	46·0 46·5
63·6	36·4	51·6 52·5	46·0 46·5
54·9	45·1	50·3 50·9	46·9 47·0

Tabelle 3.

(II<sub>5</sub> T<sub>p</sub>) 58·5% Palmitinsäure +  
41·5% Tristearin,  
Tripalmitinzusatz.

Prozent Mischung	Prozent Tripalmitin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
90·3	9·7	54·0 54·7	54·0 54·2
85·3	14·7	53·0 53·2	50·2 50·7
73·2	26·8	50·2 50·0	47·5 47·0
61·5	38·5	47·6 48·1	46·5 46·0

Tabelle 4.

(II<sub>1</sub> T<sub>p</sub>) 33·3% Palmitinsäure +  
66·7% Tristearin,  
Tripalmitinzusatz.

Prozent Mischung	Prozent Tripalmitin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
87·9	12·1	49·2 49·5	(48·1)?
75·0	25·0	47·5 47·6	47·0
61·3	38·7	49·6	45·5 bis 45·0
47·4	52·6	46·0	45·0 bis 45·5

Tabelle 5.

(II<sub>2</sub>T<sub>P</sub>) 41·5% Palmitinsäure +  
58·5% Tristearin,  
Tripalmitinzusatz.

Prozent Mischung	Prozent Tripalmitin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
88·0	12·0	56·2	} nicht beobachtet
		56·5	
76·5	23·5	48·1	
		48·1	
61·8	38·2	49·1	

Tabelle 6.

(II<sub>4</sub>T<sub>P</sub>) 83% Tristearin +  
17% Palmitinsäure,  
Tripalmitinzusatz.

Prozent Mischung	Prozent Tripalmitin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
91·7	8·3	52·7	} nicht beobachtet
		51·9	
80·5	19·5	50·2	
		50·0	
67·4	32·6	51·2	
		50·9	
56·0	44·0	49·5	
		50·8	

Tabelle 7.

(I<sub>2</sub>T<sub>S</sub>) 5% Palmitinsäure +  
95% Tripalmitin,  
Tristearinzusatz.

Prozent Mischung	Prozent Tristearin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
100·0	0	60·1	} nicht beobachtet
85·8	14·2	48·2	
		48·5	
71·3	28·7	48·6	
		48·4	
56·9	43·1	52·0	
		53·0	
45·8	54·2	55·2	
		55·3	

Tabelle 8.

(I<sub>5</sub>T<sub>S</sub>) 20% Palmitinsäure +  
80% Tripalmitin,  
Tristearinzusatz.

Prozent Mischung	Prozent Tristearin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
94·8	5·2	50·0	46·0
83·5	16·5	43·0	42·5
		43·7	42·5
80·6	19·4	44·0	43·3
		44·5	42·9
72·8	27·2	44·8	42·0
		45·5	42·1
64·1	35·9	47·0	45·1
		47·0	45·5
55·5	44·5	49·5	44·0

Tabelle 9.

(I<sub>4</sub>T<sub>s</sub>) 40% Palmitinsäure +  
60% Tripalmitin,  
Tristearinzusatz.

Prozent Mischung	Prozent Tristearin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
100·0	0·0	53·4	—
86·3	13·7	48·0 48·5	47·0 47·0
72·2	27·8	47·0 47·4	45·0?
58·0	42·0	50·5 50·0	47·3 47·8

Tabelle 10.

(I<sub>1</sub>T) 60% Palmitinsäure +  
40% Tripalmitin,  
Tristearinzusatz.

Prozent Mischung	Prozent Tristearin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
100·0	0	56·0	—
86·0	14·0	54·5 55·0	45·3 45·8
71·6	28·4	51·4 51·7	46·7 46·8

Tabelle 11.

(I<sub>3</sub>T<sub>s</sub>) 95% Palmitinsäure +  
5% Tripalmitin,  
Tristearinzusatz.

Prozent Mischung	Prozent Tristearin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
100·0	0	60·6	—
93·0	7·0	59·3 59·6	?
84·4	15·6	58·9 58·7	?
74·2	25·8	57·7 57·5	?
64·8	35·2	56·6	51·0?

Tabelle 12.

(III<sub>2</sub>P) 92% Tristearin +  
8% Tripalmitin,  
Palmitinsäurezusatz.

