

Die Kolloidchemische Untersuchung der Systeme von drei flüssigen Komponenten III.⁽¹⁾ Über Emulgierung zwei-flüssiger Systeme mit gleichen spezifischen Gewichte.

Von Naoyasu SATA und Haruhiko OKUYAMA.

(Eingegangen am 13. März 1939.)

(1) **Einleitung.** Wenn das spezifische Gewicht disperser Phase und Dispersionsmittels eines disperses Systems gleich wäre, müsste das System theoretisch unendlich betändig sein.⁽²⁾ Aber in Wirklichkeit hängen, bekanntlich, noch viele andere Faktoren damit zusammen. Wegen der Leichtigkeit des Experimentes, wurden die Untersuchungen an dieser Richtung meistens mit Emulsionen ausgeführt. So sind z.B. nach Donnan und seine Mitarbeitern,⁽³⁾ für die Beständigkeit einer Emulsion, ausser der Verschiedenheit der spezifischen Gewichte zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel, noch die Viskosität, die Grenzflächenspannung, ζ -Potential usw. massgebend, von denen sie das ζ -Potential am wichtigsten gefunden haben. Bhatnagar⁽⁴⁾ hat den Versuch angestellt an Anilin-Wasser System bei 46°C., wo die spezifische Gewichte beider Schichten den gleichen Wert ergeben. Dadurch wurde bestätigt, dass das Vorhandensein kleiner Menge fremder Substanz, als Emulgator oder Stabilisator, die entscheidende Rolle spielt. Während der Experimente vorhergehender Versuche⁽¹⁾ haben wir gefunden, dass es möglich ist, durch Kombinieren geeigneter drei Flüssigkeiten zwei-flüssige Systeme mit gleichen spezifischen Gewichte herzustellen. Man kann dabei nach Wahl der Komponenten noch Viskosität, Grenzflächenspannung usw. einigermaßen willkürlich regulieren. Im folgenden haben wir untersucht die Emulgierungserscheinung und Eigenschaften der Emulsionen, welche aus den Flüssigkeitspaaren gleicher spezifischen Gewichte entstanden sind. Es wurde zum Versuch besonders solche Kombinationen der Komponenten ausgewählt, dass es zwischen ihnen die chemische Reaktion ausgeschlossen ist und dadurch hervorgerufene Nebenwirkung auf Emulsion auch vernachlässigbar ist.

(2) **Wahl der Versuchsmaterialien.** Berücksichtigend die Mischbarkeit und spezifische Gewichte der Flüssigkeiten, ist es nicht schwer die Kombinationen von drei Flüssigkeiten auszuwählen, welche bei geeigneter Konzentration zwei-flüssige Systeme mit gleicher spezifischen Gewichte ergeben würden. Nachstehendem Versuch haben wir folgende Kombinationen benutzt.

- System A: Wasser-Benzol-Tetrachlorkohlenstoff.
- System B: Wasser-Amylalkohol (iso)-Chloroform.
- System C: Wasser-Methylalkohol-Benzol.

(1) Sata und Kimura, dies Bulletin **10** (1935), 409; Sata und Niwase, *ibid.*, **12** (1937), 86.
 (2) W. Clayton, "The Theory of Emulsions and Their Technical Treatment", 121, London (1935).
 (3) *ibid.*, 27.
 (4) Bhatnagar, *Trans. Faraday Soc.*, **16** (1921), Appendix, 27.

Da die Grenzflächenspannung zwischen nicht mischbaren Flüssigkeiten an vielen Beispielen bekannt sind,⁽⁵⁾ könnte man die Grenzflächenspannung nach dem Zufügen dritter Flüssigkeit ordnungsmässig abschätzen und zwar in obengenannten Systemen sollte die Reihenfolge der Grenzflächenspannung: $A > B > C$ sein. Es wurde die Vermutung tatsächlich experimentell bestätigt, wie in Tabelle 1 zu ersehen sind. Das System von zwei Flüssigkeitsschichten mit gleicher spezifischen Gewichte wurde dann folgendermassen hergestellt: Man nimmt je 300 bis 400 ccm. nicht mischbarer Flüssigkeit in einer Flasche mit geschliffenem Stöpsel, welche im Thermostat von 25°C. gestellt ist. Das dritte Komponent wurde dann in kleinen Portionen zugefügt, bis die spezifische Gewichte beider Schichten den gleichen Wert ergeben. Das spezifische Gewichte wurde, von Zeit zu Zeit, mit Ostwaldschem Pyknometer kontrolliert. Die Resultate sind auch in Tabelle 1 angegeben.

