

Über die innere Reibung beschränkt mischbarer Flüssigkeitsgemische

Das System Phenol—Wasser

Von

ROBERT KREMANN

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

FRANZ GRIENGL und HELMUT SCHREINER

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität
in Graz

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Oktober 1932)

Wir dürfen bekanntlich viele lyophile Sole als Systeme zweier flüssiger Phasen mit entsprechend hohem Verteilungsgrad auffassen, indem die disperse Phase weitgehend hydratisiert bzw. solvatisiert ist. Solche Systeme können wir im allgemeinen mit Wo. OSTWALD auch als Emulsoide bezeichnen, weil wir sie uns gewissermaßen durch feinere Zerteilung aus größeren Emulsionen zweier beschränkt mischbarer Flüssigkeiten bzw. Lösungen entstanden denken können.

Ihrem Verhalten Elektrolyten gegenüber sind solche stark solvatisierte Sole in der Regel typisch lyophil, doch gibt es auch lyophobe, aus zwei flüssigen Phasen bestehende Emulsionen, z. B. die Ölemulsionen.

Schon aus dem Gesagten geht hervor, daß zwischen den genannten Solen und beschränkt mischbaren Flüssigkeiten im Gebiet der Nichtmischbarkeit bei genügendem Dispersitätsgrad kein grundsätzlicher Unterschied besteht, sondern vielmehr eine weitgehende Analogie. Diese kennzeichnet sich im besonderen in dem hohen Temperaturkoeffizienten der Viskosität im Gebiet des kritischen Lösungspunktes beschränkt mischbarer Flüssigkeiten, wie ihn z. B. V. ROTHMUND¹ bzw. FRIEDLÄNDER² für die beschränkt mischbaren binären Systeme von Wasser mit Buttersäure, Iso-

¹ V. ROTHMUND, Z. physikal. Chem. 63, 1908, S. 64.

² J. FRIEDLÄNDER, Z. physikal. Chem. 38, 1901, S. 385.

buttersäure, Phenol, bzw. für einzelne ternäre Systeme nachgewiesen hatten.

Bei dem Entmischen der oberhalb der kritischen Lösungstemperatur homogenen molekulardispersen Lösungen wird mit sinkender Temperatur ein kurzes, von Opaleszenzerscheinungen begleitetes Gebiet durchlaufen, in welchem die beiden Flüssigkeiten einen, kolloidalen Dimensionen entsprechenden Dispersitätsgrad aufweisen, bevor es zur Bildung grober disperser Emulsionen, bzw. zu völliger Entmischung kommt.

Die diesem Übergangsbereich charakteristische oben erwähnte Viskositätsanomalie sowie die Opaleszenzerscheinung sind auch charakteristisch für wässrige, stark solvatisierte Sole.

Eine weitere Analogie zwischen solvatisierten Kolloiden und kritischen Flüssigkeitsgemischen bzw. gröberen Emulsionen ist neuerdings von Wo. OSTWALD mit MALSS³ nachgewiesen worden, indem kritische Flüssigkeitsgemische und auch grobe Suspensionen ebenso wie die solvatisierten Kolloide das Phänomen der Strukturviskosität zeigen: Ungültigkeit des HAGEN-POISEUILLESCHEN Gesetzes bei kleinen Drucken, starke Zunahme der Viskosität bei kleinen Fließgeschwindigkeiten.

Um die für solvatisierte Kolloide charakteristische Konzentrationsanomalie der inneren Reibung (starkes Ansteigen mit der Konzentration) an zweiphasigen Systemen zweier beschränkt mischbarer Flüssigkeiten nachzuweisen, schien es uns von Interesse, die innere Reibung solcher Systeme bei einem durch Rührung erzeugten, tunlichst hohen Verteilungsgrad zu messen, wobei man dann im Gebiete der Mischungslücke die innere Reibung von Emulsionen oder Emulsoiden bzw. von Modellsystemen von Emulsoiden messen würde.

Reibungsanomalien solcher Systeme, deren Untersuchung vor Kenntnisnahme der Arbeiten von Wo. OSTWALD und MALSS durchgeführt waren, werden sich im Sinne letzterer zum Teil auch auf Strukturviskosität zurückführen lassen.

Wird ganz allgemein eine Flüssigkeit in einer zweiten, gegebenenfalls mittels Peptisatoren — als welche hier an Stelle der in der Praxis verwendeten hydrophilen Kolloide Säure- und Alkalizusätze, ebenfalls durch die Veränderung der Grenzflächen-

³ The Australian Journ. of Exp. Biol. and Med. Sc., Vol. IX., 1932, S. 83; vgl. auch Diss. MALSS, Leipzig 1932/33, in deren Ergebnisse Einblick nehmen zu dürfen wir der Güte Prof. Wo. OSTWALDS verdanken; vgl. auch J. O. SIBREE, Trans. Faraday Soc. 26, 1930, S. 104.

schicht wirkend, Verwendung fanden — verteilt, so wird nach den Versuchen von Wo. OSTWALD⁴, BRAILSFORD-ROBERTSON⁵, FANTO und STRITAR⁶, BANCROFT⁷, NEWMAN⁸ sowie FREUNDLICH und GANN⁹, die Flüssigkeit, die in einem großen Überschuß vorhanden ist, notwendig Dispersionsmittel oder „geschlossene Phase“. Doch gibt es einen ziemlich ausgedehnten Bereich von Mengenverhältnissen, innerhalb dessen grundsätzlich sowohl die eine wie die andere Flüssigkeit geschlossene Phase werden kann. Das kritische Grenzverhältnis, bei dem die geschlossene Phase dispers wird, weil sich die Tropfen der dispersen Phase zur geschlossenen verschmelzen, kann offenbar erst dann erreicht werden, wenn diese Tropfen sich engstmöglich berühren, was bei Annahme gleich großer Tropfen bei einem Verhältnis der dispersen Phase zur geschlossenen von 74·04 zu 25·96¹⁰ zutrifft, so daß zwischen 26 und 74% also grundsätzlich *beide* Emulsionen möglich sind.

Bei Anwesenheit von Peptisatoren, die um den Tropfen der dispersen Phase eine gleichmäßige Hülle bilden sollen, hängt es von deren Natur ab, welche Flüssigkeit bevorzugtes Dispersionsmittel wird.

An einzelnen Versuchen des Systems Öl—Wasser hat BRAILSFORD-ROBERTSON⁵ gezeigt, daß die innere Reibung im Gebiet des Überganges der einen Komponente zur anderen Komponente als Dispersionsmittel stark ansteigt, ohne daß Zähigkeitsmessungen über das gesamte Mischungsgebiet angestellt bzw. angegeben wurden. Während über einschlägige Versuche aus unserem Institut am System Öl—Wasser von uns an anderer Stelle berichtet wurde¹¹, soll in dieser Arbeit über die Versuche mit dem System

⁴ Wo. OSTWALD, Kolloid-Z. 6, 1910, S. 103; 7, 1910, S. 64.