Prozent Mischung	Prozent Palmitinsäure	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
94·3	5·7	51·0 51·0	—
87·6	12·4	53·0 53·7	—
79·6	20·4	51·0 51·2	49·9 49·8
69·3	30·7	51·0 51·5	48·0 47·6
59·4	40·6	55·9 55·2	—
50·0	50·0	55·7 55·3	—

Tabelle 13.

(III<sub>3</sub>P) 85% Tristearin + 15% Tripalmitin, Palmitinsäurezusatz.

Prozent Mischung	Prozent Palmitinsäure	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
94·3	5·7	49	?
87·6	12·4	52·9	?
79·2	20·8	49·9	?
69·3	30·7	49·5	44·3
59·4	40·6	54·9 55·0	?
50·0	50·0	51·6 52·0	?

Im besonderen zur Ausarbeitung der Existenzgrenzen der beiden obigen binären Verbindungen war es von Interesse, die quasibinären Systeme konstanten Verhältnisses  $\frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Tristearin}}$  etwa  $= \frac{25}{75}$  und  $\frac{30}{70}$  mit steigendem Zusatz von Palmitinsäure zu untersuchen. Wir haben diese Systeme nicht direkt untersucht, da die vorhandenen, etwas kostspieligen Ester bereits zur Neige gingen. Allein es lassen sich die entsprechenden Schnitte durch die Raumfigur, die wir mit III'P und III''P bezeichnen wollen, mit ziemlicher Sicherheit aus den quasibinären Systemen der Serien II<sub>n</sub>T<sub>p</sub> ableiten.

Da dieselben für die Festlegung der eutektischen Linien und der Isothermenlinien im ternären System von Bedeutung sind, so seien beide diesbezüglichen Diagramme in den Fig. 14 und 15 wiedergegeben.

Auf Grund der bisher mitgeteilten Versuche lassen sich die Verhältnisse im ternären System gut übersehen. Wir bedienen uns zur Darstellung der Vertikalprojektion des Raummodells in die Horizontalebene, in der außer den dicken Kurven, welche die Bedeutung eutektischer Kurven haben, einmal die ebenen Schnitte mit gleicher Bezeichnung wie in den Tabellen 1 bis 13

und den  $t, x$  Diagrammen 1 bis 15 als auch zur Veranschaulichung des Temperaturganges Isothermen bei 59, 56, 53, 50 und 47° eingetragen sind. Die diesbezügliche Darstellung gibt Fig. 16 wieder.

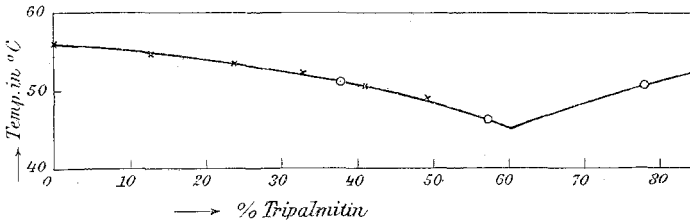


Fig. 1.

$$\Pi_3: \frac{\text{Tristearin}}{\text{Palmitinsäure}} = \frac{8.5}{91.5} + \text{Tripalmitin.}$$

Diskutieren wir nun die Abgrenzung der Existenzfelder an der Hand der einzelnen Diagramme und beginnen mit Systemen von Tristearin—Palmitinsäure mit steigendem Zusatz von Tripalmitin.

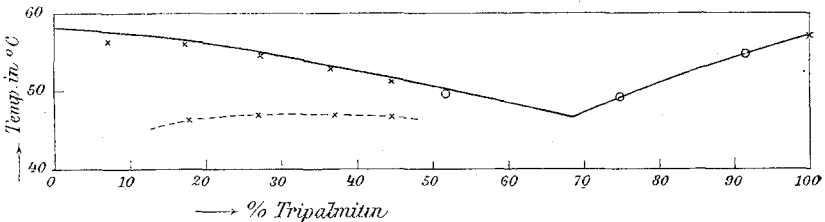


Fig. 2.

$$\Pi_6: \frac{\text{Tristearin}}{\text{Palmitinsäure}} = \frac{25}{75} + \text{Tripalmitin.}$$

