

# Kalorimetrische Untersuchungen über das Schmelzverhalten von Fetten und Ölen

Von Prof. Dr. L. Riedel

Aus der Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung, Karlsruhe

BFL

1955

Unter Verwendung eines adiabatischen Kalorimeters wurde die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme für 27 verschiedene Fette bestimmt. Es ist zu erwarten, daß die Methode sich als wertvolles Hilfsmittel der Fettanalyse erweisen wird.

## Recherches calorimétriques sur le comportement des corps gras et des huiles au cours de leur liquéfaction

En utilisant un calorimètre adiabatique, on a déterminé la relation entre la température et la chaleur spécifique pour 27 corps gras différents. Il est probable que la méthode se révélera comme un auxiliaire précieux pour l'analyse des corps gras.

Im Jahre 1938 bestimmte der Verfasser<sup>1</sup> mit einem Vakuumkalorimeter die spezifische Wärme von Butterfett, um den zur Abkühlung von Raumtemperatur auf eine beliebige Lagertemperatur erforderlichen Kältebedarf zu ermitteln. Dabei ergab sich für die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur eine interessante Kurve<sup>2</sup> mit zwei ausgeprägten Spitzen bei etwa 20° und 34° C, die den komplexen Schmelzprozeß solcher Gemische in übersichtlicher und quantitativ auswertbarer Weise veranschaulicht. Dabei tauchte die Frage auf, wieweit der gefundene Verlauf als typisch für Butterfett angesehen werden kann und welche Folgerungen sich allgemein aus solchen Kurven in bezug auf die Zusammensetzung der betreffenden Fette ziehen lassen. Diese Versuche wurden jedoch damals nicht fortgesetzt, da die Messungen mit dem Vakuumkalorimeter (hauptsächlich wegen der langsamen Einstellung des thermischen Gleichgewichts innerhalb der Fettprobe) sehr umständlich und zeitraubend waren. In solchen Schwierigkeiten dürfte wohl auch der Hauptgrund dafür zu suchen sein, daß in der Zwischenzeit, soweit dem Verfasser bekannt ist, auch von anderer Seite derartige Kurven nicht veröffentlicht wurden. Im Rahmen einer umfassenden Untersuchung des kalorischen Verhaltens von Nahrungsmitteln und anderen Stoffen, die für die Lebensmitteltechnik von Bedeutung sind, wurde im Laufe der letzten Jahre ein adiabatisches Kalorimeter entwickelt, welches gerade auch für das Studium des Schmelzverhaltens von Fetten und Ölen geeignet zu sein schien. Damit wurde nun dieses Problem auf breiterer Basis erneut in Angriff genommen.

## Meßverfahren

Zur Bestimmung der spezifischen Wärme eines Stoffes muß man diesem definitionsgemäß eine bestimmte kleine Wärmemenge (zweckmäßigerweise elektrisch) zuführen und den dabei auftretenden Temperatur-Anstieg messen. Da der Temperatur-Ausgleich in der Probe eine gewisse Zeit beansprucht, findet während des Versuchs im allgemeinen ein Wärmeaustausch mit der Umgebung statt, der üblicherweise bei konstant gehaltener Umgebungstemperatur aus der Temperatur-Zeitkurve vor, während und nach der Heizperiode durch Integration berechnet und als Korrektur berücksichtigt wird. Dieses Verfahren ist für Reihenversuche an Stoffen mit stark veränderlicher spezifischer Wärme (wie bei den Fetten und Ölen im Schmelzbereich) sehr mühsam und zeitraubend. Der Wärmeaustausch mit der Umgebung läßt sich jedoch völlig vermeiden, wenn man die Umgebungstemperatur während der Messung in jedem Augenblick der Temperatur des Kalorimetergefäßes genau gleich macht, also beim Aufheizen der

## Calorimetric Studies on Melting of Fats and Oils

Making use of an adiabatic calorimeter, the temperature dependence of the specific heat was determined for 27 different fats. It is expected that this method will become a valuable tool in fat-analysis.

## Estudios calorimétricos sobre el comportamiento de grasas y aceites durante su fusión

Se determinó la dependencia de temperatura del calor específico en el caso de 27 grasas diferentes, haciendo uso de un calorímetro adiabático. Es de esperarse que éste método llegue a ser una ayuda valiosa en el análisis de las grasas.

Probe in genau derselben Weise nachführt. Abb. 1 zeigt eine schematische Darstellung der benutzten Versuchsanordnung.

Das kleine kupferne Kalorimetergefäß K faßt etwa 7 g des zu untersuchenden Fettes F. Die Wärme wird in einer Heizwicklung H aus dünnem Konstantandraht erzeugt. Ein mit dem Boden verlötetes Kupferrohr R teilt die Fettprobe in zwei etwa 3 mm dicke Schichten, wodurch der Temperatur-Ausgleich innerhalb der Probe wesentlich beschleunigt wird. Die Temperatur läßt sich auf etwa 0.002° genau mit Hilfe eines Platinwiderstandsthermometers messen, welches auf dem Schraubdeckel D aufgewickelt ist. Auf diese Weise braucht das geeichte Thermometer beim Reinigen und Füllen der Büchse nicht abgelötet zu werden.

Das Kalorimetergefäß K wird allseitig von einem dünnwandigen zylindrischen Mantel A aus Kupfer umschlossen, dessen Temperatur automatisch der jeweiligen Temperatur von K nachgeführt wird. Ein Temperatur-Unterschied zwischen K und A erzeugt in vier hintereinandergeschalteten Thermoelementen E eine Spannung, die in der üblichen Weise mit Hilfe eines hochempfindlichen Spiegelgalvanometers, einer Photozelle und eines Röhrenverstärkers den Strom in einer auf A angebrachten Heizwicklung so verstärkt oder schwächt, daß der Temperatur-Unterschied verschwindet. A wiederum wird von einem wesentlich massiveren Kupferzylinder B umgeben, dessen Temperatur in ähnlicher Weise stets auf einen Wert geregelt wird, welcher um rund 1° C unter der Temperatur von A liegt. C stellt einen Messingzylinder dar, der das ganze System gegen das Temperaturbad G abschließt, das sich in dem Dewargefäß J befindet und je nach der Meßtemperatur beispielsweise aus einem Trockeneis-Alkohol-Gemisch oder schmelzendem Eis besteht. Durch die Zwischenschaltung des zweiten Hüllgefäßes B wird der bei hohen Meßtemperaturen beträchtliche und stark veränderliche Temperatur-Abfall zwischen A und G so unterteilt, daß die Wärmeabgabe von A nach außen stets sehr gering und weitgehend

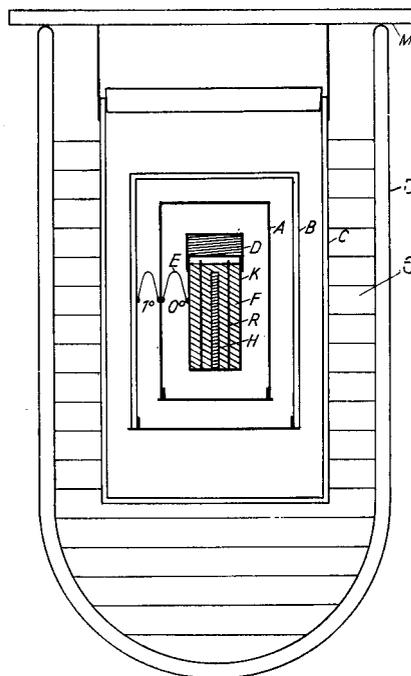


Abb. 1. Schema des adiabatischen Kalorimeters

<sup>1</sup> Z. ges. Kälte-Industrie 45, 177 [1938].

<sup>2</sup> Wiedergegeben: Fette u. Seifen 55, 47 [1953].

konstant ist. Auf diese Weise läßt sich die Regelung so fein durchführen, daß die Temperatur-Differenz zwischen K und A stets innerhalb der Grenzen von etwa  $\pm 0.01^\circ\text{C}$  bleibt. Kontrollversuche zeigten, daß der hierbei noch stattfindende Wärmeaustausch bei der angestrebten Meßgenauigkeit von etwa 1% vernachlässigt werden kann.

Wenn die Regelung einwandfrei funktioniert, sollte die mit Hilfe des Platinwiderstandsthermometers gemessene Temperatur von K genau konstant bleiben, solange nicht geheizt wird. Tatsächlich ließ sich meist ein geringfügiger Gang beobachten, der vermutlich durch störende Thermokräfte bedingt war. Daher wurde in den Thermolement-Kreis eine zusätzliche, veränderliche Spannungsquelle geschaltet, deren Spannung vor dem Versuch so eingestellt wurde, daß die Kalorimeter-Temperatur längere Zeit hindurch genau konstant blieb.

Zum Einfüllen einer neuen Fettprobe wird der an dem Holzdeckel M befestigte Zylinder C entfernt und das an zwei (nicht eingezeichneten) Fäden hängende Mantelgefäß B nach dem Abnehmen des Bodens so weit hochgezogen, daß der Boden von A frei liegt und ebenfalls entfernt werden kann. Darauf wird die Kalorimeterbüchse K herabgelassen, so daß die in feinen Metallröhrchen längs der Oberfläche von K steckenden Lötstellen der Thermolemente E herausgezogen und die Zuführungen zur Heizwicklung H abgelötet werden können. Nach dem Abschrauben des Deckels D mit dem Widerstandsthermometer kann die Büchse gereinigt, neu gefüllt und gewogen werden.

Durch den Fortfall der Wärmeverluste wird die Auswertung der Meßergebnisse sehr einfach. Schickt man bei einem Einzelversuch während des Zeitintervalls  $\Delta\tau$  (gemessen in Sek.) durch die Heizwicklung mit dem Widerstand R (Ohm) einen Strom von der Stärke i (Amp) und mißt man dabei einen Temperatur-Anstieg  $\Delta T$ , so ergibt sich für die zugeführte Wärmemenge q (cal) folgende Beziehung:

$$q = 0.239 i^2 R \Delta\tau = (m c + L) \Delta T. \quad (1)$$

Darin bezeichnet m die Masse und c die spezifische Wärme der zu untersuchenden Probe, während L die Wärmekapazität der Kalorimeterbüchse (d. h. den in einem Leerversuch zu ermittelnden „Leerwert“) darstellt. Zur Einstellung der Stromstärke wurde nach einem üblichen Verfahren die Spannung eines Normalelements durch den Spannungsabfall über einen Präzisionswiderstand von geeigneter Größe kompensiert. Zur Bestimmung der Heizzeit  $\Delta\tau$  diente eine elektrisch auslösbare Stoppuhr, die automatisch beim Ein- und Ausschalten des Heizstroms betätigt wurde.

Der Widerstand des Platin-Thermometerdrahtes (und der Heizwicklung) wurde in einer Wheatstoneschen Brücke mit dem Brückenverhältnis 1:1 gemessen, wobei der Einfluß der Zuleitungen in bekannter Weise durch Verlegung eines Verzweigungspunktes unmittelbar an den zu messenden Widerstand mittels einer dritten Zuleitung ausgeschaltet wurde. Die Umrechnung der Widerstandswerte auf Temperaturen erfolgte zwischen  $-40$  und  $+100^\circ\text{C}$  mittels einer quadratischen Gleichung, deren Koeffizienten durch Eichmessungen am Eis- und Kochpunkt sowie am Schmelzpunkt des Quecksilbers ermittelt wurden. Die geringen Abweichungen von dieser Gleichung bei Temperaturen zwischen  $-70$  und  $-40^\circ\text{C}$  ließen sich auf Grund früherer Eichmessungen mit hinreichender Genauigkeit berücksichtigen. Da die Kalorimeterbüchse eine gewisse Widerstandsfähigkeit gegenüber mechanischen Beanspruchungen besitzen sollte, war der Leerwert L verhältnismäßig groß. Er wurde daher in mehreren Versuchsreihen genau ermittelt. Obwohl sämtliche Einzelgrößen mit einer Genauigkeit von etwa 0.2% gemessen wurden, lieferten einige Kontrollversuche an verschiedenen Flüssigkeiten eine systematische Abweichung in der spezifischen Wärme von etwa 1% gegenüber den Literaturwerten, deren Ursache nicht mit Sicherheit geklärt werden konnte. Da diese Abweichung bei der Berechnung der Ergebnisse berücksichtigt wurde, dürfen wir für diese eine Meßgenauigkeit von etwa  $\pm 1\%$  in Anspruch nehmen.

