

DIE KOLLOIDCHEMISCHEN UNTERSUCHUNGEN DER SYSTEME VON DREI FLÜSSIGEN KOMPONENTEN.

I. ÜBER DAS KOLLOIDVERHALTEN KRITISCHER GEMISCHE VON DREI FLÜSSIGKEITEN.

Von Naoyasu SATA und Osamu KIMURA.

Eingegangen am 28. Mai, 1935. Ausgegeben am 28. September, 1935.

Einleitung.

Wenn eine Substanz von der molekularen Dimension zur makroskopischen Dimension übergeht, ist es ganz klar, dass sie inzwischen von der Kontinuitätsvorstellung aus die "Kolloid-Dimension" durchlaufen wird. Das dürfte auch das Grundprinzip der bekannten von Weimarn'schen Theorie "Allgemeinheit des Kolloidzustandes"⁽¹⁾ sein.

Der einfachste Fall trat schon ein beim kritischen Punkt der Phasengrenze einer reinen Substanz, wie schon von vielen Autoren⁽²⁾ bemerkt wurde. Neulich hat Wo. Ostwald⁽³⁾ ein recht schönes, zusammenfassendes Übersichtsbild über dieses Thema vom Standpunkt der Kolloidchemie ausgegeben. Aber solches kolloides System ist jedenfalls ein metastabiles System, das man nicht lange stabil halten kann. Ganz ähnlich kann man auch die kritischen Gemische zweier Flüssigkeiten betrachten. Wo. Ostwald⁽⁴⁾ hat auch solche Fälle untersucht um seine Theorie von der Strukturviscosität zu beweisen. Weiter wissen wir von solchen Fällen wie die kritischen Flüssigkeitsgemische, wo das System drei flüssige Komponente enthält, von denen zwei Flüssigkeiten gegeneinander nicht oder begrenzt mischbar sind und wo die dritte mit jeder anderen unbegrenzt mischbar ist. Wenn man hier annimmt, dass einer von den Komponenten keine Flüssigkeit sondern eine feste Substanz wäre, dann entspricht dieser Fall der Herstellungsmethode kolloider Lösungen durch Wechseln des Lösungsmittels, die von P. P. von Weimarn und N. von Weimarn⁽⁵⁾ entwickelt worden ist. Bei der Phasenregel-Unter-

(1) P. P. von Weimarn, „Die Allgemeinheit des Kolloidzustandes“, Dresden und Leipzig, 1925; *Kolloid-Z.*, **53** (1930), 246.

(2) W. H. Keesom, *Ann. Phys.*, (4), **35** (1911), 591. Wo. Ostwald, *Ann. Phys.*, (4), **36** (1911), 848. I. Traube, *Ann. Phys.*, (4), **8** (1902), 267; *Kolloid-Z.*, **70** (1935), 302. P. Hein, *Z. physik. Chem.*, **86** (1914), 385.

(3) Wo. Ostwald, *Kolloid-Z.*, **64** (1933), 50.

(4) Wo. Ostwald und Malss, *Kolloid-Z.*, **63** (1933), 61.

(5) N. von Weimarn, *Kolloid-Z.*, **54** (1931), 296.

suchung vom System Benzol-Wasser-Alkohol hat Bancroft⁽⁶⁾ schon darauf hingewiesen, dass das System beim kritischen Punkt ein typisch kolloides Aussehen, d. h. opaleszierende bläulichweisse Trübung zeigt. V. Rothmund⁽⁷⁾ und J. Friedländer⁽⁸⁾ haben auch einige solche Fälle studiert und die Viscositätsmessungen u.s.w. ausgeführt. Neulich hat M. Pestemer⁽⁹⁾ die Viscosität vom System Benzol-Wasser-Alkohol gemessen. Diese Messung ist aber unter Rührung von 800 Umdrehungen per Minute ausgeführt, und auf das kolloide Verhalten des Systems ist nicht besonders geachtet worden.