⁵ BRAILSFORD-ROBERTSON, Kolloid-Z. 7, 1910, S. 7.

⁶ FANTO und STRITAR, J. prakt. Chem. 81, 1910, S. 564.

⁷ BANCROFT, J. physic. Chem. 17, 1913, S. 501; 19, 1915, S. 275; der namentlich auch Versuche von HOLDE, Kolloid-Z. 3, 1908, S. 270, berücksichtigt.

⁸ NEWMAN, J. physic. Chem. 18, 1914, S. 34.

⁹ FREUNDLICH und GANN, Internat. Zeitschrift f. phys. chem. Biologie 2, 1915, S. 1; siehe ferner auch GROSCHUFF, Kolloid-Z. 9, 1911, S. 257; BRIGGS, J. physic. Chem. 19, 1915, S. 210; BRIGGS und H. SCHMIDT, J. physic. Chem. 19, 1915, S. 478; BRIGGS, J. physic. Chem. 24, 1920, S. 121; BRIGGS, DU CASSÉ und L. H. CLARK, J. physic. Chem. 24, 1920, S. 147; M. H. FISCHER und Frl. HOOKER, Kolloid-Z. 18, 1916, S. 129, 242.

¹⁰ Wo. OSTWALD, loc. cit. unter 4; siehe auch BELJERINK, Kolloid-Z. 7, 1910, S. 17.

¹¹ R. KREMANN, F. GRIENGL und H. SCHREINER, Kolloid-Z. 62, 1933, S. 61.

Phenol—Wasser berichtet werden, u. zw. bei verschiedenen, nach Zehnerpotenzen abgestuften konstanten Zusätzen von Salzsäure bzw. Alkalihydroxyd, da ja die Stabilität solcher Emulsionen bzw. der dazugehörigen kolloidalen Systeme, der Emulsoide, durch den Grad der Aufladung der Grenzschichten, die hier die Rolle des Peptisators spielen, und der vom Zusatz von fremden Elektrolyten abhängig ist, bestimmt wird.

Experimenteller Teil.

Zur Messung der inneren Reibung wurde eine auf der OSTWALDSCHEN Durchflußmethode basierende, in Fig. 1 abgebildete Apparatur verwendet, die gleichzeitig eine Rührung der Emulsion während des Abflusses gestattete. Sie bestand aus einem birnenförmigen Gefäß *B* von ungefähr 200 cm^3 Fassungsraum, an das eine etwa 8 cm lange Kapillare angeschmolzen war, die zwecks gleichmäßigen Abflusses schief abgeschliffen war. Das birnenförmige Gefäß sowie der größte Teil der Kapillare war durch einen Gummistopfen in einem elektrisch geheizten Wasserbad von einer mittels eines Thermoreglers mit einem elektrischen Relais konstant gehaltenen Temperatur von 50° eingebaut. Die eingewogenen Gemische wurden in das birnenförmige Gefäß gebracht, wobei die Kapillare unten zunächst durch eine Verschußklappe geschlossen war. Mittels eines bis zum Boden reichenden gitterförmigen, durch einen Elektromotor mit einer Touren-

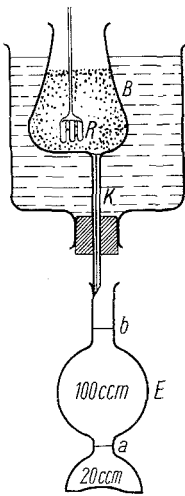


Fig. 1.

zahl von ungefähr 800 Touren pro Minute bewegten Rührers aus Glas wurden die Gemische durch 10 Minuten bis zur maximalen Homogenisierung gerührt. Zur Messung der inneren Reibung wurde nach Entfernung der Verschußklappe die Flüssigkeit bzw. Emulsion in einen unter die Kapillare gestellten, dem Englerschen nachgebildeten Kolben fließen gelassen, bis der mit 20 cm^3 bemessene Vorlauf die Marke *a* des unteren Halses des Kolbens erreicht hatte. Sodann wurde mittels Stoppuhr die Zeit bestimmt, die nötig war, um unter stetem Rühren weitere 100 cm^3 der Flüssigkeit ausfließen zu lassen, was dann erfolgt war, bis die zweite obere Marke *b* erreicht war.

Wenn die Rührgeschwindigkeit eine gleichmäßige war, lagen die Meßfehler innerhalb einer Grenze von 1%. Jede Messung wurde fünf- bis sechsmal wiederholt und aus den erhaltenen Werten das Mittel genommen. Vor allem um die Größe des Einflusses des Rührens festzustellen, wurde im gleichen Apparat die innere Reibung der binären Gemische auch ohne Rührung gemessen, wobei naturgemäß im Gebiet der Mischungslücke die innere Reibung der beiden homogenen, im Scheidetrichter vorher getrennten Schichten gesondert ermittelt wurde.

Zur Verwendung kamen im Laufe der Versuche zwei Apparate mit den Kapillaren K_1 und K_2 . Die Dimensionen der Kapillaren sind in beistehender Übersicht angegeben. In der ersten

	r	l	t	p
K_1	0·59	12·10	119	1·7585
K_2	0·64	11·20	94	1·666

Zahlenkolonne ist der Radius, in der zweiten die Länge der Kapillaren, in der dritten die Zeit angegeben, die für den Abfluß von 100 cm^3 der „Eichsubstanz“ Wasser bei 50° nötig war.

Die Berechnung der inneren Reibung erfolgte nach der POISEUILLESCHEN Formel:

$$\eta = \frac{\pi r^4 p t}{8 l v} - \frac{v d}{\pi 8 l t}$$

unter Berücksichtigung des HAGENBACHSCHEN Korrektionsgliedes, das dem dadurch entstehenden Fehler Rechnung trägt, daß der Druck nicht nur allein zur Überwindung der Reibung im Kapillarrohr, sondern auch zur Erteilung von kinetischer Energie an die ausfließende Flüssigkeit verwendet wird.

Es bedeutet hier r den mikroskopisch ausgemessenen Radius, l die Länge der Kapillare in cm , v das Volumen der ausgeflossenen Flüssigkeitsmenge, t die dazu notwendige Zeit in Sekunden, d die Dichte der Flüssigkeit, die nach additivem Ansatz aus der Dichte der Komponenten berechnet wurde, und p die mittlere zeitliche Druckhöhe der Flüssigkeit.

