

Die kolloidchemische Untersuchung der Systeme von drei flüssigen Komponenten. III. Über Emulgierung zwei-flüssiger Systeme mit gleichen spezifischen Gewichte.

(Fortsetzung und Schluss.*)

Von Naoyasu SATA und Haruhiko OKUYAMA.

(Eingegangen am 13. März, 1939.)

(6) **Über den Emulsionstyp und das Volumverhältnis.** Das Verhalten der zwei-flüssigen Systeme gleicher spezifischen Gewichte nach dem Emulgieren, d. h. der Koagulationsverlauf, die Beständigkeit usw. wurden vorher erwähnt. Dahingegen tritt die Erscheinung der Emulgierung viel verwickelter auf, worauf wir weiter eingehend untersucht haben. Hierbei kommt der Emulsionstyp vorerst in Frage; nämlich, wie erwähnt, welche Flüssigkeitsschicht (W- oder NW-) dispergiert in die andere und bildet darin Emulsionströpfchen? Selbstverständlich hängt das Volumverhältnis beider Schichten unmittelbar damit zusammen. Zur Untersuchung dieser Fragestelle, haben wir einige Proben verschiedener

* Fortsetzung aus S. 139 dieses Bandes.

Volumverhältnissen hergestellt, welche in den Probiergläsern gleicher Grösse zugeschmolzen sind. Eine Serie dieser Proben wurde dann durch kräftiges Schütteln emulgiert und beobachtet. Den Emulsionstyp kann man nach einiger Übungen und Erfahrungen, einfach vom Aussehen der Emulsionen, leicht feststellen. Obwohl die W- und NW- Schicht von gleichem spezifischen Gewicht sind, unterscheiden sie sich voneinander in ihrer Brechungsvermögen, Viskositäten usw.. Deswegen lässt sich der Emulsionstyp, von dem Glanz der Tröpfchen oder der Mobilität des Systems, leicht erkennen. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Volum der W-Schicht (c.c.)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
Volum der NW-Schicht (c.c.)	4.5	4.0	3.5	3.0	2.5	2.0	1.5	1.0	0.5
Wasser-Benzol-Tetrachlor-kohlenstoff	W/NW					NW/W			
Wasser-Amylalkohol (iso)-Chloroform	W/NW					NW/W			
Wasser-Methylalkohol-Benzol	W/NW	NW/W							

Daraus ersieht man, dass im allgemeinen eine Phase mit kleinerem Volum als disperse Phase, in die andere mit grösserem Volum dispergiert, wie von Wa. Ostwald⁽¹²⁾ und anderen hingewiesen wurde. Aber beim Volumverhältnis in der Nähe 1:1, d. h., wo das System aus annähernd gleichem Volum disperser Phase und Dispersionsmittels besteht, merkt man, dass der Emulsionstyp, je nach den Komponenten des Systems, die charakteristische Tendenz vor sich zeigt. Nämlich das System A neigt sich mehr in W/NW- Typ zu emulgieren, während das System B und C die Tendenz haben, leichter NW/W-Typ zu ergeben.

(7) **Einfluss der Gasphase und der Gefässwand.** Durch oben aus geführten Versuch wurde bestätigt, dass der Emulsionstyp eine charakteristische Tendenz vor sich zeigt, wenn das Volumverhältnis 1:1 annähert. An diesem Punkte wurde wiederum einen Versuch angestellt, unter besonderer Berücksichtigung der Gasphase und der Gefässwand.

Stamm und Kraemer⁽¹³⁾ beschreiben dass wenn zwei unmischbare Flüssigkeiten umgerührt werden, treten zwei gegeneinander umgekehrte Erscheinungen auf. Namentlich einerseits, emulgiert sich eine Flüssigkeit in die andere und anderseits, koagulieren sich die entstandenen Tröpfchen durch Zusammenstösse. Sie nahmen an, dass dabei Volumverhältnis, Grenzflächenspannung, Viskosität usw. darüber massgebend sein. So haben sie experimentell bewiesen dass die Flüssigkeit höherer Viskosität die Tendenz hat, sich in die der niedrigerer Viskosität hinein zu emul-

(12) Wa. Ostwald, *Kolloid-Z.*, **6** (1910), 103; **7** (1910), 64; **32** (1923), 77; **47** (1929), 131.