Wenn man die Heizleistung so klein macht, daß sich während des Aufheizens innerhalb der Probe keine merklichen Temperatur-Unterschiede ausbilden, kann man auch kontinuierlich arbeiten und die Erwärmungskurve bei konstantem Heizstrom aufnehmen. Die insgesamt zugeführte Wärmemenge (d. h. die Enthalpie, gemessen von dem Anfangszustand aus) wächst dabei einfach proportional der Zeit, und die Zeitintervalle je  $1^\circ$  Temperatur-Anstieg sind proportional der Wärmekapazität von Kalorimeterbüchse und Inhalt. Für diese kontinuierlichen Messungen erwies sich eine Stoppuhr mit Schleppzeiger als sehr geeignet, mit deren Hilfe während des Aufheizens der Probe die Zeitpunkte genau festgehalten wurden, für die der Widerstand des Platinthermometers gerade die an einem Präzisions-Kurbelwiderstand laufend eingestellten, um jeweils 0.1 Ohm fortschreitenden Werte erreichte. Die Umrechnung dieser runden Widerstandswerte auf Temperaturen liefert dann allerdings wegen des quadratischen Zusammenhangs eine Reihe gebrochener und ungleichmäßig ansteigender Temperaturen. Zur Ermittlung der Enthalpie und der spezifischen Wärme für runde Temperaturen muß man daher noch interpolieren bzw. die gemessenen Zeitintervalle (je 0.1 Ohm Widerstandsanstieg) mit einem temperaturabhängigen Faktor (entsprechend dem Temperatur-Koeffizienten des Platinwiderstandes) multiplizieren, wodurch die Auswertung einer langen Meßreihe etwas mühsam wird.

Es entstand daher die Frage, ob es möglich ist, ohne großen apparativen Aufwand die Temperatur-Messung mit dem Platinwiderstandsthermometer so zu gestalten, daß den um je 0.1 Ohm fortschreitenden Einstellungen des Kurbelwiderstandes runde Werte der Temperatur entsprachen. Zuerst wurde daran gedacht, durch Kombination eines Platindrahtes (dessen Widerstands-Temperatur-Kurve nach unten gekrümmt ist) mit einem Drahtstück aus einem Metall mit nach oben gekrümmter Kurve (z. B. Nickel) ein Widerstandsthermometer mit konstantem Temperatur-Koeffizienten herzustellen. Als viel eleganter erwies sich jedoch folgende Lösung, durch die unser Meßverfahren wesentlich vereinfacht werden konnte. Man benutzt als Vergleichswiderstand in der Wheatstoneschen Brücke statt des einfachen Kurbelwiderstandes eine Kombination, wobei dem Kurbelrheostaten zunächst ein konstanter Widerstand vorgeschaltet und sodann ein weiterer diesen beiden Widerständen parallelgeschaltet wird. Es läßt sich leicht zeigen, daß der Gesamtwiderstand einer solchen Kombination bei gleichmäßig um 0.1 Ohm ansteigendem Kurbelwiderstand nicht gleichmäßig, sondern nach einem angenähert quadratischen Gesetz zunimmt. Wenn man dieser Kombination dann noch einen dritten konstanten Widerstand vorschaltet, so kann man die Anordnung durch geeignete Wahl der Größe dieser drei Widerstände ohne Schwierigkeit dem vorliegenden Platinwiderstandsthermometer so anpassen, daß zu jeder Einstellung des Kurbelwiderstandes genau ein runder Wert der Temperatur gehört. So entsprach in unserer Anordnung der Reihe der um je  $0.5^\circ\text{C}$  ansteigenden Temperaturen von  $-75$  bis  $+75^\circ\text{C}$  die Reihe der um je 0.1 Ohm anwachsenden Kurbelwiderstände von 15 bis 45 Ohm mit einer maximalen Abweichung von nur etwa  $0.03^\circ\text{C}$  an den Grenzen dieses Temperatur-Bereichs. Die Anwendung dieses einfachen Kunstgriffs dürfte auch bei anderen ähnlichen Messungen mit Widerstandsthermometern (und Thermolementen) sowie insbesondere für eine automatische Registrierung derartiger Kurven von großem Wert sein.

Die bei den eigentlichen Messungen stets angewandte Heizleistung von etwa 1.5 cal je Min. ist so gering, daß die erstarrte Probe erst nach 6 bis 8 Std. völlig geschmolzen war. Kontrollversuche mit stark erhöhter bzw. verringerter Heizleistung zeigten, daß der durch den Temperatur-Ausgleich in der Probe verursachte Fehler auch in Gebieten mit steil ansteigender oder abfallender spezifischer Wärme bei diesen Bedingungen vernachlässigt werden konnte.

Wesentlich unangenehmer als die Verzögerung des Temperaturengleichs im Kalorimeter während des Aufheizens der Probe war die Tatsache, daß bei der Erstarrung von Fetten

häufig Unterkühlungen auftreten oder sich zunächst instabile Kristallmodifikationen der Triglyceride bilden, die bei tiefen Temperaturen nur sehr langsam in die stabilen Formen übergehen, so daß sich in ungünstigen Fällen mehr oder weniger verschiedene Kurven für die spezifische Wärme ergaben, je nachdem, wieviel Zeit zur Einstellung des stabilen Gleichgewichtszustandes nach der Erstarrung zur Verfügung stand. Die Proben wurden zunächst durch Füllung des Dewargefäßes mit Trockeneis-Alkohol-Gemisch ziemlich rasch auf eine in der Nähe von  $-78^{\circ}\text{C}$  liegende Temperatur abgekühlt und dann bei dieser Temperatur eine gewisse Zeit bis zur Messung gelagert. Vorversuche an verschiedenen Fettarten ließen erkennen, daß diese Lagerzeit bei der tiefen Temperatur mindestens etwa 70 Std. betragen sollte, um mit einiger Wahrscheinlichkeit einen dem thermischen Gleichgewicht entsprechenden Ausgangszustand zu erhalten. Um andererseits nicht allzuviel Zeit zu verlieren, wurden die Messungen stets nach einer Abkühlungsdauer von rund 90 Std. durchgeführt. In einigen Fällen wurde in gewissen Temperatur-Bereichen eine ungewöhnlich kleine spezifische Wärme gefunden, die nur dadurch erklärt werden konnte, daß während der Messung innerhalb der Probe exotherme Phasenumwandlungen stattfanden, wodurch der Temperatur-Anstieg vergrößert und damit die spezifische Wärme scheinbar herabgesetzt wurde. Diese Beobachtungen legten den Gedanken nahe, die Temperatur der Probe nach der Erstarrung durch Aufheizen wieder bis an die untere Grenze des Schmelzbereichs zu erhöhen, um dadurch die Umwandlung der instabilen Phasen zu beschleunigen. Bei den späteren Messungen wurden die Proben daher ebenfalls insgesamt etwa 90 Std. gekühlt, aber während dieser Zeit tagsüber dreimal je 10 Std. auf die von Fall zu Fall verschiedene Temperatur des Schmelzbereichs erwärmt.

Selbstverständlich läßt sich auch bei diesem Verfahren die Einstellung des thermischen Gleichgewichts nicht immer mit Sicherheit behaupten. Auf Grund zahlreicher Kontrollmessungen an verschiedenen Fetten darf man jedoch erwarten, daß die im folgenden Abschnitt wiedergegebenen Ergebnisse wenigstens in den meisten Fällen und mit einer gewissen, für technische Betrachtungen ausreichenden Annäherung dem Gleichgewichtszustand entsprechen. Zur restlosen Aufklärung dieser komplizierten Verhältnisse wären für jede einzelne Fettprobe umfangreiche Messungen unter verschiedenen Abkühlungs- und Erwärmungsbedingungen erforderlich, die der künftigen Forschung vorbehalten bleiben müssen. Ziel dieser Untersuchung sollte es nur sein, einen ersten Überblick über die Leistungsfähigkeit der adiabatischen Methode auf diesem Gebiet zu geben und dabei für eine Anzahl verschiedener Fette einigermaßen richtige Enthalpie-Werte zu erhalten, deren Kenntnis in der Fettindustrie oder auch in der Kältetechnik nützlich ist.

### Meßergebnisse

Tab. 1 gibt einen Überblick über die untersuchten Fette<sup>3</sup> und enthält zu ihrer näheren Charakterisierung einige der üblichen Kennzahlen sowie in der letzten Spalte die Nummer der Abbildung, auf der die entsprechende Kurve für die spezifische Wärme zu finden ist. Da die Zusammensetzung eines Fettes durch seine Bezeichnung nicht eindeutig charakterisiert ist, muß man mit einer gewissen Streuung der Meßergebnisse rechnen, wenn man mehrere Proben der gleichen Art, aber von verschiedener Herkunft und Vorgeschichte (z. B. hinsichtlich der Gewinnung, Reinigung oder Lagerung) untersucht. Eine endgültige Klärung würde daher für jede einzelne Fettart die Untersuchung mehrerer Proben

<sup>3</sup> Die *Margarine-Union AG.*, Hamburg-Bahrenfeld, stellte eine große Anzahl der untersuchten Fettproben nebst den entsprechenden, in Tab. 1 angeführten Kennzahlen zur Verfügung, wofür wir auch an dieser Stelle unsern Dank zum Ausdruck bringen möchten.

Tabelle 1

Übersicht und nähere Kennzeichnung der untersuchten Fette  
[Jodzahl bestimmt nach Wijs (W) bzw. Kaufmann (K)]

Fett Nr.	Nähere Bezeichnung des untersuchten Fettes	Refraktion $n_D$ bei $40^{\circ}\text{C}$	VZ	JZ	Spez.
					Wärme Abb. Nr.
1	Leinöl, roh,	1.4740	190	176 (W)	3
2	Mohnöl, gebleicht	1.4662	193	146 (K)	3
3	Sonnenblumenöl, roh	1.4680	186	135 (W)	4
4	Sojaöl, raffiniert	1.4680	190	133 (W)	4
5	Rüböl, raffiniert	1.4655	175	105 (W)	4
6	Sesamöl	1.4660	189	110 (W)	5
7	Baumwollsaatöl, raffiniert	1.4650	195	107 (W)	5
8	Erdnußöl, roh	1.4640	192	92 (W)	6
9	Biskin (gehärtetes Erdnußweichfett)	1.4610	189	78 (W)	6
10	Olivenöl, italienisch	1.4613	194	96 (K)	7
11	Kakaobutter	1.4568	194	38 (K)	7
12	Palmöl, roh	1.4600	200	55 (W)	8
13	Palmöl, gehärtet	1.4590	199	60 (W)	8
14	Palmkernöl	1.4490	242	16 (W)	9
15	Kokosöl	1.4480	255	10 (W)	9
16	Butterfett (Sommer), 3 Proben verschiedener Herkunft	—	—	—	10
17	Butterfett (Winter), 3 Proben verschiedener Herkunft	—	—	—	11
18	Schweinefett, deutsch, handelsüblich	1.4581	202	49 (K)	12
19	Schweinefett, amerikanisch, handelsüblich	1.4591	202	66 (K)	12
20	Rinderfett, handelsüblich	1.4455	204	32 (K)	14
21	Rinderklauenöl, raffiniert	1.4600	194	69 (W)	14
22	Walöl, roh	1.4660	192	120 (W)	15
23	Walöl, gehärtet	1.4610	193	72 (W)	15
24	Heringsöl	1.4600	193	120 (W)	15
25	Tafelmargarine, 2 Proben verschiedener Herkunft	—	—	—	16
26	Margarine, Markenware, 3 verschiedene Proben	—	—	—	17
27	Schweinefett vom gleichen Tier, 4 Prob. aus versch. Körperteil.	—	—	—	13

erfordern, um eine Aussage über die Breite dieser Streuung und die Bildung zuverlässiger Mittelwerte zu ermöglichen. Im Rahmen dieser Arbeit, die erstmalig einen Überblick über das Schmelzverhalten der verschiedenen Fettarten geben sollte, kam eine solche detaillierte Untersuchung von vornherein höchstens in besonders wichtigen Einzelfällen in Betracht. Wenn man auch unsere Ergebnisse aus diesem Grunde nur mit einem gewissen Vorbehalt verallgemeinern darf, so ist doch anzunehmen, daß sie ein wenigstens angenähert richtiges Bild liefern und bei technischen Berechnungen kaum Anlaß zu ernsthaften Fehlern geben werden.