Diese wurde für Wasser aus obiger Reibungsformel mittels des bekannten Reibungswertes für Wasser bei 50° , der nach THORPE und RODGER¹² 0·00554 beträgt, errechnet, ist für die beiden Kapillaren K_1 und K_2 in der vierten Spalte obiger Übersicht

¹² THORPE und RODGER, Phil. Trans. London 185 A, 1894, S. 397; 189 A, 1897, S. 71.

angegeben und wurde in erster Annäherung als Konstante auch für die binären Gemische eingesetzt.

Die Anwendung der POISEUILLESCHEN Formel auf unsere Versuche erscheint auch im homogenen Gebiet nicht streng, sondern

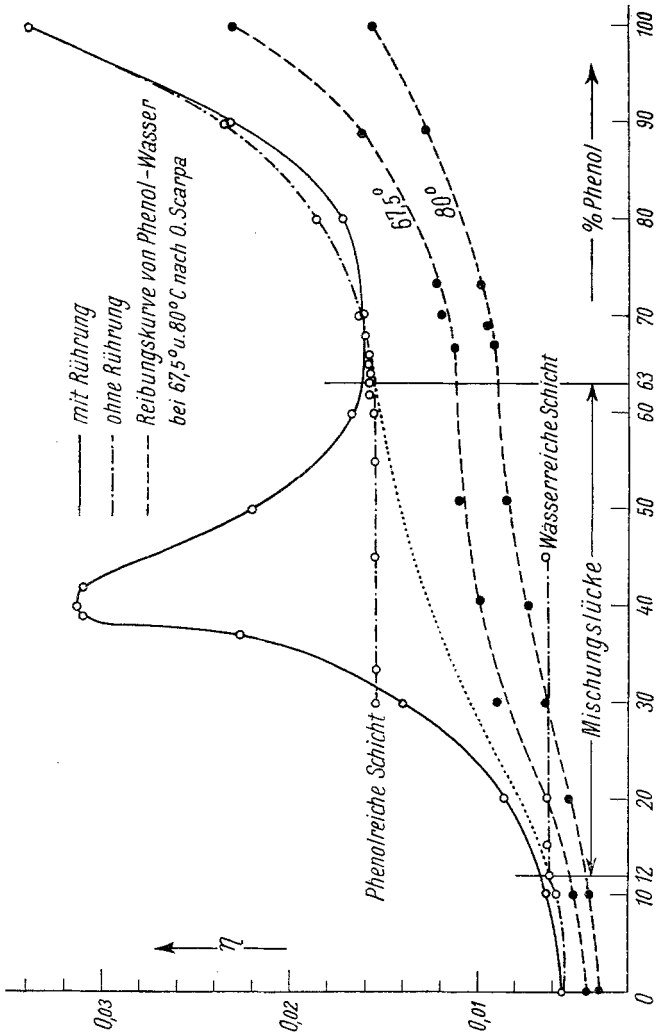


Fig. 2.

nur angenähert erlaubt, da ja bis zu einem gewissen Grade eine durch die Rührung hervorgerufene turbulente Strömung vorliegt.

Doch ist der Fehler, der so gemacht wird, besonders im Verhältnis zum gesamten Erscheinungsbild nur relativ klein und vernachlässigbar, da, wie wir aus Fig. 2 ersehen, sich die im

Gebiet der homogenen Lösungen mit und ohne Rührung gemessenen Reibungswerte nur unerheblich unterscheiden. Außerdem erscheint die angenäherte Berechnung der absoluten Werte der inneren Reibung nach der POISEUILLESCHEN Formel wünschenswert, um unsere Ergebnisse mit denen der Arbeit von O. SCARPA¹³, der die innere Reibung von Phenol-Wasser-Lösungen oberhalb der kritischen Temperatur gemessen hat, vergleichen zu können. Im Gebiet der Mischungslücke werden dann eben bei Anwendung dieser Formel jene Anomalien auftreten, die in vorliegender Arbeit eben untersucht werden sollten und zum Teil auch auf das Ungültigwerden des HAGEN-POISEUILLESCHEN Gesetzes, zum Teil infolge der Strukturviskosität zurückzuführen sein werden.

Die Versuchsergebnisse über die innere Reibung von Gemischen von Phenol mit Wasser bzw. 0·0001, 0·001, 0·01, 0·1 n. HCl, bzw. NaOH bei 50° unter Rührung mit der oben angegebenen Geschwindigkeit mit Kapillare K_1 sind in der Tabelle 1, die entsprechenden Versuche ohne Rührung unter Verwendung der Kapillare K_2 in der Tabelle 2 wiedergegeben. Zwecks Diskussion sind zunächst die Versuchsergebnisse mit dem System Phenol—reines Wasser in der Fig. 2 graphisch wiedergegeben, u. zw. die Versuche mit Rührung als ausgezogene, die Versuche ohne Rührung als punktiert gestrichelte Kurven. Als einfach gestrichelte Kurven, welche die mit ● bezeichneten Punkte verbinden, sind vergleichsweise die von SCARPA bei Temperaturen von 67·5° bzw. 80°, also oberhalb der kritischen Lösungstemperatur, aufgenommenen Viskositätskurven von Phenol-Wasser-Mischungen eingetragen.

Die Grenzen der Mischungslücke, durch die ausgezogenen Ordinaten gekennzeichnet, liegen bei 50° rund zwischen 12·1% bis 62·8% Phenol, wie es sich im Mittel aus den diesbezüglichen Versuchen von W. ALEXEJEW¹⁴, V. ROTHMUND¹⁵, G. FRIEDLÄNDER¹⁶, O. SCARPA¹⁷ und J. TIMMERMANN¹⁸ ergibt. Die Grenzen der Mischungslücke lassen sich übrigens angenähert auch aus unseren Reibungsversuchen ohne Rührung ableiten. Wie man aus Fig. 2

¹³ O. SCARPA, *Cimento* 5, 1903, S. 5, 117; *J. chim. phys.* 2, 1904, S. 447.

¹⁴ W. ALEXEJEW, *Wied. Ann.* 28, 1886, S. 305.

¹⁵ V. ROTHMUND, *Z. physikal. Chem.* 26, 1898, S. 433.

¹⁶ G. FRIEDLÄNDER, *Z. physikal. Chem.* 38, 1901, S. 389.

¹⁷ O. SCARPA, *J. physic. Chem.* 2, 1904, S. 447.

¹⁸ J. TIMMERMANN, *Z. physikal. Chem.* 58, 1907, S. 184.

Tabelle 1.