(3) **Messung der Grenzflächenspannung und Viskosität.** Weil das spezifische Gewicht beider Schichten gleich ist, die brauchbare Messanordnung wurde ziemlich beschränkt. Wir haben nach Bartell und Miller,⁽⁶⁾ Kidokoro⁽⁷⁾ usw. den Apparat in U-Form benutzt, wie in Abb. 1 skizziert ist. Die Grenzflächenspannung (σ) zwischen der Flüssigkeiten L_1/L_2 wird gegeben durch die Formel,

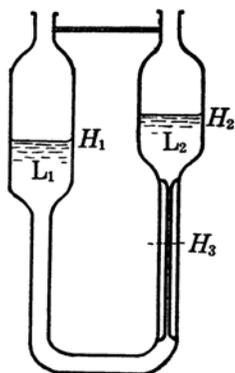


Abb. 1.

$$\sigma = \frac{gr}{2} (d_2 h - d_1 h'); \quad \begin{array}{l} h = H_2 - H_3 \\ h' = H_1 - H_3 \end{array}$$

wobei,

r : Kapillarhalbmesser.

d_1, d_2 : Spezifisches Gewicht von L_1 bzw. L_2 .

H_1, H_2 : Höhe der Oberfläche von L_1 bzw. L_2 .

H_3 : Höhe der Grenzfläche L_1/L_2 .

g : Erdbeschleunigung,

bedeuten. Setzt man nach unserer Bedingung $d_1 = d_2 = d$, so wird die Formel einfach $\sigma = \frac{dgr}{2} (h - h')$. Aber die Messung selbst wird dadurch viel schwerer, denn die Flüssigkeitsgrenze H_3 , unter dieser Bedingung, sehr leicht ausser der Kapillare verschoben wird, was die Messung unmöglich macht. Die Viskosität wurde gemessen an L_1 und L_2 separat mit Ostwaldschem Viskosimeter. Die erhaltene physikalische Konstanten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Nun könnte man mit diesen Systemen die Wirkung der Erdbeschleunigung und auch die chemische Reaktionen bei gewöhnlicher Temperatur ausschliessend annehmen. Weil deswegen Stabilisator bzw. Emulgator zu betrachtende Substanzen vollkommen nicht vorhanden sind, wird die Untersuchung der Emulgierungserscheinung ohne Nebenerscheinung damit ermöglicht werden.

(5) "International Critical Tables", IV, 436, New York (1928).

(6) Bartell und Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **50** (1928), 1961; **54** (1932), 936; **55** (1933), 2419.

(7) Kidokoro, dies Bulletin, **7** (1932), 280.

Tabelle 1.

	Komponent	Schicht-Zeichen	Spezifisches Gewicht (25°C.)	Viskosität	Grenzflächen-spannung
A	Wasser Benzol Tetrachlor- kohlenstoff	W.	0.9972	1.00	36.6
		NW.	0.9972	0.75	
B	Wasser Amylalkohol (iso) Chloroform	W.	0.9955	1.09	11.4
		NW.	0.9955	2.03	
C	Wasser Methylalkohol Benzol	W.	0.8701	1.29	3.6
		NW.	0.8699	2.76	

* W., NW.: Abkürzung von „wässeriger“ und „nicht wässeriger“ Schicht.