Tab. 2 enthält die aus den Messungen unmittelbar gewonnenen Werte für die Enthalpie (den Wärmeinhalt) zwischen  $-50$  und  $+55^{\circ}\text{C}$ , bezogen auf den Wert 0 bei  $-50^{\circ}\text{C}$  und geordnet nach der in der ersten Spalte von Tab. 1 angegebenen Nummer der Fette. Die Enthalpie-Werte wurden mit zwei Stellen nach dem Komma angegeben, damit man daraus durch Bildung der Differenz aufeinander folgender Werte die spezifische Wärme (d. h. den Wärmeinhalt für  $1^{\circ}$  Temperatur-Anstieg) mit einer unseren Messungen entsprechenden Genauigkeit berechnen kann.

Aus der Enthalpie-Temperatur-Kurve läßt sich nach *A. E. Bailey*<sup>4</sup> sehr einfach der Gewichtsanteil  $a$  des geschmolzenen

<sup>4</sup> *Melting and Solidification of Fats*, Intersci. Publ. Inc., New York 1950, S. 90.

Tabelle 2

Enthalpie (cal/g) der untersuchten Fette zwischen  $-50$  und  $+55^{\circ}\text{C}$ , bezogen auf den Wert 0.00 bei  $-50^{\circ}\text{C}$ 

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Temperatur °C	Leinöl	Mohnöl	Sonnen- blumenöl	Sojaöl	Rüböl	Sesamöl	Baumwoll- saatöl	Erdnußöl	Biskin	Olivenöl	Kakaobutter	Palmöl (roh)	Palmöl (gehärtet)
-50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
-49	0.34	0.36	0.35	0.34	0.36	0.37	0.36	0.34	0.34	0.35	0.31	0.34	0.33
-48	0.68	0.72	0.71	0.69	0.72	0.74	0.72	0.68	0.67	0.71	0.62	0.68	0.67
-47	1.02	1.08	1.07	1.04	1.08	1.11	1.08	1.02	1.01	1.06	0.92	1.02	1.00
-46	1.36	1.44	1.42	1.39	1.44	1.49	1.45	1.36	1.35	1.42	1.24	1.36	1.34
-45	1.70	1.80	1.79	1.74	1.80	1.87	1.81	1.71	1.70	1.78	1.55	1.70	1.68
-44	2.05	2.17	2.15	2.10	2.16	2.25	2.17	2.06	2.04	2.15	1.86	2.04	2.02
-43	2.40	2.54	2.51	2.45	2.53	2.63	2.54	2.41	2.39	2.51	2.18	2.39	2.36
-42	2.76	2.91	2.88	2.81	2.90	3.02	2.92	2.76	2.74	2.88	2.50	2.74	2.71
-41	3.12	3.28	3.25	3.17	3.27	3.41	3.29	3.11	3.09	3.25	2.82	3.08	3.05
-40	3.50	3.65	3.62	3.54	3.64	3.80	3.67	3.47	3.44	3.62	3.14	3.44	3.40
-39	3.88	4.03	3.99	3.91	4.01	4.19	4.05	3.83	3.80	3.99	3.46	3.79	3.75
-38	4.28	4.40	4.36	4.28	4.38	4.59	4.44	4.19	4.15	4.37	3.79	4.14	4.11
-37	4.70	4.79	4.73	4.65	4.75	4.99	4.83	4.56	4.51	4.74	4.11	4.50	4.47
-36	5.13	5.19	5.10	5.04	5.13	5.39	5.22	4.93	4.87	5.12	4.44	4.86	4.82
-35	5.58	5.60	5.45	5.43	5.50	5.79	5.62	5.30	5.24	5.51	4.77	5.23	5.19
-34	6.05	6.02	5.80	5.82	5.88	6.20	6.02	5.67	5.60	5.89	5.10	5.59	5.55
-33	6.54	6.46	6.14	6.23	6.25	6.60	6.44	6.05	5.97	6.28	5.44	5.96	5.92
-32	7.06	6.93	6.48	6.65	6.63	7.01	6.88	6.44	6.34	6.68	5.77	6.33	6.29
-31	7.57	7.44	6.81	7.09	7.01	7.42	7.35	6.83	6.71	7.07	6.11	6.70	6.67
-30	8.05	8.00	7.16	7.56	7.38	7.83	7.98	7.23	7.08	7.47	6.44	7.08	7.05
-29	8.50	8.61	7.54	8.05	7.76	8.25	8.93	7.63	7.46	7.87	6.78	7.46	7.44
-28	8.95	9.25	7.96	8.57	8.14	8.69	10.09	8.04	7.84	8.28	7.12	7.85	7.83
-27	9.40	9.90	8.42	9.11	8.52	9.15	11.24	8.46	8.22	8.68	7.47	8.24	8.22
-26	9.86	10.54	8.90	9.65	8.90	9.66	12.29	8.90	8.60	9.09	7.81	8.63	8.62
-25	10.32	11.16	9.40	10.19	9.27	10.26	13.19	9.36	9.00	9.50	8.15	9.03	9.02
-24	10.80	11.79	9.90	10.72	9.65	11.00	13.96	9.84	9.40	9.92	8.50	9.44	9.42
-23	11.30	12.43	10.40	11.24	10.03	11.91	14.64	10.36	9.85	10.33	8.85	9.85	9.82
-22	11.84	13.10	10.91	11.76	10.41	13.00	15.26	10.94	10.36	10.74	9.20	10.27	10.23
-21	12.47	13.87	11.42	12.28	10.79	14.29	15.87	11.57	10.90	11.16	9.55	10.70	10.63
-20	13.27	14.96	11.99	12.81	11.17	15.76	16.46	12.23	11.46	11.58	9.90	11.13	11.04
-19	14.26	17.07	12.70	13.35	11.56	17.32	17.05	12.97	12.02	12.00	10.26	11.57	11.45
-18	15.55	20.09	13.68	13.92	11.94	18.32	17.64	13.92	12.61	12.44	10.62	12.02	11.85
-17	17.28	22.79	15.20	14.52	12.33	20.04	18.22	15.21	13.22	12.89	10.98	12.48	12.26
-16	19.60	24.77	17.53	15.19	12.72	21.05	18.81	16.98	13.84	13.37	11.34	12.94	12.68
-15	22.14	26.26	20.89	16.27	13.12	22.01	19.43	19.13	14.44	13.88	11.70	13.42	13.09
-14	24.36	27.43	24.58	18.57	13.53	22.95	20.12	20.83	15.04	14.45	12.07	13.92	13.52
-13	26.14	28.44	27.51	21.85	13.94	23.93	20.94	22.18	15.62	15.09	12.44	14.42	13.95
-12	27.60	29.38	29.52	24.66	14.37	24.97	21.89	23.40	16.19	15.86	12.82	14.92	14.39
-11	28.88	30.31	30.93	26.60	14.82	26.08	22.95	24.57	16.77	16.92	13.20	15.42	14.84
-10	30.04	31.22	32.03	28.08	15.27	27.23	24.07	25.75	17.35	18.39	13.58	15.92	15.30
-9	31.07	32.13	32.98	29.29	15.75	28.38	25.21	26.97	17.93	20.20	13.98	16.42	15.77
-8	32.03	33.01	33.84	30.37	16.28	29.52	26.34	28.25	18.53	22.11	14.40	16.94	16.24
-7	32.90	33.82	34.63	31.34	16.87	30.56	27.44	29.57	19.13	24.02	14.82	17.46	16.73
-6	33.68	34.53	35.36	32.22	17.59	31.50	28.48	30.93	19.74	25.90	15.27	17.99	17.23
-5	34.37	35.17	36.02	33.03	18.51	32.34	29.45	32.29	20.36	27.71	15.74	18.54	17.74
-4	35.00	35.80	36.61	33.78	19.70	33.11	30.34	33.63	20.99	29.43	16.25	19.12	18.28
-3	35.58	36.40	37.16	34.48	21.07	33.80	31.15	34.84	21.62	31.02	16.78	19.71	18.83
-2	36.12	36.98	37.67	35.14	22.54	34.47	31.92	35.78	22.24	32.46	17.32	20.31	19.39
-1	36.67	37.55	38.14	35.78	24.28	35.13	32.67	36.48	22.85	33.62	17.86	20.92	19.96
0	37.23	38.10	38.60	36.40	26.53	35.78	33.42	37.08	23.44	34.49	18.39	21.53	20.55