% Phenol.	t	d	η	% Phenol	t	d	η	t	d	η	t	d	η
100	493	1·053	0·03339	100	493	1·053	0·03339	493	1·053	0·03339	493	1·053	0·03339
90	351	1·0465	0·02330	90	351	1·0470	0·02329	352	1·0466	0·02343	346	1·0465	0·02293
80	276	1·0401	0·01725	80	276	1·0411	0·01785	276	1·0403	0·01785	283	1·0401	0·01836
70	253	1·0336	0·01615	70	253	1·0351	0·01616	253	1·0339	0·01616	255	1·0336	0·01630
60	260	1·0271	0·01669	60	260	1·0291	0·01668	258	1·0275	0·01653	264	1·0271	0·01698
50	334	1·0206	0·02203	50	277	1·0230	0·01794	295	1·0208	0·01927	335	1·0206	0·02217
42	460	1·0155	0·03109	40	260	1·0172	0·01670	255	1·0148	0·01633	269	1·0142	0·01736
40	463	1·0142	0·03139	30	195	1·0112	0·01170	195	1·0084	0·01178	185	1·0077	0·01100
39	461	1·0136	0·03116	20	146	1·0052	0·00784	147	1·0020	0·00793	155	1·0012	0·00862
37	344	1·0122	0·02263	10	129	0·9993	0·00637	129	0·9956	0·00638	129	0·9948	0·00638
30	223	1·0077	0·01394	0	118	0·9970	0·00539	118	0·9893	0·00543	118	0·9883	0·00540
20	155	1·0012	0·00860										
10	129	0·9948	0·00638										
0	119	0·9883	0·00556										
Phenol-n/1000 NaOH													
100	493	1·053	0·03339	493	1·053	0·03339	493	1·053	0·03339	493	1·053	0·03339	493
90	353	1·0465	0·02344	353	1·0465	0·02344	350	1·0465	0·02322	352	1·0479	0·02337	354
80	276	1·0401	0·01785	282	1·0401	0·01829	280	1·0405	0·01814	280	1·0413	0·01814	298
70	255	1·0336	0·01631	251	1·0336	0·01601	250	1·0337	0·01593	250	1·0349	0·01593	267
60	264	1·0271	0·01698	275	1·0271	0·01780	246	1·0273	0·01564	248	1·0289	0·01579	244
50	333	1·0206	0·02202	355	1·0206	0·02361	314	1·0208	0·02060	275	1·0228	0·01780	234
42	448	1·0155	0·03024	437	1·0155	0·02956	432	1·0150	0·02911	—	—	—	—
40	464	1·0142	0·03137	461	1·0142	0·03160	450	1·0145	0·03038	254	1·0169	0·01625	220
38	451	1·0128	0·03042	433	1·0128	0·02898	436	1·0132	0·02939	—	—	—	—
30	296	1·0077	0·01263	202	1·0077	0·01233	217	1·0081	0·01348	185	1·0109	0·01100	182
20	145	1·0012	0·00778	150	1·0012	0·00818	152	1·0016	0·00819	145	1·0048	0·00775	158
10	128	0·9948	0·00629	128	0·9948	0·00630	128	0·9952	0·00630	126	0·9988	0·00614	129
0	119	0·9883	0·00556	119	0·9883	0·00550	118	0·9888	0·00540	117	0·9928	0·00530	117
Phenol-n/1000 NaOH													
100	493	1·053	0·03339	493	1·053	0·03339	493	1·053	0·03339	493	1·053	0·03339	493
90	353	1·0465	0·02344	353	1·0465	0·02344	350	1·0465	0·02322	352	1·0479	0·02337	354
80	276	1·0401	0·01785	282	1·0401	0·01829	280	1·0405	0·01814	280	1·0413	0·01814	298
70	255	1·0336	0·01631	251	1·0336	0·01601	250	1·0337	0·01593	250	1·0349	0·01593	267
60	264	1·0271	0·01698	275	1·0271	0·01780	246	1·0273	0·01564	248	1·0289	0·01579	244
50	333	1·0206	0·02202	355	1·0206	0·02361	314	1·0208	0·02060	275	1·0228	0·01780	234
42	448	1·0155	0·03024	437	1·0155	0·02956	432	1·0150	0·02911	—	—	—	—
40	464	1·0142	0·03137	461	1·0142	0·03160	450	1·0145	0·03038	254	1·0169	0·01625	220
38	451	1·0128	0·03042	433	1·0128	0·02898	436	1·0132	0·02939	—	—	—	—
30	296	1·0077	0·01263	202	1·0077	0·01233	217	1·0081	0·01348	185	1·0109	0·01100	182
20	145	1·0012	0·00778	150	1·0012	0·00818	152	1·0016	0·00819	145	1·0048	0·00775	158
10	128	0·9948	0·00629	128	0·9948	0·00630	128	0·9952	0·00630	126	0·9988	0·00614	129
0	119	0·9883	0·00556	119	0·9883	0·00550	118	0·9888	0·00540	117	0·9928	0·00530	117

Tabelle 2.

Phenol—Wasser				Phenol— <i>n</i> /10.000 NaOH				Phenol— <i>n</i> /1000 NaOH			
% Phenol	<i>t</i>	<i>d</i>	η	% Phenol	<i>t</i>	<i>d</i>	η	% Phenol	<i>t</i>	<i>d</i>	η
100	351	1·053	0·03335	100	351	1·053	0·03335	100	351	1·053	0·03335
90	253	1·0465	0·02334	90	253	1·0465	0·02334	90	253	1·0465	0·02333
80	209	1·0401	0·01873	80	209	1·0401	0·01873	80	209	1·0405	0·01886
70	187	1·0336	0·01637	70	187	1·0336	0·01637	70	188	1·0337	0·01647
68	184	1·0324	0·01605	68	184	1·0324	0·01605	65	176	1·0305	0·01517
66	183	1·0310	0·01594	66	183	1·0310	0·01594	63	172	1·0293	0·01474
65	182·3	1·0303	0·01587	65	182·3	1·0303	0·01587	55	172	1·0293	0·01474
64	182	1·0296	0·01583	64	182	1·0296	0·01583	45	172	1·0293	0·01474
63	181·3	1·0291	0·01581	63	181·3	1·0291	0·01581	30	172	1·0293	0·01474
62	181·8	1·0284	0·01581	62	181·8	1·0284	0·01581				
60	179	1·0284	0·01552	60	179	1·0284	0·01558				
55	181·8	1·0284	0·01581	55	181·8	1·0284	0·01581				
45	179	1·0284	0·01552	45	179	1·0284	0·01558				
30	179	1·0284	0·01552	30	179	1·0284	0·01558				
Untere Schicht				Untere Schicht				Untere Schicht			
45	101	0·9983	0·00642	45	101	0·9983	0·00642	45	100	0·9965	0·00626
30	100	0·9983	0·00638	30	100	0·9983	0·00638	30	100	0·9965	0·00626
15	100	0·9983	0·00638	15	100	0·9983	0·00638	15	100	0·9965	0·00626
12	100	0·9983	0·00618	12	100	0·9983	0·00618	12	100	0·9965	0·00626
10	97	0·9977	0·00587	10	97	0·9977	0·00587	10	96	0·9952	0·00573
0	94	0·9883	0·00548	0	94	0·9883	0·00548	0	94	9·9888	0·00556
Obere Schicht				Obere Schicht				Obere Schicht			

(Zu Tabelle 2.)