(13) A. J. Stamm und E. O. Kraemer, *J. Phys. Chem.*, **30** (1926), 992.

gieren und Tröpfchen bilden. Da sie den Versuch an den Systemen vom Wasser und Benzol, Nitrobenzol oder Tetrachlorkohlenstoff ausgeführt haben, lässt es sich vermuten, dass die Beobachtung nicht so einfach erzeugt war: denn die spezifische Gewichte der Komponenten waren so verschieden, dass die Trennung der Emulsion fast sofort nach dem Schütteln geschehen sein müsste. In unserem Falle wurde der Versuch, wegen Gleichheit des spezifischen Gewichtes, viel erleichtert. Außerdem möchten wir noch darauf aufmerksam machen, dass man bei der Untersuchung der Emulgierungserscheinung mit gewöhnlicher Versuchsanordnung, den Einfluss der Gasphase und der Gefäßwand nicht übersehen dürfen. Nämlich bei der Emulgierung, soweit sie in gewöhnlicher Weise durch mechanisches Schütteln oder Umrühren durchgeführt wird, ist es kaum möglich das Hineinmischen der Gasphase (Luft) in die flüssige Phase auszuschliessen. Ferner, ob die Flüssigkeit die Gefäßwand benetzen oder nicht, könnte auch die Emulgierung beeinflussen.

Um die genannten Abhängigkeiten klar zu machen, haben wir folgendermassen versucht. Wir nahmen eine im Reagenzrörchen zugeschmolzene Probe vom Volumverhältnis 1:1 und beobachteten genau den Einfluss obengenannter Faktoren auf Emulgierung bzw. Koagulierung. Die Resultate sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Komponenten	Möglicher Emulsions-typ	Viskosität des Dispersionsmittels	Entstan-dene Emulsions-typ	Tröpfchen-eigenschaften	Zustand an der Grenzfläche	
					Luft/L ₁ /L ₂	Wand/L ₁ /L ₂
Wasser—Benzol—	W/NW	0.75	W/NW	Klein und homogen		
Tetrachlorkohlenstoff	NW/W	1.00	—	Heterogen mit Luftbläschen		
Wasser—Amylalkohol-(iso)—	W/NW	2.03	W/NW	Klein und homogen		
Chloroform	NW/W	1.09	—	Heterogen mit Luftbläschen		
Wasser—Methylalkohol—	W/NW	2.76	—	Heterogen mit Luftbläschen		
Benzol	NW/W	1.29	NW/W	Klein und homogen		

Spalte 2 und 3 zeigen die möglichen Emulsionstypen und die Viskosität des Dispersionsmittels entsprechendes Emulsionstyps.

Spalte 4 ergeben die beim Volumverhältnis 1:1 entstandenen Emulsionstypen.

In Spalte 5 wurde die Charakteristik der Emulsionströpfchen beschrieben. Selbstverständlich entsteht mit Volumverhältnis 1:1 nur ein Typ der Emulsion, wie in Spalte 4 ersichtlich ist. Aber durch Änderung des Volumverhältnisses könnte man auch einen anderen Typ erhalten. (Siehe Tabelle 3).

In Spalte 6 wurde die Stellung, welche ein Tröpfchen der dispersen Flüssigkeit (L_1) an der Grenzfläche zwischen Dispersionsmittel (L_2) und Luft genommen hat, skizziert. In anderen Worten, das Kennzeichen ist dargestellt, ob eine Flüssigkeit auf der Oberfläche der anderen sich verbreitet hat oder nicht. Natürlich ist es mit der Tröpfchengrösse abhängig. Die Abbildung gibt die Stellung eines Tröpfchens ähnlicher Grösse schematisch an.

In Spalte 7 sind die Grenzfläche beider Flüssigkeitsschichten gegen Gefäßwand gezeichnet, welche mit der Benetzungbarkeit der Flüssigkeiten zusammenhängen. Man sieht, dass der Grenzwinkel Wand/ L_1/L_2 beim System A am kleinsten und beim C am grössten ist. Wenn man nun, die entstandenen Typen (Spalte 4) mit aderen Eigenschaften der Systeme vergleicht, findet man interessante Tatsachen. Zuerst merkt man, dass zwischen der Viskosität (Spalte 3) oder dem Benetzungsproblem und entstandenem Type (Spalte 4) gar keine Abhängigkeit zu finden ist.