Tabelle 2: Fortsetzung

Nr.	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Temperatur °C	Palmkernöl	Kokosöl	Butterfett (Sommer)	Butterfett (Winter)	Schweinefett (deutsch)	Schweinefett (amerik.)	Rinderfett	Rinder- klauenöl	Walöl (roh)	Walöl (gehärtet)	Heringsöl	Tafel- Margarine	Margarine (Markenware)
—50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
—49	0.33	0.33	0.35	0.34	0.32	0.34	0.35	0.36	0.38	0.33	0.42	0.34	0.33
—48	0.66	0.65	0.70	0.68	0.65	0.68	0.71	0.72	0.76	0.66	0.84	0.68	0.67
—47	0.98	0.98	1.05	1.02	0.98	1.01	1.07	1.09	1.14	0.99	1.27	1.02	1.01
—46	1.31	1.30	1.40	1.36	1.31	1.36	1.43	1.47	1.53	1.32	1.70	1.37	1.34
—45	1.64	1.63	1.76	1.70	1.64	1.70	1.78	1.85	1.92	1.65	2.13	1.72	1.68
—44	1.97	1.96	2.12	2.04	1.98	2.04	2.14	2.23	2.31	1.99	2.57	2.07	2.02
—43	2.31	2.29	2.48	2.39	2.32	2.39	2.51	2.61	2.70	2.33	3.00	2.42	2.36
—42	2.64	2.62	2.85	2.74	2.65	2.74	2.87	3.00	3.09	2.67	3.45	2.78	2.70
—41	2.97	2.95	3.21	3.09	3.00	3.09	3.23	3.38	3.48	3.01	3.89	3.14	3.05
—40	3.31	3.28	3.58	3.44	3.34	3.44	3.60	3.77	3.87	3.35	4.34	3.50	3.41
—39	3.65	3.62	3.95	3.79	3.68	3.80	3.96	4.17	4.26	3.69	4.79	3.86	3.76
—38	3.99	3.95	4.32	4.15	4.03	4.16	4.33	4.56	4.65	4.04	5.25	4.22	4.11
—37	4.33	4.29	4.70	4.51	4.38	4.52	4.70	4.96	5.04	4.39	5.72	4.59	4.46
—36	4.67	4.63	5.07	4.87	4.73	4.89	5.07	5.36	5.43	4.74	6.19	4.96	4.82
—35	5.02	4.96	5.45	5.23	5.08	5.26	5.44	5.76	5.83	5.10	6.67	5.33	5.18
—34	5.37	5.30	5.84	5.60	5.43	5.63	5.82	6.16	6.24	5.46	7.16	5.70	5.55
—33	5.72	5.65	6.23	5.97	5.79	6.00	6.19	6.57	6.66	5.82	7.65	6.07	5.91
—32	6.07	5.99	6.62	6.34	6.14	6.38	6.57	6.97	7.13	6.18	8.16	6.45	6.28
—31	6.42	6.33	7.01	6.71	6.51	6.77	6.95	7.38	7.66	6.55	8.67	6.84	6.65
—30	6.78	6.68	7.41	7.08	6.87	7.17	7.34	7.79	8.26	6.93	9.18	7.23	7.03
—29	7.15	7.03	7.81	7.46	7.24	7.57	7.72	8.21	8.91	7.31	9.71	7.63	7.41
—28	7.52	7.38	8.22	7.84	7.61	7.98	8.12	8.62	9.60	7.69	10.24	8.03	7.79
—27	7.89	7.74	8.63	8.23	7.98	8.40	8.51	9.04	10.31	8.09	10.78	8.44	8.18
—26	8.27	8.10	9.05	8.62	8.36	8.82	8.92	9.46	11.05	8.49	11.33	8.85	8.57
—25	8.65	8.45	9.48	9.02	8.74	9.26	9.33	9.89	11.79	8.90	11.88	9.28	8.98
—24	9.05	8.82	9.91	9.42	9.13	9.71	9.74	10.32	12.55	9.32	12.44	9.71	9.39
—23	9.45	9.18	10.36	9.83	9.53	10.18	10.16	10.75	13.31	9.74	13.01	10.17	9.82
—22	9.86	9.54	10.81	10.24	9.93	10.66	10.60	11.20	14.08	10.18	13.59	10.65	10.28
—21	10.28	9.91	11.28	10.66	10.34	11.17	11.05	11.65	14.87	10.62	14.17	11.14	10.75
—20	10.72	10.28	11.77	11.08	10.76	11.69	11.51	12.11	15.66	11.08	14.77	11.63	11.24
—19	11.16	10.65	12.26	11.51	11.19	12.25	11.98	12.59	16.47	11.54	15.38	12.12	11.75
—18	11.62	11.03	12.76	11.94	11.63	12.84	12.46	13.08	17.30	12.01	16.00	12.61	12.28
—17	12.10	11.42	13.28	12.37	12.09	13.48	12.92	13.60	18.15	12.49	16.62	13.10	12.84
—16	12.58	11.81	13.81	12.81	12.57	14.14	13.37	14.15	19.02	12.97	17.25	13.60	13.43
—15	13.08	12.21	14.37	13.25	13.05	14.80	13.82	14.72	19.90	13.46	17.89	14.11	14.03
—14	13.58	12.63	14.93	13.69	13.56	15.46	14.27	15.34	20.80	13.95	18.54	14.63	14.64
—13	14.10	13.05	15.51	14.15	14.07	16.09	14.73	16.02	21.70	14.45	19.20	15.16	15.27
—12	14.64	13.50	16.10	14.63	14.60	16.72	15.18	16.77	22.60	14.95	19.86	15.72	15.92
—11	15.18	13.96	16.70	15.16	15.15	17.38	15.65	17.63	23.47	15.45	20.54	16.30	16.58
—10	15.75	14.45	17.31	15.73	15.70	18.07	16.11	18.59	24.32	15.95	21.22	16.90	17.25
— 9	16.33	14.96	17.94	16.36	16.27	18.79	16.58	19.67	25.11	16.45	21.92	17.52	17.95
— 8	16.92	15.50	18.58	17.05	16.85	19.54	17.05	20.94	25.84	16.95	22.64	18.16	18.66
— 7	17.53	16.06	19.24	17.76	17.46	20.31	17.50	22.37	26.52	17.45	23.35	18.82	19.38
— 6	18.16	16.64	19.92	18.51	18.09	21.09	17.97	23.62	27.16	17.93	24.06	19.50	20.13
— 5	18.81	17.26	20.61	19.27	18.75	21.89	18.42	24.63	27.77	18.43	24.77	20.20	20.90
— 4	19.47	17.91	21.32	20.05	19.45	22.74	18.85	25.59	28.36	18.94	25.48	20.92	21.69
— 3	20.14	18.58	22.04	20.84	20.20	23.65	19.27	26.56	28.94	19.46	26.19	21.66	22.49
— 2	20.84	19.27	22.77	21.63	21.02	24.67	19.69	27.56	29.50	20.01	26.92	22.42	23.31
— 1	21.56	19.98	23.52	22.44	21.94	25.85	20.12	28.59	30.08	20.58	27.66	23.20	24.16
0	22.30	20.72	24.29	23.25	23.00	27.21	20.58	29.65	30.65	21.17	28.41	24.00	25.02

Tabelle 2: Fortsetzung

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Temperatur °C	Leinöl	Mohnöl	Sonnen- blumenöl	Sojaöl	Rübböl	Sesamöl	Baumwoll- saatöl	Erdnußöl	Biskin	Olivenöl	Kakaobutter	Palmöl (roh)	Palmöl (gehärtet)
0	37.23	38.10	38.60	36.40	26.53	35.78	33.42	37.08	23.44	34.49	18.39	21.53	20.55
1	37.77	38.63	39.06	37.00	29.58	36.44	34.19	37.66	24.01	35.27	18.91	22.16	21.16
2	38.27	39.15	39.52	37.58	33.52	37.08	34.98	38.22	24.55	36.08	19.43	22.81	21.79
3	38.73	39.64	39.97	38.15	37.79	37.70	35.81	38.80	25.07	36.96	19.95	23.51	22.44
4	39.19	40.11	40.43	38.69	40.38	38.30	36.65	39.38	25.58	37.93	20.48	24.29	32.12
5	39.64	40.58	40.88	39.22	41.11	38.86	37.47	39.95	26.08	38.96	21.02	25.13	23.81
6	40.09	41.03	41.34	39.73	41.59	39.38	38.22	40.51	26.58	40.03	21.57	26.05	24.53
7	40.55	41.48	41.80	40.22	42.07	39.87	38.88	41.07	27.09	41.12	22.15	27.07	25.27
8	41.00	41.93	42.25	40.71	42.55	40.34	39.47	41.65	27.62	42.21	22.75	28.21	26.04
9	41.45	42.38	42.71	41.19	43.02	40.81	40.05	42.23	28.21	43.20	23.37	29.52	26.83
10	41.90	42.83	43.17	41.66	43.50	41.28	40.67	42.82	28.87	43.86	23.99	31.01	27.65
11	42.36	43.29	43.63	42.14	43.97	41.75	41.28	43.40	29.61	44.33	24.62	32.66	28.50
12	42.81	43.74	44.08	42.61	44.45	42.22	41.81	43.98	30.41	44.79	25.23	34.39	29.38
13	43.27	44.20	44.54	43.09	44.93	42.69	42.30	44.49	31.27	45.25	25.82	36.15	30.31
14	43.72	44.65	45.00	43.56	45.40	43.15	42.79	44.97	32.20	45.72	26.38	37.88	31.27
15	44.17	45.10	45.46	44.04	45.87	43.62	43.29	45.45	33.16	46.18	26.94	39.51	32.25
16	44.63	45.56	45.92	44.50	46.35	44.08	43.78	45.92	34.16	46.65	27.50	40.99	33.25
17	45.08	46.01	46.38	44.98	46.82	44.55	44.27	46.40	35.21	47.11	28.06	42.32	34.25
18	45.54	46.47	46.84	45.45	47.30	45.00	44.76	46.87	36.34	47.57	28.64	43.53	35.25
19	45.99	46.92	47.30	45.92	47.77	45.47	45.25	47.35	37.56	48.04	29.28	44.66	36.21
20	46.45	47.38	47.77	46.39	48.24	45.93	45.74	47.83	38.86	48.51	30.00	45.75	37.14
21	46.90	47.83	48.23	46.86	48.72	46.39	46.23	48.31	40.23	48.97	30.81	46.79	38.02
22	47.36	48.29	48.69	47.33	49.19	46.85	46.71	48.78	41.65	49.44	31.71	47.72	38.83
23	47.81	48.74	49.16	47.80	49.67	47.31	47.18	49.26	43.13	49.90	32.74	48.54	39.55
24	48.27	49.20	49.62	48.27	50.14	47.77	47.65	49.74	44.66	50.37	33.96	49.22	40.29
25	48.73	49.66	50.08	48.74	50.61	48.24	48.12	50.21	46.22	50.84	35.42	49.82	41.10
26	49.18	50.11	50.55	49.21	51.09	48.70	48.59	50.69	47.80	51.30	37.16	50.41	41.95
27	49.64	50.57	51.02	49.68	51.56	49.16	49.06	51.17	49.36	51.77	39.29	51.04	42.86
28	50.09	51.03	51.48	50.15	52.04	49.62	49.53	51.65	50.89	52.24	42.08	51.70	43.77
29	50.55	51.49	51.95	50.62	52.51	50.09	49.99	52.12	52.35	52.71	45.76	52.41	44.63
30	51.01	51.95	52.41	51.08	52.98	50.55	50.46	52.60	53.68	53.18	50.17	53.14	45.48
31	51.46	52.40	52.88	51.55	53.46	51.02	50.93	53.08	54.87	53.64	54.75	53.87	46.33
32	51.92	52.86	53.35	52.01	53.93	51.48	51.40	53.56	55.82	54.11	59.13	54.59	47.22
33	52.38	53.32	53.81	52.48	54.41	51.94	51.87	54.04	56.45	54.58	62.94	55.29	48.19
34	52.84	53.78	54.28	52.95	54.88	52.41	52.34	54.53	56.94	55.05	65.16	55.97	49.30
35	53.30	54.24	54.74	53.41	55.35	52.88	52.81	55.01	57.41	55.52	65.94	56.63	50.58
36	53.76	54.70	55.21	53.88	55.83	53.34	53.28	55.49	57.89	55.99	66.44	57.29	52.02
37	54.22	55.16	55.68	54.34	56.30	53.81	53.75	55.97	58.36	56.47	66.93	57.96	53.60
38	54.68	55.62	56.15	54.81	56.78	54.28	54.23	56.46	58.84	56.94	67.41	58.65	55.27
39	55.14	56.08	56.62	55.28	57.25	54.74	54.70	56.94	59.31	57.41	67.90	59.36	56.98
40	55.60	56.54	57.09	55.74	57.72	55.21	55.17	57.42	59.79	57.88	68.39	60.09	58.73
41	56.06	57.00	57.56	56.21	58.20	55.68	55.64	57.91	60.26	58.36	68.87	60.83	60.55
42	56.52	57.46	58.03	56.67	58.67	56.15	56.12	58.39	60.74	58.83	69.36	61.60	62.45
43	56.98	57.92	58.50	57.14	59.15	56.62	56.59	58.88	61.21	59.30	69.84	62.34	64.39
44	57.44	58.39	58.97	57.61	59.62	57.10	57.06	59.37	61.68	59.78	70.33	62.99	66.29
45	57.91	58.85	59.44	58.07	60.09	57.57	57.54	59.85	62.16	60.25	70.82	63.53	67.66
46	58.37	59.31	59.91	58.54	60.57	58.04	58.01	60.34	62.63	60.73	71.30	64.02	68.36
47	58.84	59.78	60.37	59.01	61.05	58.52	58.49	60.83	63.11	61.20	71.79	64.50	68.85
48	59.30	60.24	60.85	59.48	61.52	58.99	58.97	61.32	63.58	61.68	72.27	64.99	69.34
49	59.76	60.71	61.32	59.95	62.00	59.46	59.44	61.80	64.05	62.15	72.76	65.47	69.83
50	60.23	61.17	61.79	60.41	62.48	59.94	59.92	62.29	64.53	62.63	73.25	65.95	70.32
51	60.69	61.64	62.26	60.88	62.95	60.42	60.40	62.78	65.00	63.10	73.73	66.43	70.82
52	61.16	62.10	62.73	61.35	63.43	60.89	60.87	63.27	65.48	63.58	74.22	66.92	71.31
53	61.63	62.57	63.21	61.82	63.91	61.37	61.35	63.76	65.95	64.06	74.71	67.40	71.80
54	62.09	63.03	63.68	62.29	64.39	61.85	61.83	64.25	66.43	64.54	75.19	67.89	72.30
55	62.56	63.50	64.15	62.75	64.87	62.33	62.31	64.74	66.90	65.01	75.68	68.37	72.79