Phenol — $n/100$ NaOH						Phenol — $n/10$ NaOH						Phenol — $n/1000$ HCl					
% Phenol	t	d	η	Untere Schicht		% Phenol	t	d	y	Untere Schicht		% Phenol	t	d	y		
																100	351
90	255	1·0479	0·02354			90	255	1·051	0·02354			90	255	1·0465	0·02318		
80	208	1·0413	0·01862			80	209	1·0490	0·01871			80	210	1·0401	0·01884		
70	182	1·0349	0·01583			70	189	1·0470	0·01657			70	183	1·0336	0·01601		
65	176	1·0319	0·01517			65	181	1·0461	0·01569			65	174	1·0303	0·01499		
64	172	1·0313	0·01473			64	176	1·0458	0·01514			64	173	1·0296	0·01488		
63	172	1·0309	0·01474			63	172	1·0457	0·01470			63	172	1·0291	0·01476		
55	172	1·0309	0·01474			62	170	1·0455	0·01448			55	171	1·0291	0·01465		
45	172	1·0309	0·01474			61	169	1·0453	0·01438			45	173	1·0291	0·01488		
30	172	1·0309	0·01474			60	169	1·0451	0·01438			30	172	1·0291	0·01476		
						59	169	1·0449	0·01438								
						58	169	1·0449	0·01438								
						45	169	1·0449	0·01438								
						30	169	1·0449	0·01438								
45	100	1·0020	0·00624			45	100	1·0354	0·00612			45	102	0·9983	0·00651		
30	100	1·0020	0·00624			30	100	1·0354	0·00612			30	102	0·9983	0·00651		
15	100	1·0020	0·00624			15	100	1·0354	0·00612			15	103	0·9983	0·00665		
11·5	100	1·0020	0·00624			11	100	1·0354	0·00612			13	102	0·9983	0·00651		
5	97	0·9954	0·00587			6	97	1·0343	0·00571			12	102	0·9983	0·00651		
0	94	0·9923	0·00547			0	92	1·0333	0·00512			10	97	0·9977	0·00585		
						0						0	94	0·9883	0·00547		

(Zu Tabelle 2.)

Phenol—n/10,000 HCl						Phenol—n/10 HCl						Phenol—n/100 HCl					
% Phenol	t	d	η			% Phenol	t	d	η			% Phenol	t	d	η		
100	351	1·053	0·03335			100	351	1·053	0·03335			100	351	1·053	0·03335		
90	253	1·0465	0·02334			90	253	1·0470	0·02338			90	253	1·0466	0·02333		
80	209	1·0401	0·01873			80	209	1·0411	0·01872			80	208	1·0403	0·01861		
70	187	1·0336	0·01637			70	187	1·0351	0·01637			70	186	1·0339	0·01626		
68	184	1·0324	0·01605			69	183	1·0345	0·01594			68	182	1·0327	0·01583		
66	183	1·0310	0·01594			68	182	1·0340	0·01581			67	181	1·0320	0·01572		
65	182·3	1·0303	0·01587			55	182	1·0340	0·01581			66	180	1·0317	0·01562		
64	182	1·0296	0·01583			45	182	1·0340	0·01581			65	180	1·0308	0·01562		
63	181·3	1·0291	0·01581			30	182	1·0340	0·01581			64	179·8	1·0300	0·01560		
62	181·8	1·0284	0·01581									55	178	1·0300	0·01538		
60	179	1·0284	0·01552									45	179·8	1·0300	0·01560		
55	181·8	1·0284	0·01581									30	179·8	1·0300	0·01560		
45	179	1·0284	0·01552														
30	179	1·0284	0·01552														
Untere Schicht						Untere Schicht						Untere Schicht					
45	101	0·9983	0·00642			45	101	1·0005	0·00639			30	101	0·9970	0·00639		
30	100	0·9983	0·00638			30	101	1·0005	0·00639			15	101	0·9970	0·00639		
15	100	0·9983	0·00638			15	101	1·0005	0·00639			13	102	0·9970	0·00652		
12	100	0·9983	0·00618			14	101	1·0005	0·00639			12	101	0·9970	0·00639		
10	97	0·9977	0·00587			13	101	1·0005	0·00639			10	98	0·9956	0·00601		
0	94	0·9883	0·00548			12	101	1·0005	0·00639			0	95	0·9893	0·00561		
Obere Schicht						Obere Schicht						Obere Schicht					

sieht, fällt die innere Reibung der phenolreichen homogenen Mischungen, bzw. steigt die innere Reibung der wasserreichen Mischungen zu je einem Grenzwert, der jeweils der gesättigten phenolreichen, bzw. der gesättigten wasserreichen Schicht entspricht. Beide Grenzwerte bleiben natürlich im Gebiet der Mischungslücke konstant, so daß innerhalb dieser die Reibungskurve durch zwei Horizontale ausgedrückt wird, deren Schnittpunkte mit dem ab- bzw. ansteigenden Ast der Reibungskurve im homogenen Gebiet mit den Grenzen der Mischungslücke zusammenfallen sollen. Allerdings sind wegen flachen Verlaufes, besonders auf der phenolreichen Seite, die Schnittpunkte nicht ganz eindeutig festzustellen, weshalb es zweckmäßig ist, die Grenzen der Mischungslücke durch visuelle Feststellung des Eintrittes der dauernden Trübung festzulegen. Genauer und in guter Übereinstimmung mit dem aus Trübungsversuchen abgeleiteten Werten lassen sich, wie sie M. PESTEMER und O. PLATTEN¹⁹ an unserem Institute gezeigt haben, die Grenzen der Mischungslücke durch Leitfähigkeitsmessungen feststellen. Dies hatte eine besondere Bedeutung deshalb, um die bislang unbekanntenen Grenzen der Mischungslücke von Phenol mit HCl- bzw. NaOH-Lösungen der oben angegebenen Konzentrationen in einfacher Weise festlegen zu können. Im Gebiet der homogenen Gemische verlaufen die von uns bei 50° festgelegten Teilkurven der inneren Reibung ganz konform den bei 67·5 bzw. 80° von SCARPA bestimmten, die entsprechend der angewandten höheren Temperatur natürlich tiefer, d. h. bei kleineren Reibungswerten, liegen. Innerhalb des Gebietes der Mischungslücke wurde auch die extrapolatorische Verlängerung der Äste der Reibungskurve in den beiden homogenen Gebieten bei 50°, als punktierte Kurve in Fig. 2 gezeichnet, konform den SCARPASCHEN Reibungskurven, so daß eine solche hypothetische Kurve ebenso wie die SCARPASCHEN Kurven zwei Wendepunkte zeigen würde, wie sie nach SCARPA bei 15% und 58% Phenol liegen.