Als erstes System kommt hier in Betracht der Schnitt  $\text{III}_2 P$  durch die Raumfigur Fig. 12. Bei den diesem Schnitt entsprechenden Konzentrationen sehen wir, daß die Kurve der primären Erstarrung noch zwei Maxima, den beiden erwähnten Verbindungen entsprechend, aufweist, demgemäß drei Minimumpunkte, durch die die binären eutektischen Linien laufen. Das gleiche ist der Fall beim Schnitt  $\text{III}_3 P$ . Beachtenswert ist, daß die Temperatur bei Tripalmitinzusatz zum binären System



Tristearin—Palmitinsäure zuerst rasch und dann langsam abfällt. Aus den Schnitten III' und III'', die in Fig. 14 und 15 dargestellt erscheinen, geht hervor, daß die tristearinreichere Verbindung bei den diesen Schnitten entsprechenden Konzentration nicht mehr zur Abscheidung kommt, sondern nur mehr

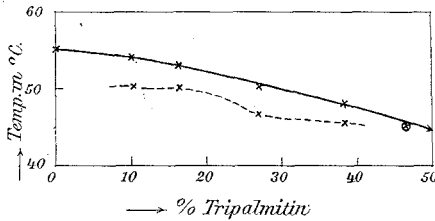


Fig. 3.

$$\Pi_5: \frac{\text{Tristearin}}{\text{Palmitinsäure}} = \frac{41.5}{58.5} + \text{Tripalmitin.}$$

die äquimolare Verbindung. Aus diesen vier Schnitten lassen sich mit ziemlicher Sicherheit die Existenzfelder der beiden Verbindungen ableiten.

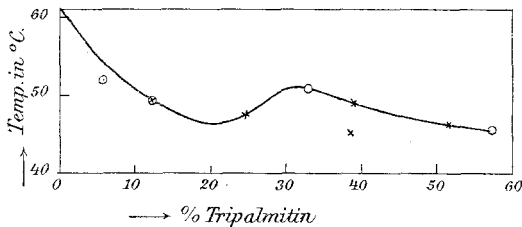


Fig. 4.

$$\Pi_1: \frac{\text{Tristearin}}{\text{Palmitinsäure}} = \frac{67}{33} + \text{Tripalmitin.}$$

Was die tristearinreichere Verbindung anlangt, so ist deren Existenzfeld begrenzt durch eine binäre eutektische Kurve, die einmal von einem ganz bei reinem Tristearin liegenden binären Eutektikum  $T_s$  in Fig. 16 zunächst durch ein Temperaturminimum bei  $49^\circ$ , dann durch ein Maximum bei  $50^\circ$  einen nonvarianten Gleichgewichtspunkt bei zirka  $44^\circ U_1$  zuläuft, in dem mit Schmelze drei feste Stoffe, Mischkrystalle der beiden Ester und die beiden Verbindungen, im Gleichgewicht sind

(beziehungsweise wenn wir, wie in unserer III. Mitteilung hervorgehoben, die Annahme von festen Lösungen beider Verbindungen machen, die beiden Verbindungen entsprechenden Mischkrystallarten). Die äquimolare Verbindung wird begrenzt durch die eutektische Linie  $UU_1$ , die dem Gleichgewicht der

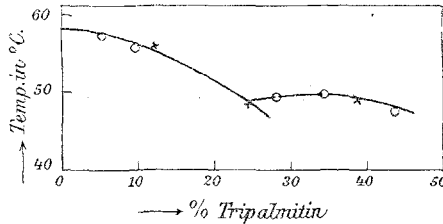
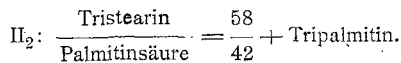


Fig. 5.



beiden binären Verbindungen, beziehungsweise deren Mischkrystallarten entspricht, stetig fällt und im nonvarianten Gleichgewichtspunkt  $U_1$  ihren tiefsten Temperaturpunkt aufweist.

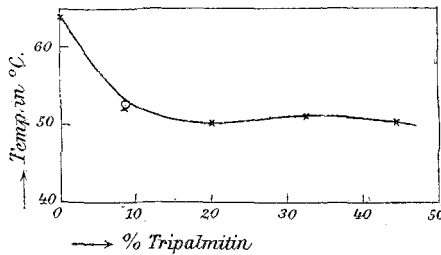
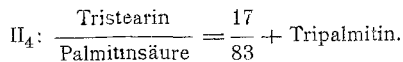


Fig. 6.