Folgende Untersuchung wurde ausgeführt um solche Systeme von drei flüssigen Komponenten zu systematisieren vom Standpunkt der Kolloidchemie aus und um weitere kolloidchemische Eigenschaften solcher emulsoiden Suspension zu studieren.

Experimenteller Teil.

Das Verhalten der oben erwähnten Systeme von drei Komponenten, nämlich, dass die eine Flüssigkeit mit der zweiten begrenzt oder fast unmischbar ist und das die dritte mit anderen in allen Verhältnissen mischbar ist, können wir allgemein nach der Phasenregel schematisch wie Abb. 1 zeigt, ausdrücken. A und B bedeuten zwei nicht oder begrenzt mischbare Flüssigkeiten und C ist eine mit A und B in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeit. Die kritische kolloid-disperse Phase trat nahe der Grenzkurve ein, wenn man zu einem beliebigen Gemisch vorsichtig den dritten Komponenten einführte. Für den idealen Fall,

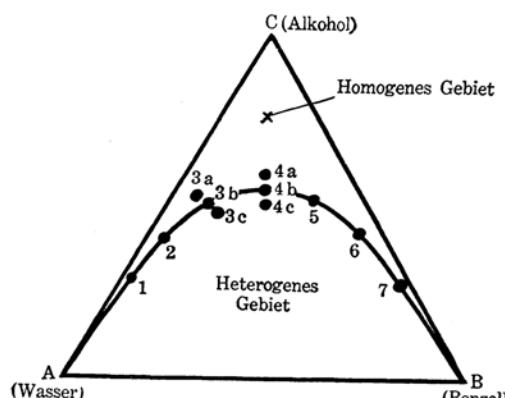


Abb. 1.

wo das System ziemlich stabil im Kolloid-Gebiet bleiben würde, verläuft die Änderung folgendermassen.

Das anfangs ganz klare homogene System wird erst schwach bläulich, danach opaleszierend bläulich und dann bläulichweiss trübe.

-
- (6) Bancroft, *Phys. Rev.*, **3** (1895), 21.
 - (7) V. Rothmund, *Z. physik. Chem.*, **63** (1908), 54.
 - (8) J. Friedländer, *Z. physik. Chem.*, **38** (1901), 435.
 - (9) M. Pestemer, *Kolloid-Z.*, **65** (1933), 25.

Die Trübung wird mehr und mehr beim Zusatz dritter Komponente und endlich scheiden Flüssigkeitstropfen aus, und das System trennt sich in zwei ganz klare Flüssigkeitsschichten.

Wenn man umgekehrt beginnt mit einem zweiflüssigen heterogenen System, das sich anfangs leicht wieder in zwei klare Flüssigkeiten trennt, dann wird es zuerst eine schwer wieder trennbare Milch, dann verschwindet nach und nach diese weisse Trübung und dabei erhält dieses System einen bläulich opaleszierenden Ton, der endlich auch verschwindet, sodass eine ganz klare homogene Flüssigkeit bleibt.

Vorversuche. Wir haben zuerst das Vorhandensein solches kolloid-dispersen Gebietes bei verschiedenen Systemen (gekennzeichnet durch bläuliche Opaleszenz bzw. Tyndall-Kegel) in Thermostaten von 30°C. untersucht. Als eine von den unmischbaren Flüssigkeiten haben wir Wasser benutzt, dann wird der zweite Komponente zu Benzol, seine Derivate und andere unpolare Flüssigkeiten fixiert. Als dritter Komponente soll demgemäß Alkohol bzw. Aceton ausgewählt werden.

Die zusammenfassenden Resultate unserer Versuche sind in Tabelle 1 ersichtlich.

Tabelle 1.