Dahingegen, die Tröpfcheneigenschaften und Grenzflächenzustände Luft/ L_1/L_2 (Spalte 5 und 6) zeigen eine ausgesprochene Regelmässigkeit mit dem entstandenen Emulsionstyp. Es entsteht der W/NW-Typ aus System A bzw. B und NW/W-Typ aus System C. In diesen Fällen sind die Emulsionströpfchen gleichmässig in ihrer Grösse und haften gar keine Luftbläschen daran. Das einzelne Tröpfchen bleibt kugel-förmig auf der Oberfläche anderer Flüssigkeit und breitet sich nicht aus (siehe Spalte 6). Dahingegen sind die Tröpfchengrösse bei den nicht entstandenen Typen oder unbeständigen Typen ungleichmässig und man sieht dass feine Luftbläschen daran anhaften. Einzelnes Tröpfchen bleibt nicht kugel-förmig auf der Oberfläche des Dispersionsmittels, sondern es verbreitet sich linsen-förmig aus.

Wenn man sich hier daran erinnert, dass beim kräftigen Schütteln oder Umrühren unter gewöhnlichen Bedingungen, Hineinmischen der Luft (Gas-Phase) nicht zu vermeiden ist, könnte man folgendes schliessen. Da beim Schütteln, die flüssige Phase jedem Moment an erneuerte grosse Grenzfläche mit Luft begegnet,⁽¹⁴⁾ die emulgierte Tröpfchen auf dieser Grenzfläche je nach ihren Eigenschaften, entweder linsen-förmig sich verbreiten oder unverändert kugel-förmig bleiben. Dann ist es, wie die Skizzen in Abb. 3 zeigen, leicht verständlich, dass die linsen-förmige Tröpfchen auf der Oberfläche viel leichter zu einer Flüssigkeitsmasse zusammenschmelzen als die kugel-förmigen, womit die Verschiedenheit der Beständigkeit zu erklären ist. Dass die Tröpfchen unbeständiger Emulsion die feinen Luftbläschen anhaften, scheint die Affinität zwischen

Flüssigkeit und Luft zu tun haben, worüber noch eingehend untersucht werden müssen. Jedenfalls ist es dabei klar, dass diese Luftbläschen das scheinbare spezifische Gewicht der Tröpfchen vermindern, und sodann auch die Trennung der Emulsion beschleunigen können.

(8) **Über das Umrühren ohne Gasphase.** Wie erwähnt, beim Umrühren oder Schütteln, ist das Zusammenmischen der Gasphase gewöhn-

(14) A. von Buzagh, "Kolloidik," 282, Dresden und Leipzig (1936).



Abb. 3.

lich nicht vermeidlich. Aber die obenausgeführte Untersuchung hat uns gezeigt, dass das Verhalten der Tröpfchen auf der Oberfläche gegen Luft (Gasphase) eine wichtige Rolle über den Emulsionstyp und die Beständigkeit spielt. Jetzt ist es uns erwünscht die Emulgierungserscheinung zu untersuchen, welche nur zwischen zwei Flüssigkeiten geschieht und das Eintreten der Gasphase dabei vollkommen ausgeschlossen ist. Dazu nimmt man ein langes Reagenzglas (25 cm.) und füllt es mit gleichen Volumen beider Flüssigkeiten ein. Obwohl sie in ihrer spezifischen Gewichte gleich sind, bilden sie meistens zwei flüssiges System mit der Grenzfläche in der Mitte. Das kommt vielleicht davon, weil die Benetzungsaffinität der beiden Flüssigkeiten gegen Gefässwand nicht ganz gleich ist. Man stellt dann einen Rührer an, welcher einigen cm. um die Flüssigkeitsgrenze auf und ab bewegt. Da die obere flüssige Schicht hoch genug ist, bleibt der Effekt des Rührens nur um die Flüssigkeitsgrenze herum, so dass das Hineinmischen der Luft ausgeschlossen ist. Die Vorrichtung ist schematisch in Abb. 4 ersichtlich. Der Versuch zeigt tatsächlich, dass die beiden Flüssigkeiten ohne Luftbläschen umgerührt werden. Dabei hat man keine Feststellung, welcher Emulsionstyp, d.h. entweder NW/W-Typ oder W/NW-Typ leichter zu entstehen ist. Hier scheint dass nur die mechanische oder hydrodynamische Bedingung des Rührens und höchstens die Viskosität damit zu tun haben.