Tabelle 2: Fortsetzung

Nr.	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Temperatur °C	Palmkernöl	Kokosöl	Butterfett (Sommer)	Butterfett (Winter)	Schweinefett (deutsch)	Schweinefett (amerik.)	Rinderfett	Rinder- klauenöl	Walöl (roh)	Walöl (gehärtet)	Heringssöl	Tafel- margarine	Margarine (Markenware)
0	22.30	20.72	24.29	23.25	23.00	27.21	20.58	29.65	30.65	21.17	28.41	24.00	25.02
1	23.06	21.49	25.07	24.06	24.19	28.70	21.05	30.75	31.24	21.77	29.16	24.82	25.90
2	23.84	22.29	25.88	24.87	25.47	30.26	21.55	31.92	31.83	22.39	29.92	25.66	26.80
3	24.63	23.11	26.72	25.69	26.77	31.74	22.09	33.17	32.44	23.03	30.68	26.52	27.72
4	25.45	23.97	27.60	26.53	27.99	33.03	22.67	34.51	33.06	23.67	31.44	27.39	28.66
5	26.29	24.88	28.51	27.40	29.06	34.12	23.29	35.93	33.69	24.31	32.20	28.28	29.61
6	27.15	25.84	29.46	28.31	30.00	35.08	23.95	37.44	34.33	24.95	32.93	29.18	30.58
7	28.04	26.83	30.45	29.26	30.86	35.96	24.64	39.00	35.00	25.58	33.64	30.10	31.56
8	28.94	27.87	31.49	30.24	31.68	36.80	25.37	40.57	35.70	26.20	34.32	31.03	32.57
9	29.85	28.97	32.60	31.25	32.46	37.61	26.15	41.94	36.41	26.81	34.98	31.96	33.60
10	30.76	30.11	33.77	32.26	33.21	38.37	26.97	42.89	37.11	27.43	35.63	32.91	34.65
11	31.66	31.30	35.02	33.27	33.92	39.11	27.85	43.55	37.82	28.05	36.26	33.87	35.72
12	32.56	32.54	36.32	34.28	34.60	39.81	28.79	44.11	38.50	28.67	36.88	34.83	36.83
13	33.44	33.86	37.66	35.29	35.26	40.49	29.80	44.61	39.17	29.29	37.50	35.80	37.96
14	34.31	35.24	39.00	36.30	35.90	41.14	30.87	45.09	39.83	29.89	38.11	36.77	39.13
15	35.17	36.73	40.32	37.32	36.52	41.79	31.99	45.56	40.49	30.48	38.72	37.75	40.31
16	36.08	38.31	41.58	38.40	37.14	42.42	33.14	46.04	41.15	31.06	39.32	38.73	41.51
17	37.11	40.00	42.82	39.56	37.75	43.04	34.27	46.52	41.80	31.62	39.91	39.67	42.70
18	38.29	41.76	44.04	40.80	38.37	43.66	35.32	46.99	42.46	32.23	40.50	40.62	43.84
19	39.63	43.59	45.22	42.15	38.99	44.30	36.27	47.47	43.11	32.94	41.08	41.55	44.98
20	41.18	45.58	46.25	43.56	39.61	44.95	37.10	47.94	43.76	33.80	41.65	42.47	46.09
21	42.97	47.80	47.07	45.09	40.26	45.66	37.82	48.42	44.41	34.78	42.22	43.36	47.09
22	45.01	50.27	47.78	46.63	40.95	46.43	38.48	48.90	45.05	35.88	42.79	44.24	48.01
23	47.28	53.04	48.47	47.96	41.70	47.26	39.12	49.37	45.68	37.05	43.34	45.08	48.85
24	49.75	55.91	49.14	48.94	42.51	48.17	39.76	49.85	46.30	38.26	43.86	45.87	49.70
25	52.30	57.56	49.79	49.72	43.40	49.19	40.40	50.32	46.93	39.52	44.34	46.64	50.60
26	54.83	58.13	50.44	50.48	44.39	50.31	41.05	50.80	47.54	40.85	44.81	47.44	51.48
27	57.21	58.60	51.12	51.26	45.52	51.58	41.71	51.28	48.09	42.31	45.27	48.25	52.36
28	58.66	59.07	51.87	52.08	46.81	53.00	42.36	51.75	48.60	43.88	45.74	49.09	53.26
29	59.22	59.54	52.67	52.95	48.29	54.39	42.99	52.23	49.08	45.52	46.21	50.00	54.15
30	59.71	60.01	53.51	53.87	49.99	55.23	43.63	52.70	49.55	47.22	46.67	50.97	55.05
31	60.19	60.48	54.39	54.83	51.98	55.87	44.30	53.18	50.02	48.96	47.14	52.00	55.97
32	60.67	60.95	55.27	55.82	54.02	56.51	45.05	53.66	50.49	50.75	47.61	53.01	56.91
33	61.16	61.42	56.12	56.84	55.13	57.15	45.90	54.13	50.95	52.53	48.08	54.02	57.84
34	61.64	61.89	56.93	57.84	55.90	57.75	46.84	54.61	51.42	54.26	48.55	55.02	58.73
35	62.13	62.36	57.70	58.83	56.66	58.34	47.84	55.09	51.89	55.91	49.02	56.01	59.56
36	62.61	62.83	58.38	59.69	57.40	58.93	48.87	55.57	52.36	57.40	49.49	57.02	60.33
37	63.10	63.30	58.99	60.35	58.12	59.52	49.92	56.05	52.83	58.63	49.97	58.10	61.00
38	63.58	63.77	59.54	60.87	58.85	60.12	51.00	56.52	53.29	59.42	50.44	59.20	61.55
39	64.07	64.24	60.06	61.35	59.58	60.73	52.11	57.00	53.76	59.92	50.91	60.24	62.05
40	64.55	64.71	60.57	61.83	60.30	61.35	53.27	57.49	54.23	60.40	51.38	61.07	62.54
41	65.04	65.18	61.07	62.31	61.04	61.97	54.50	57.97	54.70	60.88	51.85	61.69	63.03
42	65.53	65.65	61.55	62.79	61.78	62.60	55.79	58.45	55.17	61.37	52.33	62.22	63.52
43	66.01	66.12	62.04	63.27	62.53	63.23	57.15	58.93	55.64	61.85	52.80	62.71	64.01
44	66.50	66.59	62.52	63.75	63.30	63.85	58.56	59.41	56.11	62.34	53.27	63.20	64.51
45	66.99	67.06	63.01	64.23	64.07	64.42	60.03	59.90	56.58	62.82	53.74	63.69	65.00
46	67.48	67.54	63.49	64.71	64.87	64.91	61.55	60.38	57.05	63.30	54.21	64.18	65.49
47	67.97	68.01	63.98	65.19	65.69	65.40	63.09	60.86	57.52	63.79	54.69	64.67	65.98
48	68.45	68.48	64.46	65.67	66.56	65.88	64.67	61.35	58.00	64.27	55.16	65.16	66.47
49	68.94	68.96	64.95	66.15	67.45	66.37	66.16	61.84	58.47	64.76	55.63	65.65	66.96
50	69.43	69.43	65.44	66.63	68.28	66.85	67.12	62.32	58.94	65.24	56.10	66.14	67.46
51	69.92	69.90	65.93	67.11	68.90	67.33	67.62	62.81	59.41	65.72	56.57	66.63	67.95
52	70.41	70.37	66.41	67.59	69.39	67.82	68.10	63.29	59.88	66.21	57.05	67.12	68.44
53	70.90	70.86	66.90	68.06	69.87	68.31	68.58	63.78	60.35	66.69	57.52	67.61	68.94
54	71.39	71.32	67.38	68.54	70.36	68.79	69.06	64.27	60.82	67.18	58.00	68.10	69.43
55	71.88	71.79	67.87	69.02	70.84	69.28	69.53	64.76	61.29	67.66	58.47	68.59	69.92

Fettes bei einer beliebigen Temperatur im Schmelzbereich ermitteln. Zu diesem Zwecke muß man zunächst, wie Abb. 2 zeigt, die praktisch geradlinigen Kurvenstücke für den völlig geschmolzenen bzw. erstarrten Zustand in das Schmelzgebiet hinein verlängern und erhält damit für beliebige Temperaturen die Enthalpie-Werte  $h_2$  und  $h_1$  des flüssigen bzw. festen Fettes, deren Differenz  $h_2 - h_1$  gleich der Schmelzwärme ist. Für die gemessene Enthalpie  $h$  im teilweise geschmolzenen Zustand kann man dann offenbar schreiben:  $h = h_1 + \alpha (h_2 - h_1)$ . Der bei der betreffenden Temperatur verflüssigte Anteil ergibt sich somit zu:  $\alpha = (h - h_1)/(h_2 - h_1)$  und kann daher leicht aus der graphischen Darstellung (Abb. 2) als Streckenverhältnis entnommen werden. Auf diese Weise wurde der Verlauf von  $\alpha$  in Abhängigkeit von der Temperatur für die einzelnen Fette bestimmt und zahlenmäßig in Tab. 3 dargestellt. Da die Grenzen des Schmelzbereichs, wie die Abbildungen 3 bis 17 erkennen lassen, vielfach unscharf sind, wurden zur eindeutig definierten Kennzeichnung dieser Grenzen in Tab. 3 die Temperaturen angegeben, für die 2 bzw. 98 % des betreffenden Fettes geschmolzen sind. Die letzte Spalte enthält die gemäß Abb. 2 bestimmte Schmelzwärme  $h_2 - h_1$  für die Mitte des Schmelzprozesses, also für die (aus Tab. 3 zu entnehmende) Temperatur, bei der der geschmolzene Anteil 50 % beträgt. Wenn auch das Verfahren zur Ermittlung von  $\alpha$  (wegen der Uneinheitlichkeit der in den Fetten enthaltenen Glycerid-Komponenten) nur näherungsweise richtig ist und die Ergebnisse (wegen der Extrapolation der Kurven für den völlig erstarrten bzw. geschmolzenen Zustand) nicht sehr genau sind, so dürften die in Tab. 3 zusammengestellten Daten für praktisch-technische Überlegungen doch von Nutzen sein.