(4) **Allgemeines über Vorgang des Emulgierens und Koagulierens.** Wenn die chemisch wirkende Faktoren ganz ausgeschlossen sind, wie in unserem Fall, so ist leicht zu erwarten dass man dann die Grenzflächen-spannung zuerst berücksichtigen muss. Wirklich das System C mit kleiner Grenzflächen-spannung, lässt sich sehr leicht emulgieren durch schwaches Umrühren, wie z.B. durch nur einmaliges Umdrehen der Flasche. Wohingegen das System A, dessen Grenzflächen-spannung am grössten ist, muss man mässig kräftig hin und her schütteln um zu emulgieren, unter dieselber Bedingung. Daraus ersieht man, dass die Emulgierung desto leichter vor sich geht je kleiner die Grenzflächen-spannung ist. Trotz der Gleichheit der spezifischen Gewichte, sind die entstandene Emulsionen so unbeständig, dass sie schon in einigen Minuten nach dem Schütteln zu einem klaren zwei-flüssigen System, wie vorher, sich trennen. Da in diesem Fall die Trennung wegen der Verschiedenheit der spezifischen Gewichte zwischen disperser Phase und Dispersions-mittels praktisch vernachlässigbar ist, als die Ursache der Trennung, musste man die Koagulation durch Zusammenstoss der Tropfen in erster Linie in Betracht nehmen. Weil die Wahrscheinlichkeit des Zusammenstosses den Tröpfchenzahlen oder der Konzentration abhängig ist, haben wir die konzentrierte und verdünnte Emulsion separat behandelt. Die konzentrierte bedeutet die Emulsionen, welche aus annähernd gleichem Volum von Dispersionsmittel und disperser Phase entstanden sind, d.h. die Volumkonzentration 40 bis 60%. Die verdünnte versteht man die Volumkonzentration unter 10%. Selbstverständlich die Sache hängt ausserdem noch ab, von dem Emulsionstyp,⁽⁸⁾ der Dispersität, der Homogenität der Tröpfchen usw., auf denen wir später wieder zurückkommen werden. Im folgenden wurden die Versuchsergebnisse nach 1-2 minutigen kräftigen Handschütteln beschrieben.

(a) *Konzentrierte Systeme.* Durch einfaches Handschütteln, lässt das System, in allen Fällen, zu einer ziemlich homogenen Emulsion dispergieren. Ihre Dispersität ist aber sehr grob. Die Tröpfchen sind,

(8) D.h. die Feststellung, welche Schicht des Systems (W. oder NW.) als disperse Phase in die andere dispergiert hat.

sofort nach dem Schütteln, schon einige zehntel mm. gross, welche mit blossen Augen leicht erkennbar sind. Die Vergrösserung der Tröpfchen durch Koagulation geht ziemlich schnell vor sich und nach 4–5 Minuten trennt sich die Emulsion zum klaren zwei-flüssigen System wie vorher. Trotzdem verläuft sich der Vorgang, wegen Gleichheit des spezifischen Gewichtes viel langsamer als anderer Fall, wie z.B. der Fall des Systems reines Wassers und Benzol usw., bei denen die Trennung schon in einigen Sekunden nach dem Schütteln erzogen wird, dass man kaum von dem Vorgang etwas beobachten kann. Wohingegen in unserem Fall, hat man doch genug Zeit den Koagulationsvorgang genau zu beobachten und einigen Schluss davon zu ziehen. Nun durch obenausgeführten Versuch wurde folgendes erkannt. Beim System B bzw. C mit kleinerer Grenzflächenspannung, wachsen die einzelne Tröpfchen langsamer zu, um dann die Flüssigkeitsmasse abzuspalten; während beim System A mit grösserer Grenzflächenspannung, die Tröpfchen sich schneller vergrössern und die Flüssigkeitsmasse scheidet sich auch viel früher aus. Der Vorgang wurde schematisch wie Abb. 2 bezeichnet. Dadurch überzeugt man sich darauf,

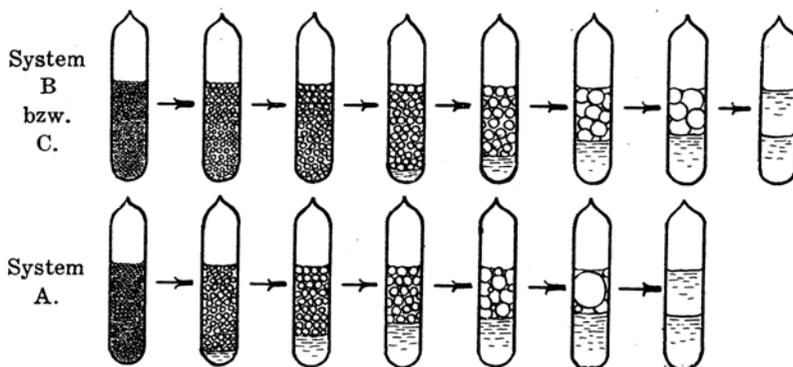


Abb. 2.

dass die Koagulation (oder der Rückgang der Emulgierung) wieder mit der Grenzflächenspannung abhängt, wenn sonstige chemisch wirkende Faktoren ausgeschlossen sind, wie in diesem Fall.