Komponent B \ Komponent C	Methyl-alkohol	Äthyl-alkohol	n-Propyl-alkohol	i-Propyl-alkohol	Aceton
Benzol	+++	+++	+	+	-
Toluol	++	++	++	+	-
Äthylbenzol	++	++	+	+	-
Chlorbenzol	+	+	?	+	-
Nitrobenzol	+	+	?	+	-
Anilin	+	+	?	+	-
<i>o</i> -Xylol	+	+	+	+	-
<i>m</i> -Xylol	+	+	+	+	-
<i>p</i> -Xylol	+	+	+	+	-
Cyclohexan	+	+	?	+	-
<i>n</i> -Pantan	-	-	-	-	-
<i>n</i> -Hexan	-	-	-	-	-
Tetrachlorkohlenstoff	++	++	+	+	-
Chloroform	++	++	+	+	-
Schwefelkohlenstoff	++	++	+	+	-
Chloräthylen	+	+	?	+	-
Äthyläther	-	-	-	-	-

Durchschnittlich haben wir solche Systeme in drei Gruppen klassifiziert, nämlich

(a) bläulich opaleszierendes kolloides Gebiet, das ziemlich lang stabil ist in bezug auf Änderung (Zusatz) eines dritten Komponenten, in der Tabelle mit ++ bzw. +++ bezeichnet;

(b) bläulich opaleszierendes Gebiet, das aber sehr unstabil ist und bei dem die Opaleszenz gleich wieder verschwindet gegen winzigste Änderung dritter Komponente (0.02 c.c.) In der Tabelle mit + ausgedrückt;

(c) bläulich opaleszierendes Gebiet konnten wir in der Genauigkeitsgrenze unserer Versuche (0.02 c.c.) nicht erhalten. In der Tabelle mit - bezeichnet.

Aus der Tabelle merkt man gleich, dass als Komponent B das Benzol und seine Alkyl-Derivate, wie z. B. Toluol und Äthylbenzol und auch unpolare Flüssigkeiten, wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Chloroform gegen Methyl- bzw. Äthylalkohol als Komponent C, das beste Resultat zeigt. Chlor-, Nitro- oder Amino-Derivate des Benzols geben nicht mehr so ausgezeichnete Resultate. Merkwürdigweise geben Pentan und Hexan negative Resultate, obwohl sie unpolare sind, wohingegen die anderen unpolaren Flüssigkeiten, wie Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform u.s.w. positive Resultate geben. Hier könnte man vermuten, dass diese Erscheinung mit der chemischen Struktur zusammenhängt, wenn man beachtet, dass Pentan und Hexan Ketten-Struktur besitzen und die anderen oben genannten unpolaren Flüssigkeiten ringförmige oder symmetrische Struktur aufweisen. Hier zeigt das Aceton wieder eine Anomalie, wie von einem von uns an anderer Stelle⁽¹⁰⁾ oft bemerkt worden ist. Bei Äther bleiben uns auch als Ausnahme die negativen Resultate, deren Ursache wir auch einmal studieren möchten.

System: Benzol-Wasser-Äthylalkohol. Durch oben ausgeführte qualitative Versuche ist es uns jetzt bekannt, dass die Systeme Benzol-Wasser und Äthyl- bzw. Methylalkohol grössten Bereich stabiler kolloider Systeme besitzt. Die quantitative Untersuchung des Systems wurde zunächst ausgeführt.

Der gebrauchte Alkohol wurde folgendermassen gereinigt: Verkäuflicher reinster 95%iger Alkohol wird erst mit Kaliumpermanganat behandelt und mit CaO für einen Tag mit Rückflusskühler gekocht und dann destilliert. Der erhaltene Alkohol hat das spezifische Gewicht

(10) N. Sata und K. Kurano, *Kolloid-Z.*, **65** (1933), 283. N. Sata und S. Watanabe, *Kolloid-Z.*, **70** (1935), 159.

0.7865 bei 25°C., also 99.53% Reinheit. Das Benzol, und zwar das Merck'sche Präparat "rein kristallisierbar" wurde über Na-Metall destilliert. Das Wasser ist ein zweimal destilliertes Leitfähigkeitswasser nach Bourdillon.⁽¹¹⁾

Das Dreieckdiagramm des Systems Benzol-Wasser-Äthylalkohol ist schon sehr oft vom Standpunkt des Phasenregels⁽¹²⁾ aus studiert, wie auf Abb. 1 schematisch wiedergegeben ist.