Von  $U_1$  steigt die eutektische Linie  $U_1E_3$ , die dem Gleichgewicht der äquimolaren Verbindung mit den Mischkrystallen der beiden Ester entspricht, zum nonvarianten Gleichgewichtspunkt  $E_3$  bei zirka  $49^\circ$  an, wo gleichzeitig Palmitinsäure als Bodenkörper vorliegt. In diesem Punkte mündet auch die von  $E_1$  aus fallende eutektische Kurve  $E_1E_3$ , die dem Gleichgewicht der äquimolaren Verbindung mit Palmitinsäure und Schmelze

entspricht. Bei der Betrachtung der so durch die Kurve  $T_s U_1 U$ , beziehungsweise  $UU_1 E_3 E_1$  abgegrenzten Existenzgebiete fällt auf, daß sich diese Existenzgebiete, besonders das der tristearinreicheren Verbindung, stark nach der palmitinsäurereichen Seite verschieben, so daß die Kurve  $UU_1$  in ihrem

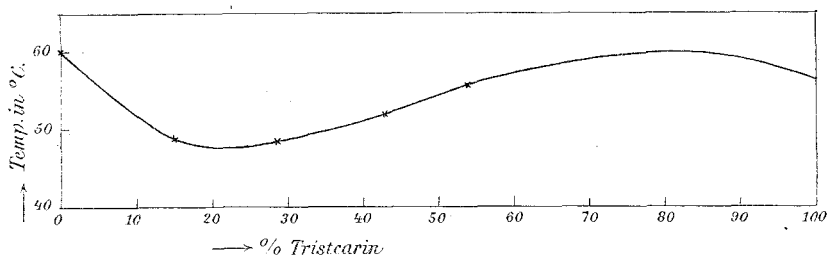


Fig. 7.

$$I_2: \frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Palmitinsäure}} = \frac{95}{5} + \text{Tristearin.}$$

mittleren Teile den Charakter einer Umwandlungslinie annimmt. Diese starke Verschiebung des Maximums von der palmitinsäurereichen Seite könnte ihre Deutung auch darin

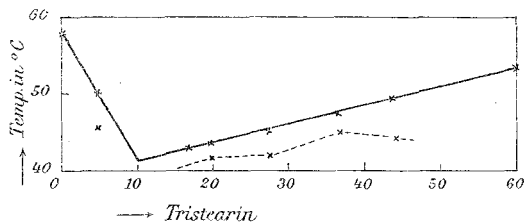


Fig. 8.

$$I_3: \frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Palmitinsäure}} = \frac{80}{20} + \text{Tristearin.}$$

finden, daß eben im binären System Palmitinsäure—Tristearin längs der beiden durch Maxima gehende Kurventeile der binären Diagramme, wie schon in der III. Mitteilung angedeutet, nicht reine Verbindungen, sondern feste Lösungen zweier oder auch mehrerer Verbindungen vorliegen. Beim Übergang in das ternäre System verschiebt sich das Maximum nach der palmitinsäurereichen Seite, d. h. es supponieren die palmitinsäurereichen

Verbindungen. Hierfür würde auch der Umstand sprechen, daß in diesem Konzentrationsgebiete die sekundären Haltpunkte nur selten zum Ausdruck kommen.

Wie dem aber immer sei, besteht unsere Beobachtung zu Recht, daß im bisher diskutierten Konzentrationsgebiet zwei

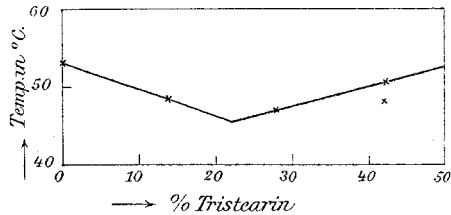
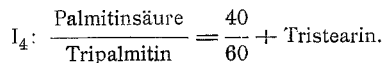


Fig. 9.



Existenzfelder mit der angegebenen Umgrenzung vorliegen, in denen mindestens zwei besondere verschiedene Krystallarten primär zur Abscheidung kommen, die zwei binären Verbin-

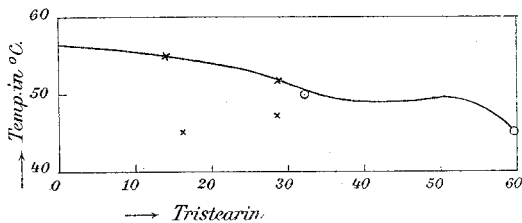
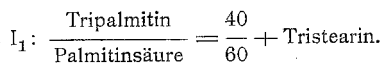


Fig. 10.



dungen, beziehungsweise deren Mischkrystallen entsprechen.