Aus der ausgezogenen, auf die Versuche *mit* Rührung bezüglichen Kurve sieht man, daß sich die Diskontinuität der inneren Reibung in der Nähe der Grenze der Mischungslücke verwischt und die Reibungskurve, von Phenol stetig fallend, durch ein Minimum gehend, zu einem Maximum innerhalb der Mi-

¹⁹ M. PESTEMER und O. PLATTEN, Monatsb. Chem. 1933, in Vorbereitung bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 1932, in Vorbereitung.

schungslücke ansteigt, um dann wieder stetig zum Wert der inneren Reibung des Wassers abzufallen. Das Maximum liegt deutlich bei 40% Phenol und fällt auf der wasserreichen Seite steiler ab als auf der phenolreichen Seite und unterscheidet sich in der Lage deutlich von der Zusammensetzung des kritischen Lösungspunktes der nach TIMMERMANNs bei 36·5% Phenol und 65·7°, nach ROTHMUND bei 35·9% Phenol und 68·8°, nach FRIEDLÄNDER bei 30·93% Phenol und 66·06°, nach SCARPA bei 30·72% Phenol und 65·8° und nach ALEXEJEV zwischen 26·15—36·7% Phenol und 67° liegt.

Wie schon oben erwähnt, fällt im Gebiete der homogenen Gemische die Kurve der inneren Reibung unter Rührung nahe zusammen mit der ohne Rührung, und im besonderen sind die Reibungswerte in beiden Fällen sowohl für Wasser und in noch ausgeprägterem Maße für Phenol nahezu identisch. Der Reibungswert von Phenol beträgt nach unseren Versuchen mit Rührung 0·0339 und ohne Rührung 0·0333, während O. SCARPA bei 55·45° einen Wert von 0·02906, F. B. THOLE²⁰ bei 45° einen Wert von 0·04036 fand. Interpoliert man graphisch zwischen diesen beiden Werten, so erhält man für Phenol bei 50° einen absoluten Wert der inneren Reibung von 0·034, was mit unserem obigen Werte gut übereinstimmt.

Die Ursache des Auftretens der maximalen Reibung wird sicher durch eine Reihe von Umständen bewirkt. Wenn wir absehen von dem durch reine Strukturviskosität bedingten Ansteigen der Viskosität, müssen wir daran denken, daß auf der wasserreichen Seite die Phenolteilchen, auf der phenolreichen Seite die Wasserteilchen die disperse Phase darstellen, die durch weitere Zwischenräume, erfüllt von der „geschlossenen Phase“ des Dispersionsmittels Wasser bzw. Phenol getrennt sind. Im mittleren Gebiet, wo die Unterschiede der dispersen Phase und Dispersionsmittel immer mehr verschwinden, drängen sich die Teilchen der ersteren infolgedessen so dicht aneinander, daß nur äußerst feine, ja ultramikroskopische Häutchen des Dispersionsmittels der geschlossenen Phase sie voneinander trennen. In diesen feinen Lamellen erfordert die Verschiebung der Flüssigkeitsteilchen nach der POISEULLESCHEN Gleichung eine erhebliche Arbeit und bedingt eine hohe Zähigkeit.

Man sollte also von diesem Gesichtspunkte meinen, daß das Maximum der inneren Reibung jenem Konzentrationspunkt ent-

²⁰ F. B. THOLE, Z. physikal. Chem. 74, 1910, S. 638.

spricht, wo die beiden Komponenten einen Wechsel als Dispersionsmittel und disperse Phase erleiden.

Doch spielt hier noch die Ladung der Grenzschicht durch selektive Ionenadsorption, deren Wert für den Peptisationsgrad, also die Teilchengröße, bestimmend ist, eine Rolle.

Wenn diese Ladung der Doppelschicht, für die wir an der Phenolseite ein negatives, an der Wasserseite durch H-Ionen ein positives Vorzeichen a priori annehmen können, als solche auf die Lage des kritischen Umschlagpunktes der beiden Phasen eine Rolle spielt, so ist sie auch bestimmend für die Teilchengröße, und diese für die Zähigkeit.

Die Teilchen unserer Emulsion sind relativ groß, erheblich größer als die der Suspensoide, die ihrerseits auch eine geringere Zähigkeit zeigen, die nur wenig größer ist, als sie das Dispersionsmittel hat. Sie sind aber auch größer als die der Emulsoide. Bedeutende Zähigkeitszunahme beobachten wir vornehmlich bei Koagulation, bei der die disperse Phase zunächst eine äußerst lockere, schwammige Struktur, erheblich geringerer Dichte besitzt, als ihrer für die Zähigkeit vor der Koagulation bei feinerem Verteilungsgrad maßgebenden Eigendichte entspricht. Vornehmlich steigender Gehalt der dispersen Phase am Dispersionsmittel, Wasser, bewirkt Zunahme der Zähigkeit und wir sehen daher, daß die Emulsionskolloide bzw. lyophilen Kolloide mit ihrer stark solvatisierten und daher aus größeren Teilchen bestehenden dispersen Phase eine relativ große Zähigkeit haben.

Wir dürfen also in den stark gerührten Phenol-Wassermischungen im Gebiet der Mischungslücke mit dem steilen Anstiege der inneren Reibung ein Modell des Überganges der größeren Emulsionen zu den sich gleichfalls durch größere Zähigkeit auszeichnenden Emulsionskolloiden sehen.

Es wird somit die Lage und der Wert des Maximums nicht nur von der Art der Verteilung beider Phasen, sondern auch durch die Teilchengröße in der Emulsion bestimmt werden, u. zw. werden wir eine Zähigkeitsabnahme einerseits beim stärkeren Zusammenballen zu noch größeren Teilchen, andererseits bei weitgehender Zerteilung in der Richtung zur homogenen Phase, also zu molekulardispersen Systemen beobachten.

Demgemäß zeigen binäre Gemische im Gebiet der Mischungslücke oberhalb der kritischen Temperatur, also im molekulardispersen System mit sinkender Temperatur zunächst eine stetige Zunahme der inneren Reibung, die nach Durchlaufung eines

Maximums in der Nähe der kritischen Temperatur, der erfolgenden Entmischung über ein Gebiet mittlerer kolloidaler Dimensionen der beiden Flüssigkeitsschichten entsprechend, bei weiterem Sinken der Temperatur und Übergang zu grobdispersen Systemen wieder abnimmt.