Um das Verhalten bei kritischen Punkten zu studieren, haben wir folgende Versuche angestellt. Denken wir an die verschiedenen Punkte 1-7 auf der kritischen Grenzkurve. Um jeden dieser Punkte haben wir noch einige Punkte 1a, 1b, 1c u.s.w. durch kleine Veränderung (0.02 c.c.) eines Komponenten hergestellt, die in die Probiergläschchen 15 mm. Durchmesser und 200 mm. Länge eingeschmolzen sind. Diese Proben wurden dann in Thermostat von 30°C. getaucht und beobachtet. Nach einiger Zeit teilten sich einige Proben in zweiflüssige Systeme. Aber bei einigen bleibt das bläulich bis schwach weissgetrübte bläulich opa-

Tabelle 2.

	C ₂ H ₅ OH (c.c.)	%	C ₆ H ₆ (c.c.)	%	H ₂ O (c.c.)	%	Zustand
1 a	2.00	—	10.00	—	0.12	—	homogen
1 b	2.00	—	10.00	—	0.16	—	homogen
1 b'	2.00	16.58	10.00	82.11	0.18	1.31	weisslich trübe
1 c	2.00	—	10.00	—	0.20	—	weisslich trübe
1 d	2.00	—	10.00	—	0.24	—	weisslich trübe
1 e	2.00	—	10.00	—	0.30	—	weisslich trübe

Tabelle 3.

2 a	5.00	—	10.00	—	0.66	—	homogen
2 a'	5.00	31.85	10.00	63.69	0.68	4.46	bläul. opaleszierend
2 b	5.00	—	10.00	—	0.70	—	bläul. opaleszierend
2 c	5.00	—	10.00	—	0.74	—	bläul. opaleszierend
2 d	5.00	—	10.00	—	0.78	—	bläul. opaleszierend
2 e	5.00	—	10.00	—	0.82	—	bläul. opaleszierend
2 e'	5.00	31.57	10.00	63.13	0.84	5.30	weisslich trübe
2 f	5.00	—	10.00	—	0.86	—	weisslich trübe
2 g	5.00	—	10.00	—	0.90	—	weisslich trübe

(11) R. Bourdillon, *J. Chem. Soc.*, **103** (1913), 791.

(12) Bancroft, *loc. cit.* Lincoln, *J. Phys. Chem.*, **4** (1900), 161. Barbandy, *Rec. trav. chim.*, **45** (1918), 207. Holmes, *J. Chem. Soc.*, **113** (1918), 263. Beglin, *J. Ind. Eng. Chem.*, **16** (1924), 380.

Tabelle 4.

	C ₂ H ₅ OH (c.c.)	%	C ₆ H ₆ (c.c.)	%	H ₂ O (c.c.)	%	Zustand
3 a	5.00	—	5.00	—	1.06	—	homogen
3 a'	5.00	45.13	5.00	45.13	1.08	9.74	bläul. opaleszierend
3 b	5.00	—	5.00	—	1.10	—	bläul. opaleszierend
3 c	5.00	—	5.00	—	1.14	—	bläul. opaleszierend
3 d	5.00	—	5.00	—	1.18	—	bläul. opaleszierend
3 e	5.00	—	5.00	—	1.20	—	bläul. opaleszierend
3 e'	5.00	44.60	5.00	44.61	1.21	10.79	weisslich trübe
3 f	5.00	—	5.00	—	1.22	—	weisslich trübe
3 g	5.00	—	5.00	—	1.24	—	weisslich trübe

Tabelle 5.

4 a	10.00	—	5.00	—	3.44	—	homogen
4 b	10.00	—	5.00	—	3.48	—	homogen
4 c	10.00	—	5.00	—	3.52	—	homogen
4 c'	10.00	53.94	5.00	6.97	3.54	19.09	weisslich trübe
4 d	10.00	—	5.00	—	3.56	—	weisslich trübe
4 e	10.00	—	5.00	—	3.60	—	weisslich trübe

Tabelle 6.