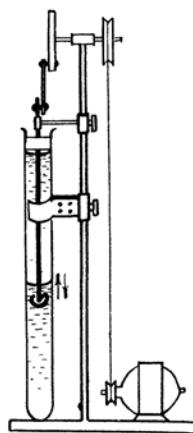


Abb. 4.

(9) **Über die Wirkung der USW.** Die emulgierende und koagulierende Wirkung der USW. an flüssig-flüssigen Systeme wurde von Söllner und Bondy⁽¹⁰⁾ eingehend untersucht. Mit den Systemen der Flüssigkeitspaaren gleicher spezifischen Gewichte haben wir auch durchschnittlich ähnliches Resultat erhalten. Weil die Emulgierung durch USW. von der Grenzflächenzerstreuung und Kavitation hervorgerufen wird, entstehen dadurch die Emulsionen umgekehrter Typen in gleicher Zeit. Abb. 5 stellt das Verhalten schematisch dar. Bei der USW.-Emulgierung spielt

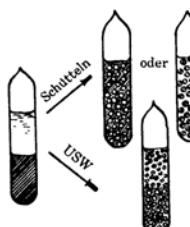


Abb. 5.

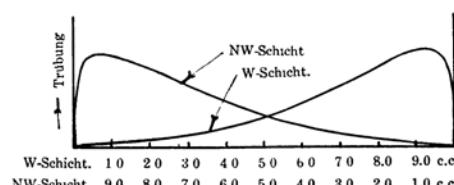


Abb. 6.

das Volumverhältnis wieder die wichtige Rolle. Und zwar der Versuch an Proben verschiedener Volumverhältnissen hat gezeigt, dass die Trübung der Flüssigkeitsschicht bei geeignetem Volumverhältnis einen Maximum ergibt. In Abb. 6 sind die Trübungskurven der W- und NW-Schicht mit

einem Maximum beim Volumverhältnis von etwa 1:9 übertragen. Wir möchten hier darauf aufmerksam machen, dass die Erscheinung eine Art der Bodenkörperregel⁽¹⁵⁾ zu betrachten ist. Nach Söllner und Bondy findet die USW.-Koagulation der Emulsionen im Bauche der stationären USW. statt, wenn die disperse Flüssigkeit leichter als Dispersionsmittel ist, wie z.B. Toluol im Wasser. Wohingegen, wenn das Gewichtsverhalten umgekehrt, wie Quecksilber im Wasser der Fall ist, geschieht die Koagulation im Knoten. Wie es mit unserem Fall von Flüssigkeitspaaren mit gleichen spezifischen Gewichten wird, soll eine interessante Aufgabe zukünftiger Untersuchung sein.

Zusammenfassung.

- (1) Es wurde die Emulgierungserscheinung zwischen zwei Flüssigkeiten mit gleichen spezifischen Gewichten untersucht.
- (2) Solche zwei-flüssige Systeme wurden hergestellt durch Kombinationen von drei Flüssigkeiten verschiedener Mischbarkeit und spezifischen Gewichten.
- (3) Die Systeme „Benzol-Wasser-Tetrachlorkohlenstoff“; „Wasser-Amylalkohol (iso)-Chloroform“ und „Wasser-Methylalkohol-Benzol“ wurden untersucht. Sie ergeben bei geeigneter Konzentration zwei-flüssige Systeme, welche in spezifischen Gewichten gleich sind aber in Grenzflächenspannung usw. verschieden sind.
- (4) Die Emulgierung und Koagulation sind trotz der Gleichheit der spezifischen Gewichte, noch von Grenzflächenspannung, Viskosität, Volumverhältnis abhängig.
- (5) Ein Versuch mit besonderer Rücksicht an Emulsionstyp wurde ausgeführt, welcher bei Emulgierungserscheinung ausser obengenannten Faktoren eine wichtige Rolle spielt.
- (6) Dadurch wurde festgestellt, dass man zum Emulgierungsproblem noch den Einfluss der Gasphase und Gefässwand in Betracht nehmen muss.
- (7) Die USW.-Emulgierung ergab fast das gleiche Resultat wie in dem Falle des Systems des Flüssigkeitspaars nicht gleicher spezifischen Gewichte.

*Chemisches Institut der Kaiserlichen
Universität zu Osaka.*

(15) Wo. Ostwald, *Kolloid-Z.*, **43** (1927), 227, 249, 277.