Zur Festlegung des Existenzgebietes der reinen Palmitinsäure dienen zunächst die Schnitte  $II_5$ ,  $II_6$ ,  $II_8$  und  $I_1$  (Fig. 3, 2, 1 und 10).

Wenn die Mischkrystalle der beiden Ester im gesamten ternären System als solche fortbestehen, so wäre eine binäre eutektische Linie zwischen Punkt  $E_3$  und dem binären Eutek-

tikum  $E_2$  (zwischen Tripalmitin und Palmitinsäure bei 50% Palmitinsäure und 54°) zu erwarten gewesen.

Die Minimumpunkte in den Schnitten lagen aber so weit ab im tripalmitinreichen Gebiet, daß sich eine stetige Kurve zwischen  $E_2$  und  $E_3$  nicht ziehen läßt. Vielmehr verlaufen von  $E_2$

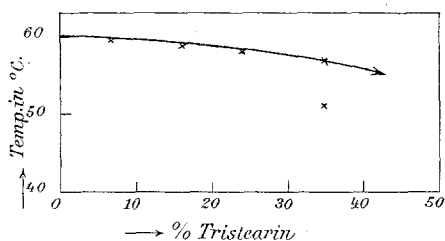


Fig. 11.

$$I_3: \frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Palmitinsäure}} = \frac{5}{95} + \text{Tristearin.}$$

aus durch die Minimumpunkte der Schnitte  $II_3$  und  $II_6$ , beziehungsweise von  $E_3$  aus durch den Minimumpunkt der Schnitte  $I_4 T_s$  und  $I_5 T_s$  zwei eutektische Kurven, die sich im

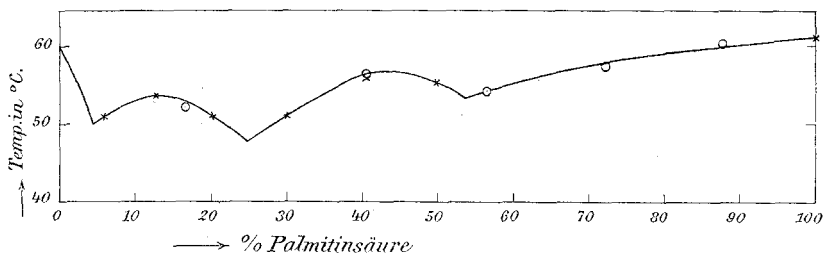


Fig. 12.

$$III_2: \frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Tristearin}} = \frac{5}{95} + \text{Palmitinsäure.}$$

Punkte  $E_4$  schneiden. Dieser tiefste Temperaturpunkt entspricht nahe dem Schnitt  $I_5 T_r$  (Fig. 8) und einer Temperatur von 42°. Diese Ausbildung eines ternären Eutektikums auf der tripalmitinreichen Seite deutet darauf hin, daß eine Entmischung der festen Lösung der beiden Ester innerhalb des ternären Gebietes eintreten muß, ähnlich wie wir es im ternären System Tripalmitin—Tristearin—Stearinsäure beobachtet haben. Schnitt

$I_2 T_r$  (Fig. 7) des Systems, das in der Nähe des binären Systems der beiden Ester liegt, zeigt noch keinen scharfen Schnitt zweier Kurven, sondern eine stetig durch ein Minimum verlaufende Kurve  $M_1$  (Fig. 16). In diesem Konzentrationsgebiete

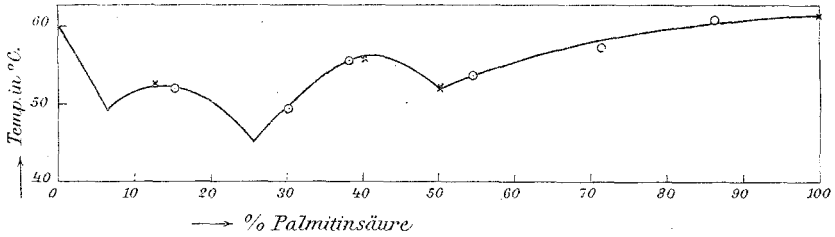


Fig. 13.