5 a	10.00	—	2.00	—	5.50	—	homogen
5 b	10.00	—	2.00	—	5.60	—	homogen
5 c	10.00	—	2.00	—	5.70	—	homogen
5 c'	10.00	56.34	2.00	11.26	5.75	32.40	weisslich trübe
5 d	10.00	—	2.00	—	5.80	—	weisslich trübe
5 e	10.00	—	2.00	—	5.90	—	weisslich trübe

Tabelle 7.

6 a	5.00	—	0.20	—	5.00	—	homogen
6 b	5.00	—	0.25	—	5.00	—	homogen
6 c	5.00	—	0.30	—	5.00	—	homogen
6 c'	5.00	48.54	0.33	2.91	5.00	48.55	weisslich trübe
6 d	5.00	—	0.35	—	5.00	—	weisslich trübe
6 e	5.00	—	0.40	—	5.00	—	weisslich trübe

Tabelle 8.

	C ₂ H ₅ OH (c.c.)	%	C ₆ H ₆ (c.c.)	%	H ₂ O (c.c.)	—	Zustand
7 a	5.00	—	0.04	—	10.00	—	homogen
7 b	5.00	—	0.08	—	10.00	—	homogen
7 b'	5.00	33.11	0.10	0.66	10.00	66.23	weisslich trübe
7 c	5.00	—	0.12	—	10.00	—	weisslich trübe
7 d	5.00	—	0.16	—	10.00	—	weisslich trübe

leszierende, typische kolloide Aussehen unverändert stabil. Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 2–8 zusammengestellt.

Wenn man die Punkte, wo bläulich opaleszierende Gemische angegeben sind, auf Dreieckdiagramme überträgt, erhält man eine schmale Insel nahe der Grenzkurve, wie in Abb. 2 ersichtlich ist. Alle beliebigen Punkte der in dieser Insel ausgedrückten Gemische bleiben bläulich opaleszierend kolloidal bei 30°C. Es ist zu beachten, dass sich das kolloidstabile Gebiet an der Alkohol-Benzol-Axe, d. h. an der wasserarmen Gegend des Dreieckdiagramms befindet, und dass in dem benzolarmen Gebiet über der kritischen Kurve keine stabile bläulich opaleszierende Emulsion zu erhalten ist.

Dann haben wir den Temperaturbereich der Stabilität dieser Emulsionen untersucht. Wir tauchen z. B. 3b, 3e, 2b, 2e ins Wasserbad und beobachten während der Änderung der Temperatur die Obergrenze, wo

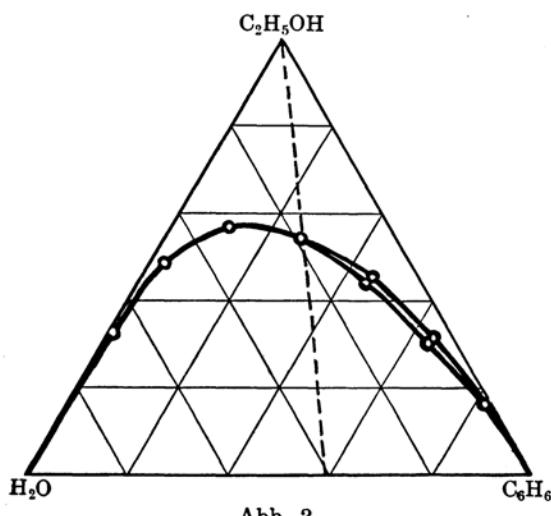


Tabelle 9.