Die Teilchengröße ist nun außer von dem Verhältnis der Mengen der beiden flüssigen Phasen von dem Wert der Ladung der Adsorptionsschicht bedingt. Von vornherein ist es wahrscheinlich, daß die Phenolphase negativ, die wässrige Phase positiv geladen ist, und in salzsaurer Lösung eine Ladungsvermehrung dieser Adsorptionsschicht erfolgt, in Alkalilösung eine Ladungsverminderung derselben bzw. vielleicht eine Umladung (Vorzeichenumkehr der Ladung) infolge von Phenolatbildung.

In den Systemen von Phenol mit wässriger Natronlauge bzw. Salzsäure der angegebenen Konzentrationen treten diese Stoffe als dritte Komponente auf.

Da die Gemische aus Phenol und den wässrigen Lösungen aus reinem Wasser und den dritten Komponenten hergestellt wurden, sind natürlich die Mengen NaOH und HCl, bezogen auf das binäre Gemisch Wasser-Phenol, nicht konstant, sondern nehmen mit zunehmendem Phenolgehalt jeweils stetig ab, um bei reinem Phenol Null zu werden. Das heißt, in dem betrachteten ternären System ist jeweils das Verhältnis von Wasser — und nicht der Summe von Phenol und Wasser — zur Menge NaOH bzw. HCl konstant, was für die weitere Diskussion von einiger Bedeutung ist.

Betrachten wir zunächst die Versuche ohne Rührung mit Lauge- bzw. Salzsäurezusätzen, denen Versuche über eine allfällige Verschiebung der Grenzen der Mischungslücke infolge der oben genannten Zusätze angeschlossen wurden.

Bei den Versuchen *ohne* Rührung erfolgt weder durch HCl- noch durch NaOH-Zusätze eine merkliche Änderung gegenüber dem System mit reinem Wasser weder im Gebiet der homogenen Gemische noch im Gebiet der Mischungslücke bezüglich der *wässrigen* Phase bei *sämtlichen* Zusätzen und in der *phenolreichen* Phase im allgemeinen bei *Säure*zusätzen. Dagegen wird in der phenolreichen Phase mit steigendem NaOH-Gehalt eine steigende, dem Absolutwert nach geringe Verminderung der Reibung beobachtet, wie es aus den strichpunktierten Kurven und Geraden in Fig. 3, die sich auf diese Versuche beziehen, zu ersehen ist.

Sowohl durch Trübungsversuche, als in Übereinstimmung mit ihnen durch Leitfähigkeitsversuche von PESTEMER mit PLATTEN¹⁹, wurde, wie aus den Daten beistehender Übersicht (ihre graphische Darstellung befindet sich im oberen linken Teil der Fig. 3) ersichtlich ist, festgestellt, daß von den Systemen mit

Elektrolyt- konzentration			% Phenol der Mischungslücke auf der wasserreichen Seite		% Phenol der Mischungslücke auf der phenolreichen Seite	
			unsere Trübungs- versuche	nach M. Pestemer und O. Platten	unsere Trübungs- versuche	nach M. Pestemer und O. Platten
NaOH	0·1	norm.	11·0	11·0	59·0	57·0
„	0·01	„	11·5	—	63·0	—
„	0·001	„	12·0	—	63·0	—
„	0·0001	„	12·0	—	62·0	—
Wasser			12·0	12·0	63·0	62·0
HCl	0·0001	norm.	12·0	—	63·0	—
„	0·001	„	12·0	12·0	63·0	63·0
„	0·01	„	12·0	12·0	64·0	64·0
„	0·1	„	12·0	12·0	68·0	68·0

0·1 n. HCl bis zu den Systemen mit 0·001 n. NaOH die Mischungslücke auf der wasserreichen Seite wie im System mit reinem Wasser bei 12% Phenol liegt, also keine Veränderung erfährt, und erst vom System mit 0·01 n. NaOH sich erkennbar nach geringerem Phenolgehalt verschiebt, der beim System mit 0·1 n. NaOH 10% Phenol beträgt.

An der phenolreichen Seite bleibt in dem System mit 0·01 n. HCl bis zu dem mit 0·01 n. NaOH die Grenze der Mischungslücke praktisch die gleiche wie bei dem mit Wasser, u. zw. bei rund 63% Phenol. Nur mit stärkerem HCl-Gehalt, bei 0·1 n., verschiebt sie sich, vermutlich wegen Rückdrängung der Dissoziation des Phenols nach höheren Phenolgehalten (bis 68%), anderseits in 0·1 n. NaOH vermutlich wegen der erst bei höherer NaOH-Konzentration genügend sich auswirkenden Phenolatbildung nach geringerem Phenolgehalt von rund 59% Phenol.

Bei den Versuchen *mit* Rührung, die in Fig. 3 durch ausgezogene Kurven mit den entsprechend verschiedenartig bezeichneten Meßpunkten dargestellt sind, sieht man, daß im homogenen Gebiet die genannten Zusätze der angewandten Konzentrationsbereiche im allgemeinen gleichfalls wenig ausmachen, nur auf der phenolreichen Seite erhöhen die Zusätze unterschiedslos die innere Reibung etwas, die $\frac{1}{10}$ n. Lauge verhältnismäßig am stärksten.

Die größten Unterschiede durch die genannten Zusätze treten bei Rührung im Gebiet der Mischungslücke auf, u. zw. sehr wahrscheinlich infolge der durch sie bedingten Änderung des