$$\text{III}_3: \frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Tristearin}} = \frac{15}{85} + \text{Palmitinsäure.}$$

dürfte also noch keine Entmischung der festen Lösung vorliegen; eine solche tritt erst längs der Kurve  $M_1 E_4$  ein. Es ist also, ähnlich wie beim ternären System Tripalmitin—Tri-

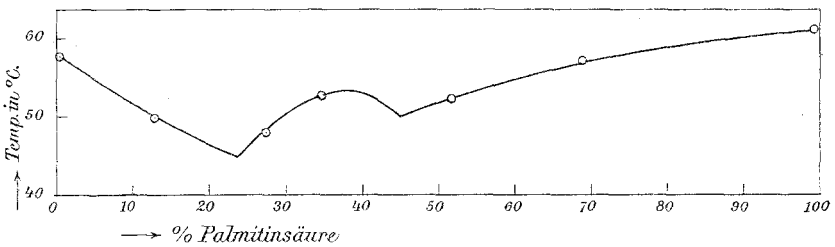


Fig. 14.

$$\text{III}' : \frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Tristearin}} = \frac{25}{75} + \text{Palmitinsäure.}$$

stearin—Stearinsäure das Minimum im binären Diagramm Tripalmitin—Tristearin durch Palmitinsäurezusatz stark nach der tripalmitinreichen Seite verschoben (Kurve  $MM_1$ , Fig. 16). Das Minimum geht bei bestimmtem Palmitinsäuregehalt über in eine eutektische Kurve zwischen den beiden gesättigten Grenzgemischkristallen, die dann umbiegt, um in einen ternären eutektischen Punkt  $E_4$  zu münden, in dem Gleichgewicht der

beiden gesättigten Grenz-mischkristalle neben reiner Palmitinsäure mit Schmelze vorliegt.

Die Grenzen der Entmischung genau festzustellen, ist kaum möglich. Nach dem Verhalten des gesamten Systems dürfte die Entmischungskurve von einem Punkte der Kurve  $M_1 E_4$  in einem nahe den Isothermen bei  $47^\circ$  entsprechenden Kurvenzug verlaufen gegen die Kurve  $E_3 E_4$ .

Die Schnitte  $II_6, T_p$  und  $II_3, T_p$  im tripalmitinarmen Teil sowie Schnitt  $I_1, T_s$  dienen dazu, die Schmelzfläche der reinen Palmitinsäure festzulegen. Der Verlauf der primären Erstarrungsfläche läßt sich aus den eingezeichneten Isothermenlinien bei  $59, 56,$

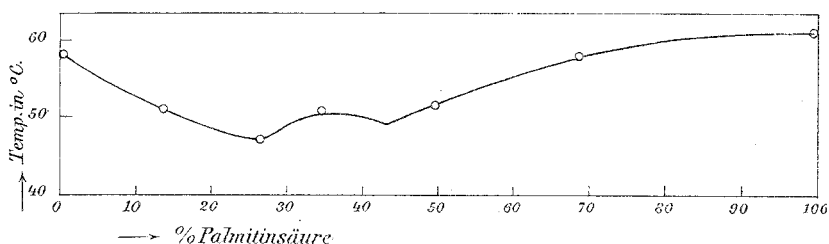


Fig. 15.

$$III'' : \frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Tristearin}} = \frac{30}{70} + \text{Palmitinsäure.}$$

53, 50 und  $47^\circ$  ersehen. Daß die Temperatur im Konzentrationsgebiete der beiden binären Verbindungen, beziehungsweise festen Lösungen derselben, bei Tripalmitinzusatz zuerst rasch und dann langsam zur binären eutektischen Kurve abfällt, und zwar innerhalb jener Konzentrationsgebiete auf der palmitinsäurereichen Seite langsamer, wurde bereits erwähnt.

Das Maximum im binären System Tripalmitin—Tristearin bei zirka 10% Tripalmitin bedingt natürlich auch im ternären System das Auftreten eines Maximums, das sich weiter wie eine Zunge bis zur binären eutektischen Kurve  $E_3 E_4$  erstreckt. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß die Mischkristalle der beiden Ester in besagtem Konzentrationsgebiet fortbestehen. Zwischen diesen drei Kuppen im ternären System verläuft die eutektische Kurve  $T_s U_1 E_3$ . Hinter der langgestreckten Kuppe, die durch das Auftreten vom Maximum im binären System

Tripalmitin — Tristearin bedingt ist, erfolgt gegen die tripalmitinreiche Seite ein ganz langsamer Abfall gegen die Kurve  $MM_1E_4$ , beziehungsweise die Kurve  $E_3E_4$ .