Die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur wurde in den Abb. 3 bis 17 für sämtliche untersuchten Fette graphisch dargestellt. In Abb. 3, 4, 7 und 9

wurde der Ordinatenmaßstab für Werte der spezifischen Wärme über 2 cal/g°C im Verhältnis 1:10 verkleinert, weshalb die Kurven geknickt erscheinen. Diese Kurven lassen die Einzelheiten des Schmelzprozesses wesentlich plastischer hervortreten als die Enthalpie-Kurven, wie ein Vergleich von

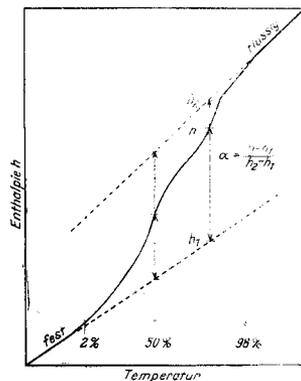


Abb. 2. Berechnung des geschmolzenen Anteils und der mittleren Schmelzwärme

Abb. 2 mit Abb. 12 (Nr. 19) zeigt, die beide für amerikanisches Schweinefett gelten. Die spezifische Wärme der erstarrten Fette liegt bei  $-50^{\circ}\text{C}$  stets in der Nähe von  $0,35\text{ cal/g}^{\circ}\text{C}$  und steigt zunächst mit zunehmender Temperatur nur wenig an, bis der Schmelzprozess klar erkennbar einsetzt, der sich über ein vielfach erhebliches Temperaturintervall erstreckt und im allgemeinen eine für das betreffende Fett sehr charakteristische Kurve liefert. Nach seiner Beendigung fällt die spezifische Wärme auf einen praktisch konstanten Wert für das flüssige Fett in der Nähe von  $0,48\text{ cal/g}^{\circ}\text{C}$ .

Die in den Abb. 3 und 4 dargestellten Kurven für die spezifische Wärme der trocknenden bzw. halbtrocknenden pflanzlichen Öle Nr. 1 bis 4 zeigen im wesentlichen dasselbe Bild mit einer sehr stark ausgeprägten Spitze in der Nähe von  $-15^{\circ}\text{C}$ , die nach beiden Seiten steil, aber nicht sprunghaft abfällt. Die bei allen diesen Ölen beobachteten geringfügigen Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Kurven unterhalb  $-20^{\circ}\text{C}$  hängen möglicherweise z. T. mit dem Auftreten instabiler Modifikationen zusammen. Der kleine Buckel in der Kurve für Leinöl (Nr. 1) bei  $0^{\circ}\text{C}$  konnte durch einen Wassergehalt von etwa 0,1 bis 0,2 % der untersuchten Probe ge-

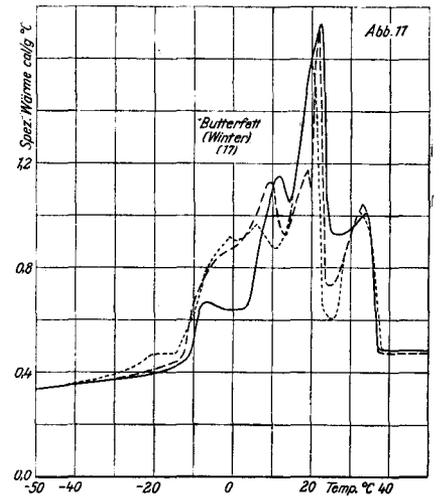
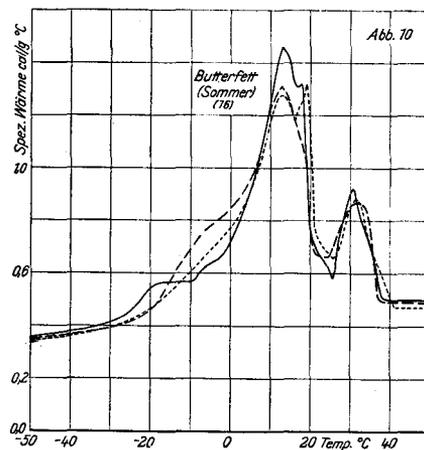
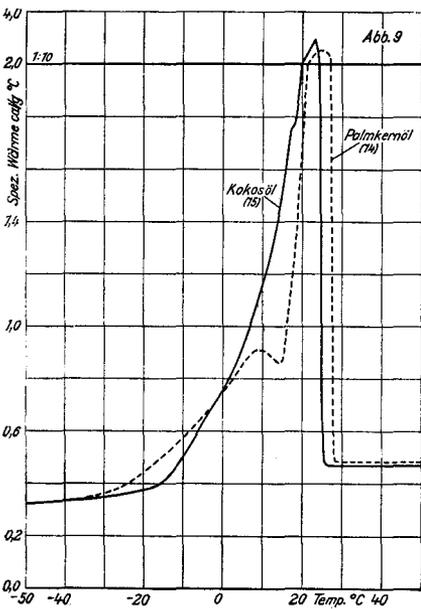
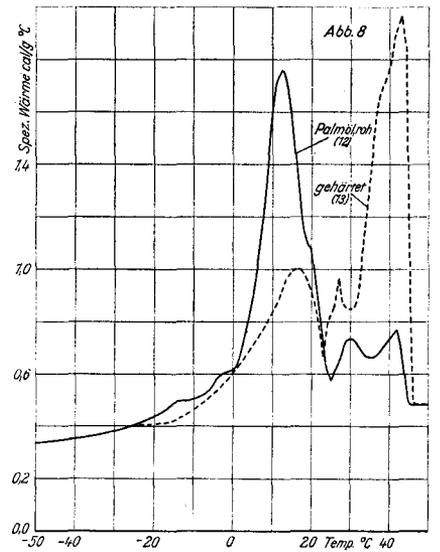
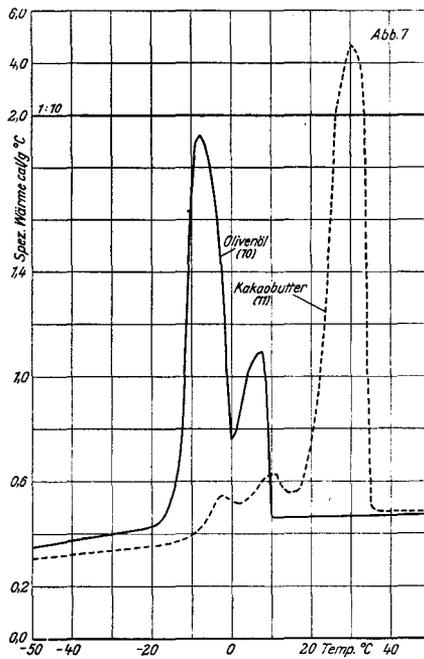
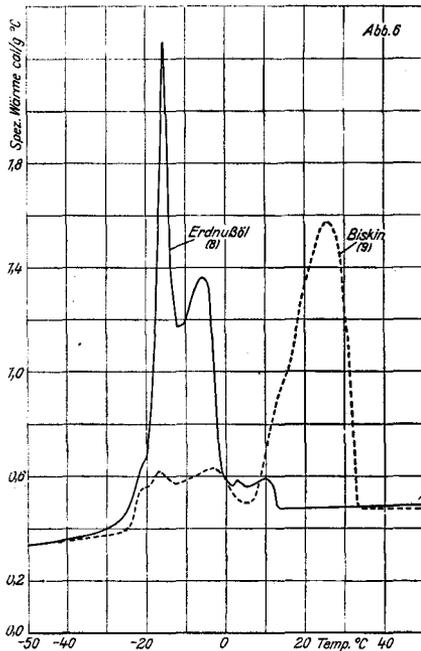
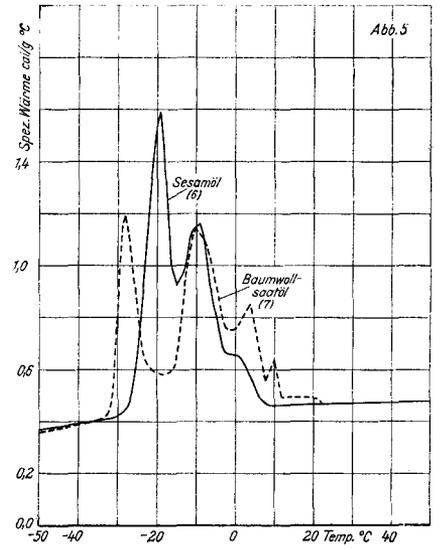
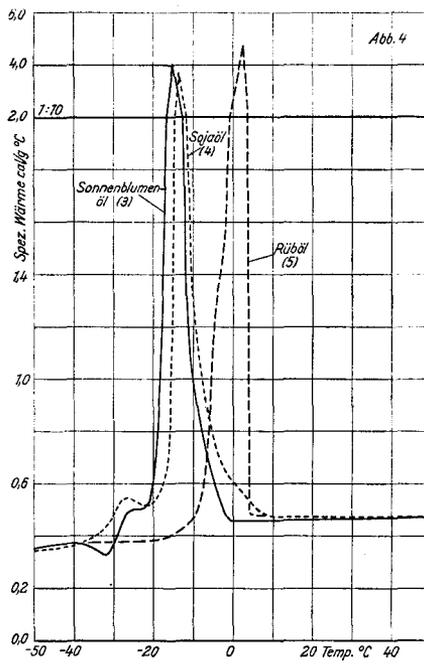
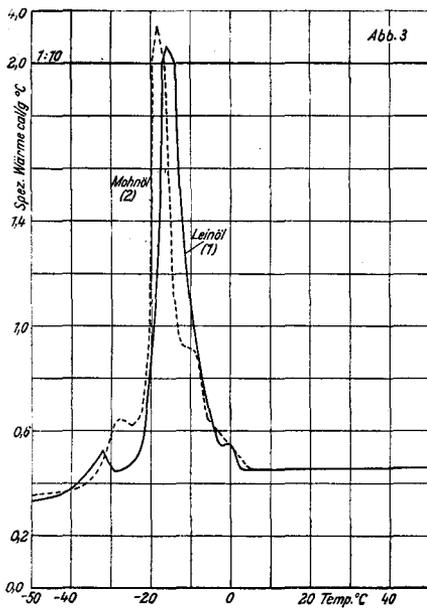
Tabelle 3