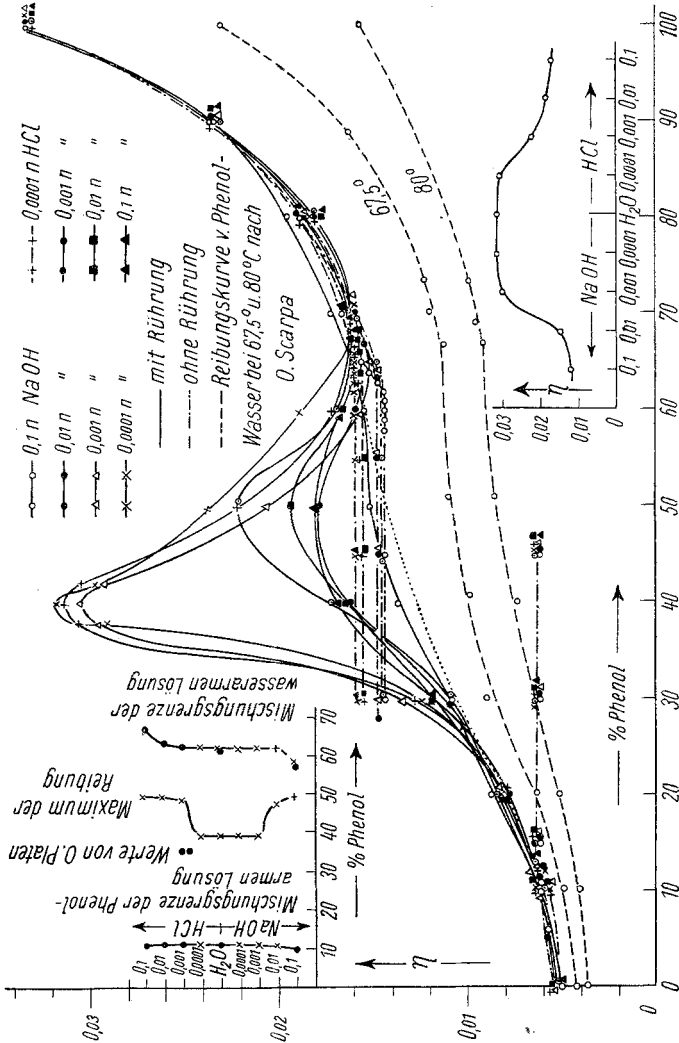


Fig. 3.

Wertes und vielleicht auch des Vorzeichens der Adsorptions-schicht an der Grenze der beiden flüssigen Phasen.

Man ersieht aus den einzelnen ausgezogenen Viskositätskurven sowohl, wie aus der in der Fig. 3 rechts unten dargestellten Abhängigkeit der maximalen Reibungswerte von der angewand-

ten Säure- bzw. Laugenkonzentration, daß in den Systemen mit 1/10.000 n. HCl, der 1/10.000 n. NaOH und 1/1000 n. NaOH der maximale Reibungswert praktisch der gleiche bleibt, wie im System Phenol—reines Wasser. Nur unbedeutend ist der maximale Wert der inneren Reibung im System mit 1/10.000 n. NaOH höher. In diesen vier Systemen bleibt auch die Lage des Maximums die gleiche, u. zw. bei 40% Phenol (vgl. linke obere Zeichnung in Fig. 3).

Mit weiter steigendem Säuregehalt und in rascherem Maße mit weiter steigendem NaOH-Gehalt nimmt der Wert der maximalen Reibung stetig ab und gleichzeitig verschiebt sich die Lage des Maximums nach der phenolreichen Seite bis auf Werte von 50% Phenol.

Die Verminderung des maximalen Wertes im System Phenol mit 0·1 n. NaOH geht so weit, daß das Maximum nahezu einem Wendepunkt sich nähert und der Verlauf der Kurve der inneren Reibung sich in ihrer Form sehr stark dem Verlauf der Reibungskurve, im homogenen molekulardispersen Gebiet oberhalb des kritischen Punktes angleicht, wie sie SCARPA bei 67·5° bzw. 80° untersucht hat. Die Abnahme der inneren Reibung ist hier jedenfalls auf weitergehende Verteilung der beiden flüssigen Phasen mehr nach der Art der Verteilung kolloidaler Systeme zurückzuführen. Denn in dem Gebiet der Mischungslücke tritt mit dem System sowohl erst mit 1/10 n. HCl, als erst mit 0·1 n. NaOH jene Opaleszenz auf, die als Vorstadium der Entmischung beim Abkühlen eines beschränkt mischbaren Flüssigkeitsgemisches von Temperaturen oberhalb des kritischen Lösungspunktes in dessen Nähe auftritt und dem Durchlaufen kolloidaler Verteilungsgrade entspricht. Man darf also vermuten, daß in 1/10 n. Salzsäure eine negative Aufladung der Phenol- und eine positive der Wasserteilchen zu einem solchen Wert der Adsorptionsdoppelschicht erfolgt, wie er zur Stabilisierung kolloidaler Dimensionen nötig ist. Verringerung der Wasserstoffionenkonzentration bedingt die Bildung größerer Teilchen; steigert man die Alkalikonzentration, so dürfte es zu einer Umladung in dem Sinne kommen, daß die wässrige Schicht durch OH'-Ionen negativ, die Phenolschicht infolge Phenolatbildung und Adsorption von Na'-Ionen positiv geladen wird, es also gegenüber den wässrigen und salzsauren Lösungen zu einer Umladung der Adsorptionsschicht dem Vorzeichen nach kommt, wobei der Wert der Ladung der Doppelschicht wieder ein solcher ist, daß die Stabilisierung von Teil-

chen solcher Dispersionsgrade ermöglicht wird, wie es zum Auftreten von Opaleszenzerscheinungen nötig ist.

Zusammenfassung.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß, wie besonders im System Phenol—Wasser gezeigt wurde, durch kräftiges Rühren beschränkt mischbarer Flüssigkeitsgemische, im Gebiet der Mischungslücke Verteilungen hergestellt werden können, die durch maximale Werte der inneren Reibung sich auszeichnen und als Modellsystem von Übergängen zu den Emulsionskolloiden aufgefaßt werden können.

Durch geeignete Säure- bzw. Alkalizusätze wird eine weitgehende Peptisation, die mit einer Abnahme der inneren Reibung Hand in Hand geht, entsprechend steigender Verteilung in der *Richtung* molekular disperser Systeme hervorgerufen.

Das Auftreten, die Lage und die Werte der Maxima der Zähigkeit werden nicht nur allein durch die Verteilungsart der beiden Phasen bzw. durch Strukturviskosität bedingt, sondern sicher auch durch den Wert und das Vorzeichen der Ladung in deren Adsorptionsgrenzschichten, die natürlich wohl auch erstere beeinflussen wird, aber, wie vor allem die stärkere Veränderung der maximalen Werte der Reibung im Entmischungsgebiet durch Säure- und Alkalizusätze zeigt, durch Veränderung der Teilchengröße auf die Werte der inneren Reibung wirken.

Im Gebiet der Mischungslücke, wo — vielleicht ausgenommen in 0·1 n. HCl und 0·1 n. NaOH — kaum submikrone Verteilung vorliegt, dürfte eine Beeinflussung der inneren Reibung im Sinne von SMOLUCHOWSKI²¹, wie sie durch die, durch die Bewegung der geladenen Teilchen entstehenden kataphoretischen Ströme erfolgen könnte und die vom Elektrolytzusatz abhängig ist, kaum eine Rolle spielen, weil sich eine solche in genügendem Maße erst bei sub- oder amikronischer Verteilung auswirken kann und für die Frage der Stabilität überhaupt nicht in Frage kommt.

²¹ Zeitschr. f. Kolloidchem. 18, 1916, S. 190.