	Obergrenze °C.	Unter- grenze °C.
2 b	22	14
2 e	44	29
3 b	33	20
3 e	42	29

die bläuliche Opaleszenz gerade verschwindet und das System homogen wird, und die Untergrenze, wo das System weisslich trübe wird und sich in zwei Schichten scheidet. Die Ergebnisse sind gegeben in Tabelle 9. Man sieht aus Tabelle 9, dass ein System während des Temperaturbereichs

Tabelle 10.
Initiale Zusammensetzung
= 1.0 c.c. $H_2O + 10.0$ c.c. C_6H_6

Zugefügtes Alkohol (c.c.)	Volum der Unterschicht (c.c.)	Total- Volum (c.c.)
0	1.0	11.0
1.0	1.4	12.0
2.0	1.8	13.0
3.0	2.3	14.0
4.0	3.1	15.0
5.0	4.1	16.0
5.5	4.8	16.5
6.0	17.0	17.0

Tabelle 12.
Initiale Zusammensetzung
= 2.0 c.c. $H_2O + 5.0$ c.c. C_6H_6

Zugefügtes Alkohol (c.c.)	Volum der Unterschicht (c.c.)	Total- Volum (c.c.)
0	2.0	7.0
1.0	2.7	8.0
2.0	3.5	9.0
3.0	4.5	10.0
4.0	5.7	11.0
5.0	7.3	12.0
5.5	8.4	12.5
6.0	9.5	13.0
6.5	11.0	13.5
7.0	13.0	14.0
7.5	14.5	14.5

Tabelle 11.
Initiale Zusammensetzung
= 2.0 c.c. $H_2O + 10.0$ c.c. C_6H_6

0	2.0	12.0
1.0	2.6	13.0
2.0	3.4	14.0
3.0	4.1	15.0
4.0	4.9	16.0
5.0	5.8	17.0
6.0	6.9	18.0
6.5	7.6	18.5
7.0	8.3	19.0
7.5	9.1	19.5
8.0	10.2	20.0
8.5	11.5	20.5
9.0	13.9	21.0
9.5	21.5	21.5

Tabelle 13.
Initiale Zusammensetzung
= 5.0 c.c. $H_2O + 5.0$ c.c. C_6H_6

0	5.0	5.0
1.0	5.8	6.0
2.0	6.8	7.0
3.0	7.7	8.0
4.0	8.6	9.0
5.0	9.6	10.0
6.0	10.7	11.0
7.0	11.9	12.0
8.0	13.3	13.0
9.0	14.7	14.0
10.0	16.3	15.0
11.0	18.1	16.0
12.0	20.2	17.0
13.0	22.3	18.0
14.0	19.0	19.0

Tabelle 14.
Initiale Zusammensetzung
= 4.0 c.c. $H_2O + 2.0$ c.c. C_6H_6

Zugefügter Alkohol (c.c.)	Volum der Unterschicht (c.c.)	Total- Volum (c.c.)
0	4.0	6.0
1.0	4.9	7.0
2.0	5.9	8.0
3.0	7.0	9.0
4.0	8.1	10.0
5.0	9.2	11.0
6.0	10.4	12.0
7.0	11.8	13.0
8.0	13.3	14.0
8.5	14.3	14.5

und 1 cm. Durchmesser) nehmen wir verschiedene Kombinationen von Benzol und Wasser, die sich natürlich in zwei Schichten befinden, Benzol oben und Wasser unten. Fügt man den Alkohol tropfenweise dazu, erfolgt die Änderung des Volumens beider Schichten, bis sich endlich das System homogen mischt. Der Versuch wurde ausgeführt in einem Thermostat von 20°C. Die Ergebnisse sind in Tabellen 10-14 und Abb.

von etwa 10 Grad stabil opaleszierend bleibt, wenn es eine geeignete Zusammensetzung besitzt. Vergleicht man Abb. 2 und Tabelle 9, so kann man auch bemerken, dass der Temperatureinfluss sehr empfindlich ist, besonders hinsichtlich der Änderung von Wassergehalt, und zwar sind wasserarme Gemische bei niedrigerem Temperaturbereich stabiler als wasserreiche Gemische, trotzdem es nur ein sehr kleiner Unterschied an Wasser von 1.5 bis 2.0% ist.