Vom reinen Tripalmitin fällt die Temperatur ungemein rasch ab gegen die Kurve  $MM_1E_4$ , beziehungsweise  $E_2E_4$ , wobei der Abfall immer rascher erfolgt, je weiter die Konzen-

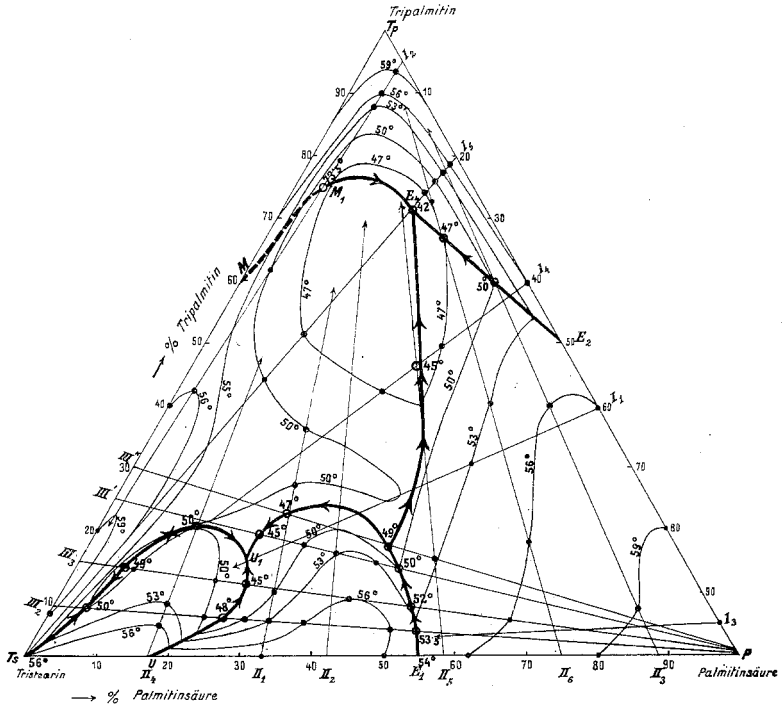


Fig. 16.

tration von dem binären System abliegt, was aus dem konvexen Verlauf der Isothermen hervorgeht.

Es erübrigt noch die Diskussion des Temperaturabfalles der Schmelzfläche von reiner Palmitinsäure.

Das Verhalten ist ganz analog dem Verhalten der Erstarrungsfläche von Stearinsäure im ternären System mit beiden Estern. Der Temperaturabfall erfolgt gegen die binären eutektischen Kurven  $E_4E_2$  und  $E_4E_3E_1$ , wobei auch hier der Temperaturabfall auf der Tripalmitin-reicheren Seite langsamer erfolgt



(konkaver Verlauf der Isothermen) als auf der Tristearin-reichen Seite (konvexer Verlauf der Isothermen).

Zum Schlusse möge noch kurz der Beobachtung über die sekundäre und ternäre Krystallisation gedacht werden.

Wie in der früheren Mitteilung hervorgehoben wurde, ist die Differenzierung der Haltpunkte primärer, sekundärer und tertiärer Krystallisation ziemlich schwer, besonders dort, wo zwei oder drei der Temperatur einander sehr nahe liegen.

Im allgemeinen kann man sagen, daß die Differenzierung leicht ist, wenn die einzelnen Punkte eine größere Temperaturvariation zeigen. Mischungen solcher Konzentrationen, die nahe den binären eutektischen Kurven liegen oder bei denen die Krystallisationsbahnen rasch an solche führen, lassen die sekundären Haltpunkte gut erkennen, während die in der Nähe des ternären Eutektikums liegenden Punkte gut die diesbezüglichen entsprechenden tertiären Haltpunkte erkennen lassen.

Nachdem nun alle vier ternären Systeme des quaternären Systems: Tripalmitin—Tristearin—Stearinsäure—Palmitinsäure bekannt sind, wollen wir in der nächsten Mitteilung auf die Diskussion des quaternären Systems übergehen.

---