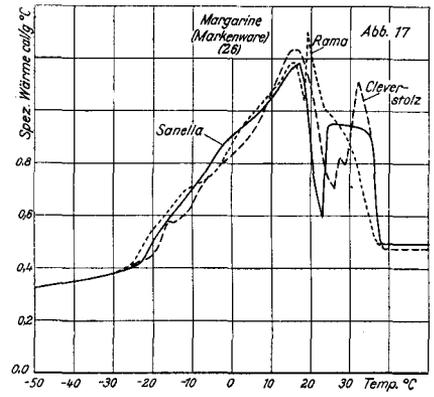
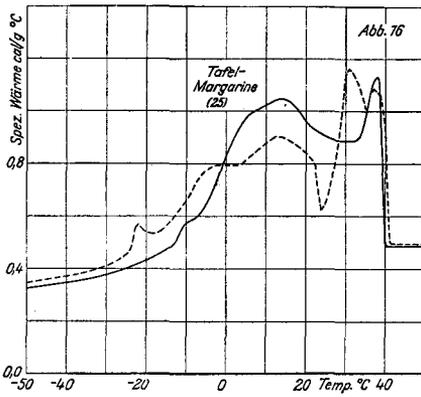
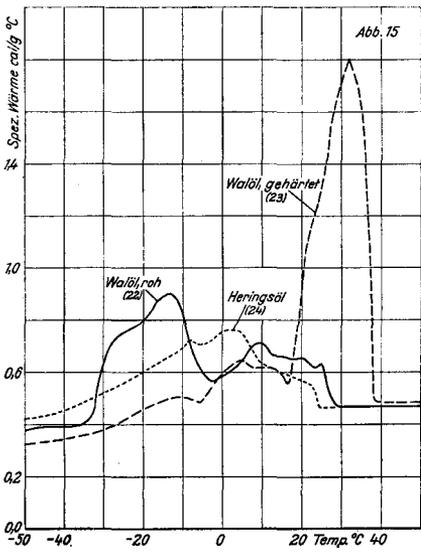
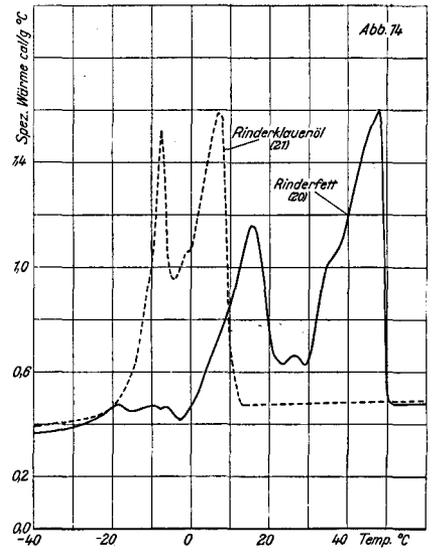
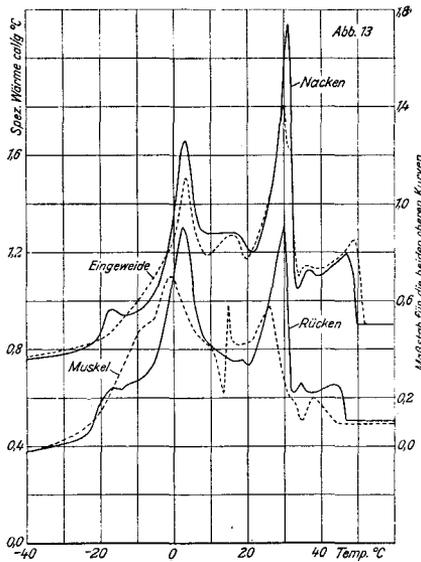
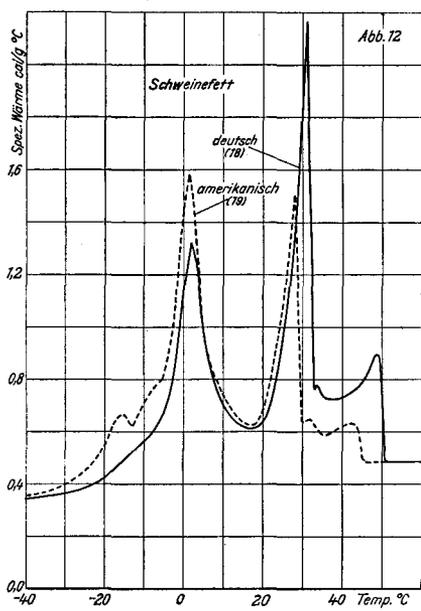
Geschmolzener Anteil und mittlere Schmelzwärme, berechnet aus der Temperaturabhängigkeit der Enthalpie nach Tab. 2

Fett Nr.	Fettart	Temperaturen (in °C), bei denen der geschmolzene Gewichtsanteil folgende Werte erreicht:											Mittlere Schmelzwärme kcal/kg
		2%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	98%	
1	Leinöl	-34.0	-23.0	-18.5	-17.0	-16.0	-15.5	-14.5	-13.5	-11.5	- 8.5	- 2.5	18.2
2	Mohnöl	-31.0	-25.0	-20.0	-19.0	-18.5	-17.5	-16.5	-15.0	-12.5	- 8.5	- 1.5	18.5
3	Sonnenblumenöl	-29.0	-18.0	-16.5	-15.5	-15.0	-14.5	-14.0	-13.0	-12.0	-10.0	- 5.0	19.0
4	Sojaöl	-29.0	-20.0	-15.0	-14.0	-13.5	-13.0	-12.0	-11.5	- 9.0	- 5.5	+ 2.0	17.9
5	Rüböl	- 9.0	- 4.5	- 2.5	- 1.0	0.0	+ 1.0	+ 1.5	+ 2.0	+ 2.5	+ 3.0	+ 4.0	19.8
6	Sesamöl	-25.5	-22.5	-20.5	-19.5	-18.0	-15.5	-12.5	-10.0	- 7.5	- 4.0	+ 3.5	16.3
7	Baumwollsaatöl	-32.0	-28.5	-26.5	-23.0	-15.0	-11.0	- 9.0	- 6.0	- 2.0	+ 3.5	+11.0	16.8
8	Erdnußöl	-27.5	-19.5	-17.0	-15.5	-14.5	-12.5	-10.0	- 7.5	- 5.5	- 3.0	+ 7.5	19.0
9	Biskin	-21.5	-14.0	- 4.5	+ 9.0	+15.0	+18.5	+21.5	+24.0	+26.0	+28.5	+31.0	25.2
10	Olivenöl	-16.0	-11.0	- 9.5	- 8.0	- 7.0	- 5.5	- 4.0	- 2.0	+ 2.0	+ 6.0	+ 8.5	20.3
11	Kakaobutter	- 6.5	+ 8.0	+21.0	+25.5	+27.5	+29.0	+30.0	+30.5	+31.5	+32.5	+33.5	35.0
12	Palmöl (roh)	-20.0	- 6.0	+ 3.0	+ 7.5	+10.5	+12.0	+14.0	+16.5	+20.5	+31.5	+41.0	25.8
13	Palmöl (gehärtet)	-20.0	0.0	+ 8.5	+14.5	+20.0	+27.5	+34.0	+37.5	+40.0	+42.5	+44.0	31.8
14	Palmkernöl	-18.0	- 6.5	+ 2.0	+ 8.5	+14.0	+18.5	+21.0	+23.0	+24.5	+26.0	+27.5	32.0
15	Kokosöl	-10.5	- 1.0	+ 5.5	+10.0	+13.0	+16.0	+18.5	+20.5	+22.0	+23.0	+24.5	30.6
16	Butterfett * (Sommer)	-23.0	-12.0	- 4.0	+ 2.0	+ 7.0	+10.5	+13.0	+16.0	+19.0	+28.0	+35.0	24.5
17	Butterfett * (Winter)	-18.0	- 7.0	- 0.5	+ 5.0	+ 9.5	+14.0	+18.0	+21.0	+24.0	+31.0	+35.5	26.3
18	Schweinefett (deutsch)	-20.0	- 7.5	- 1.0	+ 2.5	+ 7.0	+17.5	+26.5	+29.5	+32.0	+40.0	+48.5	29.2
19	Schweinefett (amerik.)	-26.0	-16.0	- 8.0	- 2.5	0.0	+ 2.5	+ 6.0	+15.0	+25.0	+28.5	+40.0	26.5
20	Rinderfett	-17.5	+ 5.0	+11.5	+15.5	+19.5	+31.0	+37.0	+41.0	+44.0	+46.5	+48.5	27.3
21	Rinderklauenöl	-21.0	-12.5	- 9.0	- 7.0	- 4.5	- 1.0	+ 2.0	+ 4.0	+ 6.0	+ 8.0	+ 9.5	19.0
22	Walöl (roh)	-31.0	-27.0	-22.5	-19.0	-15.5	-12.5	- 8.5	+ 1.5	+ 9.5	+17.0	+25.0	15.2
23	Walöl (gehärtet)	-22.0	- 8.0	+ 4.0	+14.0	+22.0	+25.5	+28.0	+30.0	+32.0	+34.5	+39.0	27.0
24	Heringsöl	-41.5	-30.5	-22.5	-16.5	-11.5	- 7.0	- 2.5	+ 2.0	+ 6.5	+13.0	+21.0	12.3
25	Margarine * (Tafel-)	-25.0	-12.5	- 4.0	+ 2.0	+ 7.0	+11.5	+17.0	+22.0	+29.0	+35.0	+39.0	25.8
26	Margarine * (Markenw.)	-21.0	-11.5	- 5.0	+ 1.0	+ 5.5	+10.0	+14.0	+17.5	+23.0	+29.0	+35.0	26.4

\* Mittelwerte, berechnet aus Messungen an verschiedenen Proben

Abb. 3—17. Temperatur-Abhängigkeit der spezifischen Wärme verschiedener Fette





- Abb. 3. Rohes Leinöl (Nr. 1) und gebleichtes Mohnöl (Nr. 2)
- Abb. 4. Rohes Sonnenblumenöl (Nr. 3), raffiniertes Sojaöl (Nr. 4) und raffiniertes Rüböl (Nr. 5)
- Abb. 5. Sesamöl (Nr. 6) und raffiniertes Baumwollsaatöl (Nr. 7)
- Abb. 6. Rohes Erdnußöl (Nr. 8) und Biskin (gehärtetes Erdnußweichfett [Nr. 9])
- Abb. 7. Italienisches Olivenöl (Nr. 10) und Kakaobutter (Nr. 11)
- Abb. 8. Rohes und gehärtetes Palmöl (Nr. 12 bzw. 13)
- Abb. 9. Palmkernöl (Nr. 14) und Kokosöl (Nr. 15)
- Abb. 10. 3 Proben Sommer-Butterfett verschiedener Herkunft (Nr. 16)
- Abb. 11. 3 Proben Winter-Butterfett verschiedener Herkunft (Nr. 17)
- Abb. 12. Deutsches und amerikanisches Schweinefett (Nr. 18 bzw. 19)
- Abb. 13. 4 Proben Schweinefett vom gleichen Tier aus verschiedenen Körperteilen: Nackenspeck, Rückenspeck, Eingeweidefett und Fett aus magerem Muskelgewebe. (Für die beiden oberen Kurven gilt der rechts angegebene Ordinatenmaßstab.)
- Abb. 14. Rinderfett (Nr. 20) und raffiniertes Rinderklauenöl (Nr. 21)
- Abb. 15. Rohes und gehärtetes Walöl (Nr. 22 bzw. 23) und Heringsöl (Nr. 24)
- Abb. 16. 2 Proben Tafelmargarine verschiedener Herkunft (Nr. 25)
- Abb. 17. 3 Sorten Marken-Margarine (Nr. 26)

deutet werden und beweist die Empfindlichkeit der kalorimetrischen Methode. Auch Rüböl (Abb. 4, Nr. 5) zeigt eine einzelne Spitze, die jedoch bei wesentlich höheren Temperaturen liegt und nach rechts sprunghaft abfällt, d. h. die obere Grenze des Schmelzbereichs ist hier scharf definiert.

Die Kurven für Sesam-, Erdnuß- und Olivenöl (Abb. 5, 6 und 7) besitzen jeweils ein stark ausgeprägtes Maximum bei einer tieferen und ein schwächer ausgebildetes bei einer um etwa 10 bzw. 15° höheren Temperatur, während bei Baumwollsaatöl (Abb. 5) vier Spitzen zu erkennen sind. Kakao-butter (Abb. 7), Kokos- und Palmkernöl (Abb. 9) zeigen, ähnlich wie Rüböl, nur eine stark ausgeprägte Spitze, die nach rechts sprunghaft auf den Wert des flüssigen Zustandes abfällt. Demgegenüber treten bei den Kurven von Erdnußöl (Abb. 6) und Palmöl (Abb. 8) rechts von dem Hauptschmelzbereich noch schwache Nebenmaxima auf, wodurch der „Klarschmelzpunkt“ nach hohen Temperaturen hin verschoben wird. Bei der Härtung von Erdnußöl (Abb. 6) sowie von Palmöl (Abb. 8) verlagert sich das Hauptschmelzgebiet um rund 30° nach rechts, wobei jedoch das ursprüngliche Maximum in beiden Fällen als Ausläufer links erkennbar bleibt.

Von Butterfett wurden je drei Proben verschiedener Herkunft (aus dem süddeutschen Raum) im Sommer und im Winter untersucht (Abb. 10 bzw. 11), um festzustellen, ob die verschiedenen Fütterungsbedingungen systematische Unterschiede in den Kurven hervorrufen, die den Bereich der

biologischen Streuung übersteigen. Die Abbildungen lassen erkennen, daß dies tatsächlich der Fall ist. Für die Winterproben ist eine relativ schmale Spitze bei 20 bis 22°C mit kleinen Nebenmaxima bei tieferen Temperaturen charakteristisch, während bei den Sommerfetten ein breites Hauptschmelzgebiet zwischen etwa 10 und 20°C auftritt, das nach links ziemlich gleichmäßig abfällt. Die Einsenkung bei 25°C und das Maximum bei etwa 33°C treten jedoch in allen Fällen auf. In Tab. 2 wurden unter Nr. 16 und 17 die Mittelwerte der Enthalpie für die jeweils drei Sommer- bzw. Winterproben angegeben, die weiterhin auch zur Berechnung des geschmolzenen Anteils (Tab. 3) dienen.