(b) *Verdünnte Systeme.* Verdünntes System lässt sich durch gewöhnliches Handschütteln kaum emulgieren. Wir haben die USW.⁽⁹⁾ benutzt, um es zu emulgieren. Dazu schmilzt man 0.5 ccm. NW.-Flüssigkeit mit 4.5 ccm. W.-Flüssigkeit in einem Probiergläschen vom inneren Durchmesser 17 mm. zu und beschallt die USW. für eine Minute. Obwohl eine Schicht nur 10% beträgt, dispergiert sie niemals vollkommen in die anderen hinein, wie schon von Söllner und Bondy hingewiesen wurde.⁽¹⁰⁾ Die W.-Schicht ergibt jedenfalls nach der Beschallung eine weiss trübe Emulsion ziemlich hoher Dispersität.⁽¹⁰⁾ Der Zusammenhang von Beständigkeit der Emulsion mit Grenzflächenspannung und Viskosität des

(9) Abkürzung von Ultraschallwellen; siehe auch L. Bergmann, „Der Ultraschall“, Berlin (1937); N. Sata und N. Naruse, *Kolloid-Z.*, **86** (1939), 102; N. Sata und Y. Niwase, *Kolloid-Z.*, **81** (1937), 294, usw.

(10) K. Söllner und C. Bondy, *Trans. Faraday Soc.*, **32** (1936), 616; **31** (1935), 835, 843.

Dispersionsmittels ist in Tabelle 2 ersichtlich. Also hier ist das System desto beständiger, je grösser die Grenzflächenspannung ist. Wie schon anfangs erwähnt, wenn man annimmt, dass die Grenzflächenspannung mit der Mischbarkeit (Löslichkeit) antiparallel zu betrachten ist, dann gibt es folgende Erklärungsmöglichkeit. Wir haben eben gesehen, dass durch USW. hergestellte Emulsion ziemlich fein dispers ist. Bekanntlich in einem dispersen System mässiger Dispersität findet die Löslichkeits-erhöhung disperser Phase statt, durch dessen Folge die Vergrösserung grösserer dispersen Teilchen auf Kosten feinerer dispersen Teilchen

Tabelle 2.

System	A	B	C
Komponent	Wasser Benzol Tetrachlor- kohlenstoff	Wasser Amylalkohol (iso) Chloroform	Wasser Methylalkohol Benzol
Grenzflächen- spannung	36.6	11.4	3.65
Viskosität von W-Schicht	1.00	1.09	1.29
Beständigkeit	Nach 4 Tagen, noch Spur trübe	Nach 1 Tage, ganz klar	Nach 4-5 Stunden, schon ganz klar

geschehen wird.⁽¹¹⁾ Dann solche Erscheinung selbstverständlich leichter im System C als im System A zu geschehen ist, welche die Unbeständigkeit der Emulsion verursachen könnte; denn die gegenseitige Löslichkeit beider flüssigen Schichten vom System C grösser als vom System A ist. Hier kann man aber nicht einfach bestimmtes sagen, weil unter 10%-Emulsion eines Flüssigkeitspaares zwei Sorten der Emulsionstypen, namentlich NW/W- und W/NW-Typ zu verstehen sind. Der Versuch muss unter besonderer Rücksicht des Emulsionstyps ausgeführt werden. Wenn man daran denkt, dass die Viskosität des Dispersionsmittels die Bewegung der dispersen Teilchen verhindern kann, ist die Parallelität zwischen Viskosität des Dispersionsmittels und Beständigkeit leicht zu verstehen.

(Fortsetzung folgt.)

(11) H. Freundlich, „Kapillarchemie“, I, 218, Leipzig (1930).