Um das Verhalten zwischen Änderung der Komponente und Phasenzustand klarzumachen, haben wir weiter folgende Versuche angestellt: In die langen Probiergläser mit geschliffenen Stöpseln (30 cm. Länge

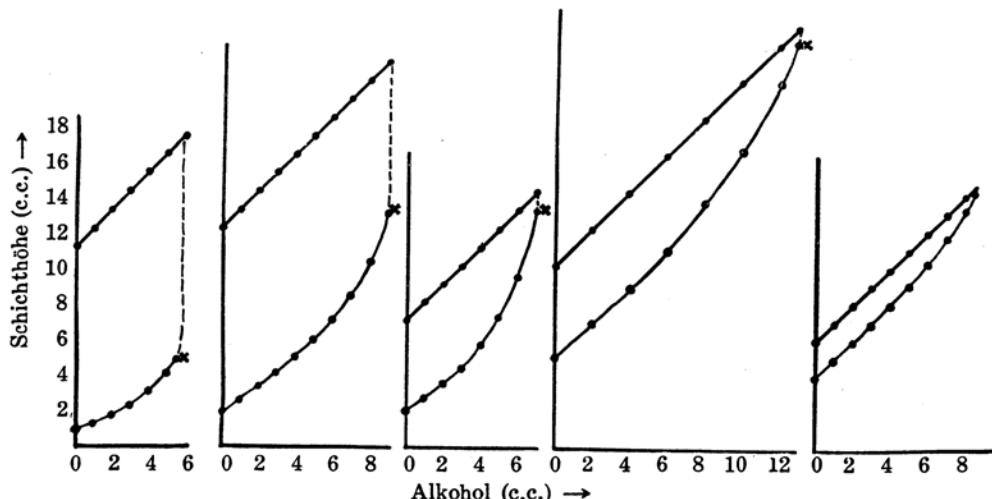


Abb. 3.

Abb. 4.

Abb. 5.

Abb. 6.

Abb. 7.

3-7 zusammengestellt. Bei der mit \times bezeichneten Zusammensetzung findet ein Platzwechsel beider Schichten statt. (In der Abbildungen wurde es der Einfachheit halber so dargestellt, als ob kein Platzwechsel geschehen wäre). Nach dem Platzwechsel steigt das Volumen einer Schicht durch einen kleinen Alkoholzusatz sehr schnell an, und endlich wird das ganze System homogen und entwickelt sich in dieser Nähe zum bläulich opaleszierenden System. Bei dem wasserreichen System steigt die Kurve anfangs steiler an und an der Stelle des Platzwechsels ist die eine Schicht schon sehr klein im Vergleich zu der anderen Schicht (Abb. 5 und 6). Bei dem System, das mehr als 50% Wasser enthält, findet überhaupt kein Platzwechsel statt. Wenn man die auf Abb. 7 bezeichneten Punkte auf das Dreieckdiagramm von Abb. 2 überträgt, so sieht man sofort, dass sie ausserhalb der Emulsions-Insel fallen: Wenn man auf der Abb. 2 die Alkohol-Spitze mit der Insel-Spitze verbindet, dann trifft die Linie ungefähr auf 40% Wasser, und es ist klar, dass bei mehr als 40% Wasser es unmöglich ist, eine stabile Emulsion zu erhalten. Die entsprechenden Punkte von Abb. 7, die bei 60% Wasser angefangen war, fallen natürlich nicht in die Emulsions-Insel hinein.

Erörterung.

Von den oben ausgeführten Experimenten über das Verhalten dieses dreiflüssigen Systems in der Nähe kritischer Punkte möchten wir Folgendes schliessen:

- (1) Die Verteilung von Alkohol zwischen Benzol und Wasser scheint nicht gleich zu sein, und zwar nimmt das Wasser viel stärker Alkohol auf als das Benzol.
- (2) Denn, wenn man Abb. 3-7 vergleicht, so nimmt bei der Wasserschicht das Volumen viel mehr zu als bei der Benzolschicht beim Alkoholzusatz. Und der Platzwechsel beider Schichten bei den kritischen Punkten findet auch deshalb statt, weil das Wasser ($d = 1.000$) den Alkohol ($d = 0.781$) aufnimmt und dadurch die Wasserschicht immer leichter wird, sodass endlich ihr spezifisches Gewicht kleiner als das von Benzol ($d = 0.881$) wird, wodurch ein Platzwechsel beider Schichten stattfindet.
- (3) Inzwischen wird natürlich die Dichte der Benzolschicht durch Alkoholaufnahme abnehmen, aber dieses scheint viel langsamer vor sich zu gehen als die Dichteabnahme der Wasserschicht.
- (4) Nachdem der Platzwechsel geschehen ist, nimmt die Wasserschicht an Volumen plötzlich stark zu durch sehr wenig Alkoholzusatz,

wobei das System bläulich opaleszierendes, kolloides Verhalten zeigt, welches besonders bei Abb. 3 und 4 mit verhältnismässig wasserarmen System deutlich bemerkbar ist. In dieser Gegend scheint das Wasser sein Vermögen an Alkoholaufnahme schon erschöpft zu haben. So kann die Zusammensetzung der Schichten vielleicht bei der Oberschicht alkohol- und benzolreich und bei der Unterschicht alkohol- und wasserreich sein, und das System teilt sich durch die kritische Grenzflächenspannung zwischen Benzol und Wasser in zwei Schichten. Nach einer winzigsten Zunahme von Alkohol scheint das Wasser diese Spannung zu verlieren, und das System wird homogen, d. h. molekular. Inzwischen muss das System die kolloiden Dimensionen durchlaufen, wie Wo. Ostwald⁽¹³⁾ u. a. schon erklärt hat.

(5) Daraus könnte man vermuten, dass das disperse System benzolreich und das Dispersionsmittel ein Gemisch von Alkohol, Benzol und Wasser sein müsste. Die Bedingungen, unter welchen ein kritisches dreiflüssiges Gemisch eine stabile kolloide Emulsion angibt, sind noch zu untersuchen, aber dass sie einigermassen mit der chemischen Struktur der Komponente in wichtiger Beziehung stehen, haben wir schon bei den vorläufigen qualitativen Untersuchungen bemerkt. (Siehe Tabelle 1).

Die weiteren Untersuchungen in dieser Richtung sind bereits im Gang, ebenso wie die kolloidchemischen Untersuchungen, wie z. B. Strukturviscosität, kolloid-optische Eigenschaften u.s.w. genannter Systeme.

Zusammenfassung.

(1) Die kritischen Gemische dreier Flüssigkeiten sind auf ihr kolloides Verhalten hin studiert.

(2) Es wurde gezeigt, dass einige Systeme stabile bläulich opaleszierende, emulsoide Suspension in bestimmtem Bereich der Zusammensetzungen bei ziemlich grossem Temperaturintervall von mehr als 10 Grad angeben.

(3) System Wasser-Benzol und Äthyl- bzw. Methylalkohol hat das beste Resultat ergeben.

(4) Normal Hexan oder Pentan, die Kettenstruktur besitzen, an Stelle von Benzol ergeben negative Resultate. Daraus wurde vermutet, dass diese Erscheinung mit der chemischen Struktur der Komponente in Zusammenhang steht.

(13) Wo. Ostwald, *loc. cit.*

(5) Das negative Resultat mit Aceton statt Alkohol scheint auch diese Vermutung zu bestätigen.

(6) Die Verteilung von Alkohol zwischen Benzol- und Wasserschicht wurde gemessen und bestätigt, dass der grösste Teil des Alkoholzusatzes zur Wasserschicht aufgenommen wurde.

(7) Von den oben ausgeführten Untersuchungen wurde konstatiert, dass dieses bläulich opaleszierende System eine emulsoide Suspension ist, deren Dispersionsmittel alkohol- und wasserreiche Zusammensetzung aufweist und deren disperse Phase benzolreiche Zusammensetzung besitzt.

*Schiomi Institut für Physikalische
und Chemische Forschungen.*