Für Schweinefett (Abb. 12) sind zwei ausgeprägte Spitzen bei etwa 3° und 30°C charakteristisch, an die sich nach rechts noch ein Ausläufer anschließt, so daß der Klarschmelzpunkt für deutsches Fett bei etwa 50°C liegt. Für amerikanisches Fett sind sowohl die zweite Spitze als auch der Endschmelzpunkt um einige Grad nach links verschoben. Da hierfür außerdem die linke Spitze höher und breiter ist als die rechte, ergeben sich für die beiden Proben beträchtliche Unterschiede im Verlauf der Enthalpie (Tab. 2, Nr. 18 und 19) und dem daraus berechneten geschmolzenen Anteil (Tab. 3).

Zur Beantwortung der für die Physiologie interessanten Frage, ob und wieweit sich die in verschiedenen Körperteilen enthaltenen Fette unterscheiden, wurden auch vier charakteristische Proben des gleichen Schweines mittels Chloroform extrahiert und untersucht. Abb. 13 zeigt, daß die Kurven für die Speicherfette insbesondere hinsichtlich der Lage der Hauptspitzen nahezu übereinstimmen. Bemerkenswert ist vielleicht, daß der Endschmelzpunkt für Rückenfett, ähnlich wie bei dem amerikanischen Fett (Abb. 12), bei tieferen Temperaturen liegt als bei Nacken- bzw. Eingeweidefett. Bei letzteren zeigt sich ferner zwischen den Hauptspitzen (bei etwa 15°C) ein neues Maximum, welches bei den Fetten der Abb. 12 völlig fehlt. Ein deutlich verschiedenes Bild bietet dagegen die Kurve für das aus magerem, sehr bindegewebsarmem Muskelfleisch extrahierte Fett, was nicht überrascht, wenn man berücksichtigt, daß dieses eine ganz andere physiologische Bedeutung hat als das Speicherfett.

Eine ähnliche Kurve wie die der Speicherfette des Schweines wurde auch für Rinderfett (Abb. 14) gefunden. Dabei liegen die beiden Hauptmaxima allerdings bei wesentlich höheren Temperaturen und die für Schweinefett charakteristischen Nebenmaxima rechts fehlen. Die Kurven für rohes Walöl und Heringsöl (Abb. 15) zeigen ein sehr breites Schmelzgebiet ohne ausgeprägte Spitzen.

Um einigermaßen zuverlässige Mittelwerte für die Enthalpie von Margarine zu gewinnen, wurden zwei Sorten Tafelmargarine und drei Sorten Markenware untersucht und deren Ergebnisse, wie für Butterfett, jeweils gemittelt (Tab. 2 und 3, Nr. 25 bzw. 26). Abb. 16 und 17 zeigen, daß zwischen den einzelnen Sorten, wie zu erwarten war, nicht unbedeutende Unterschiede auftreten können, weshalb man die Genauigkeit der in den Tabellen angegebenen Mittelwerte bei der Anwendung auf einen speziellen Fall nicht überschätzen sollte. Bemerkenswert ist vielleicht noch die überraschend weitgehende Übereinstimmung der Kurve für „Cleverstolz“-Margarine (Abb. 17) mit den an Sommerbutter (Abb. 10) erhaltenen Ergebnissen.

### Theoretische Überlegungen

Die Kompliziertheit der von uns untersuchten natürlichen Fette macht eine theoretische Deutung der gefundenen Kurven einstweilen unmöglich. Immerhin schien es nicht uninteressant zu sein, wenigstens in einigen ganz einfachen Fällen ungefähr den Temperatur-Verlauf der spezifischen Wärme zu kennen, den man für ideale binäre Mischungen auf Grund der thermodynamischen Zusammenhänge zu erwarten hat.

Es wird vorausgesetzt, daß die beiden zu mischenden Stoffe dasselbe Molekulargewicht besitzen, so daß der Molprozentgehalt gleich dem Gewichtsprozentgehalt ist.

Die Schmelzwärme wird ebenfalls übereinstimmend zu 16 000 cal je Mol angenommen, was etwa den bei Fetten auftretenden Werten entspricht. Die Schmelztemperaturen der reinen Stoffe sollen bei 0 bzw. 30°C liegen. Unter diesen Voraussetzungen erhält man für ideale Gemische die in Abb. 18 und 19 dargestellten Schmelzdiagramme für die beiden Grenzfälle völliger Unmischbarkeit bzw. lückenloser Mischbarkeit im festen Zustand<sup>5</sup>. Im ersten Fall ergibt sich ein Eutektikum bei etwa -0.5°C und 5% Gehalt an dem bei 30°C schmelzenden Stoff.

Mit Hilfe dieser Diagramme läßt sich für eine beliebige Ausgangsmischung durch Anwendung des „Hebelgesetzes für Phasenmengen“ der geschmolzene Gewichtsanteil in Abhängigkeit von der Temperatur ermitteln,

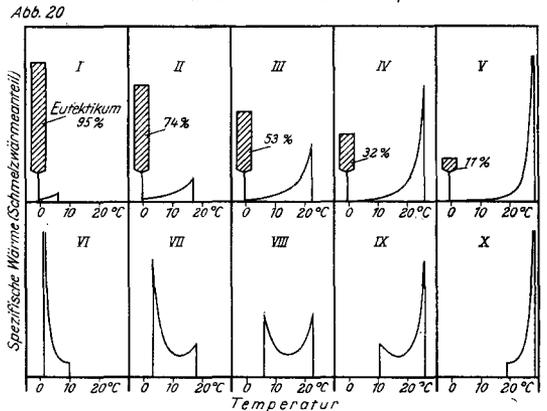
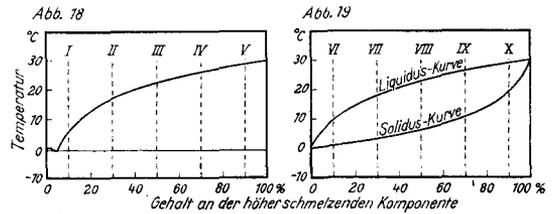


Abb. 18 u. 19. Berechnetes Schmelzdiagramm ohne (Abb. 18) und mit Mischkristall-Bildung (Abb. 19)

Abb. 20. Berechneter Temperatur-Verlauf der spezifischen Wärme für die in Abb. 18 und 19 gekennzeichneten Gemische

der durch Multiplikation mit der Schmelzwärme unmittelbar auch die Schmelzenthalpie liefert. Diese Größe wurde für die in Abb. 18 und 19 angedeuteten Gemische von 10, 30, 50, 70 und 90% für alle ganzzahligen Werte der Temperatur im Schmelzbereich zahlenmäßig berechnet. Die Differenz dieser Werte für zwei aufeinanderfolgende Temperaturen liefert schließlich die Schmelzenthalpie je 1° Temperaturanstieg, also den gesuchten, durch den Schmelzprozeß bedingten Anteil an der spezifischen Wärme. Dieser wurde in den zehn Diagrammen der Abb. 20 jeweils in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Diese Kurven sind also (abgesehen von der noch hinzutretenden, weitgehend konstanten, nicht durch den Schmelzvorgang hervorgerufenen spezifischen Wärme der festen bzw. flüssigen Mischung) mit unseren Meßergebnissen (Abb. 3 bis 17) vergleichbar.

Bei den zu Abb. 18 gehörigen Gemischen I bis V erstarrt während der Abkühlung ein je nach der Ausgangskonzentration der Schmelze mehr oder weniger großer Anteil der Mischung bei der konstanten eutekti-

<sup>5</sup> Die thermodynamischen Formeln zur Berechnung dieser Diagramme findet man beispielsweise bei G. Kortüm, Einführung in die chemische Thermodynamik, Göttingen 1949.

schen Temperatur von etwa  $-0.5^{\circ}\text{C}$ , weshalb für die spezifische Wärme an dieser Stelle kein endlicher Wert angegeben werden kann. Da der Inhalt der Fläche zwischen der Kurve für die spezifische Wärme und der Temperaturachse gleich der Schmelzwärme ist, wurde auch der bei der eutektischen Temperatur frei werdende Schmelzwärmeanteil zur Veranschaulichung in Abb. 20 als (schraffierte) Fläche dargestellt und zahlenmäßig angegeben. Im Falle der Mischkristallbildung bleibt die spezifische Wärme stets endlich. Überraschenderweise erhält man dabei für mittlere Konzentrationen ein deutliches Minimum (Abb. 20, Mischung VII, VIII und IX).

Typisch für alle diese berechneten Kurven ist die sprunghafte Änderung der spezifischen Wärme an den Grenzen des Schmelzgebiets. Demgegenüber zeigen die gemessenen Kurven nur in Einzelfällen nach der Seite der hohen Temperaturen hin eine solche Unstetigkeit. Dies ist jedoch keineswegs überraschend, da ein derartig scharfer Abfall durch den Einfluß der zahlreichen, in kleineren Mengen vorhandenen Mischungskomponenten mehr oder weniger stark verwischt werden muß. Damit dürfte auch zu erklären sein, daß ein ausgesprochener Haltepunkt, wie er beim Schmelzen eines eutektischen Gemisches auftreten sollte, in keinem Falle beobachtet wurde. So unterscheidet sich beispielsweise die gemessene Kurve für Kokosöl (Abb. 9) von den Rechenbeispielen V bzw. X in Abb. 20 im wesentlichen nur durch das Fehlen einer solchen Unstetigkeit an der linken Grenze des Schmelzbereichs.

Man erkennt jedenfalls an diesen Beispielen, wie mannigfaltig die Kurven schon bei derart einfachen

binären Gemischen sein können und wie viele Erfahrungen noch gesammelt werden müssen, ehe man in komplizierteren Fällen aus solchen Messungen einigermaßen zuverlässige Rückschlüsse auf die Zusammensetzung ziehen können. Naheliegend erscheinende Folgerungen, etwa in der Richtung, daß man aus dem Auftreten einer Spitze bei einer bestimmten Temperatur auf das Vorhandensein einer bestimmten Verbindung schließen, können völlig falsch sein, da die Lage der Spitzen in jedem Fall vom Mischungsverhältnis abhängt. Ebenso wenig darf man aus dem Auftreten eines einzigen Haltepunktes bei der Erwärmung (oder aus dem Vorhandensein nur einer sehr ausgeprägten Spitze in der Temperaturkurve der spezifischen Wärme) eindeutig auf einen nahezu einheitlichen Stoff schließen, da auch ein eutektisches Gemisch aus mehreren Komponenten vorliegen könnte.

In Anbetracht dieser Schwierigkeiten sehen wir eine detailliertere Diskussion unserer Kurven im Zusammenhang mit den bei einzelnen Fetten bereits vorliegenden Ergebnissen<sup>6</sup> für die Glycerid-Zusammensetzung als verfrüht an. Wir sind jedoch davon überzeugt, daß sich die adiabatische Methode, die man vielleicht als quantitative thermische Analyse bezeichnen könnte, in Zukunft als eine wertvolle Ergänzung anderer Verfahren zur Fettanalyse erweisen wird.

<sup>6</sup> Vgl. z. B. T. P. Hilditch, *The Chemical Constitution of Natural Fats*, 2. Aufl., Verlag Chapman & Hall Ltd., London 1949.