anderer Konstanten, vielleicht auch auf Kürzen bei der Rechnung zurückzuführen. Den Einwand Wiegner's, daß der gradlinige Lichtstrahl nur dann den ein-, zwei- oder n-fachen Weg in die Teilchen zurückzulegen habe, wenn sich sämtliche neu hinzutretenden Teilchen nur in der einen Strahlenrichtung einordnen würden, kann ich nicht gelten lassen; nach meiner Meinung müssen alle neu hinzutretenden Teilchen sich in der ursprünglichen Strahlenrichtung einordnen, oder, was auf dasselbe hinauskommt, in dazu parallelen Strahlenrichtungen.

Wie ich schon früher gezeigt habe⁷⁾, führt diese geometrisch-optische Ableitung zu denselben Ergebnissen wie die Anwendung der Mischungsregel auf die Refraktion nach der n-Formel. Aus denselben geometrisch-optischen Vorstellungen ergibt sich auch die Konstanz des Ausdrucks $\frac{n-1}{d}$, wenn man die Stoffe als disperse Systeme mit Lichtäther als Dispersionsmittel auffaßt. Es sei in Anlehnung an die früheren Betrachtungen⁸⁾

⁷⁾ R. Wintgen, Ueber den Einfluß der Komplexbildung auf Raumerfüllung und Lichtbrechung usw. Diss. (Bonn 1908); Rimbach u. Wintgen, Zeitschr. f. physik. Chem. **74**, 323 (1910).

⁸⁾ Kolloidchem. Beih. **7**, 270 (1915).

	Substanz	Moleküle	Lichtäther
Dichte	d_s	d_M	
Gewicht	p	p	0
spez. Volum	v_s	v_M	
Volum	$p \cdot \tilde{v}_s$	$p \cdot v_M$	$p \cdot v_s - p \cdot v_M$
Lichtgeschwindigkeit	g_s	g_M	g_A
Zeit zum Durchlaufen	t_s	t_M	t_A
Brechungsindex	n_s	n_M	1

$$t_A = \frac{(p \cdot v_s - p \cdot v_M) K_A}{g_A}; \quad t_M = \frac{p \cdot v_M \cdot n_M \cdot K_M}{g_A};$$

$$t_s = \frac{p \cdot v_s \cdot n_s \cdot K_s}{g_A}$$

$$t_s = t_M + t_A$$

$$\frac{p \cdot v_s \cdot n_s \cdot K_s}{g_A} = \frac{p \cdot v_M \cdot n_M \cdot K_M}{g_A} + \frac{(p \cdot v_s - p \cdot v_M) K_A}{g_A}$$

$$K_s = K_A = K_M$$

$$v_s (n_s - 1) = v_M (n_M - 1) = K.$$

Der Refraktionsausdruck $\frac{n-1}{d}$ ist also eine Konstante.

Dreiphasige Emulsionen.

Von H. Bechhold, L. Dede und L. Reiner. (Eingegangen am 18. Okt. 1920.)

(Aus dem Institut für Kolloid-Forschung zu Frankfurt a. M.; Direktor Prof. Dr. Bechhold.)

Bringt man in ein Gefäß mit zwei sich nicht mischenden Flüssigkeiten z. B. Benzol und Wasser ein in beiden unlösliches Pulver z. B. Ton, so schichtet sich nach dem Umschütteln das Pulver meistens quantitativ in die Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten. Das Phänomen ist vielfach beobachtet und wiederholt worden [vgl. von neueren Arbeiten Hofmann¹⁾, des Coudres²⁾, Reinders³⁾]. Die Erscheinung ist ganz frappant und läßt sich ohne Versager im Reagenzglas jederzeit demonstrieren. Man hat die verschiedensten Flüssigkeiten verwendet: z. B. Wasser mit Chloroform, Xylol und Petroleum, ebenso die verschiedensten Pulver, wie Mennige,

Zinnober, Gips u. a. Durch die Anwendung des Phänomens auf die Trennung der Erze von ihrer Gangart (Schwimmaufbereitung, Flotationsverfahren) hat es in den letzten Jahren auch eine hohe technische Bedeutung gewonnen.

Nimmt man größere Mengen des Pulvers, so erhält man Emulsionen. Das Pulver umhüllt die einzelnen Tröpfchen der dispersen Phase und hindert das Zusammenfließen; es bildet ein Gerüst. Während Benzol und Wasser nach kräftigem Durchschütteln sich sofort trennen, erhält man bei Zusatz von Ton haltbare Emulsionen. Auch dieses Phänomen ist wiederholt beschrieben [siehe Pickering⁴⁾, Hofmann⁵⁾, Bancroft⁶⁾].

¹⁾ F. B. Hofmann, Zeitschr. f. physik. Chem. **83**, 385 u. ff. (1913).

²⁾ des Coudres, Arch. f. Entwicklungsmechanik **7** (1898).

³⁾ W. Reinders, Koll.-Zeitschr. **13**, 235 u. ff. (1913).

⁴⁾ S. U. Pickering, Koll.-Zeitschr. **7**, 11 u. ff. (1910).

⁵⁾ F. B. Hofmann, loc. cit.

⁶⁾ W. Bancroft, Journ. Phys. Chem. **1912**, 177, 345, 575, 739; **1913**, 501 u. ff.

Wir brauchen hier kaum zu erwähnen, welche enorme Bedeutung die Kenntnis der Emulsionen, für die kaum die Grundlagen bis jetzt festgestellt sind, hat. Von der Stiefelwiche bis zur Lebertranemulsion, vom Saft der Wolfsmilch bis zum fertigen Gummi, hunderte von Spezialitäten, die wir in den Rezeptbüchern für Drogisten, in der Pharmakopöe und bei den Kosmetikern finden, die plastischen Massen, unzählige Produkte, die bisher ein höchst unwissenschaftliches Dasein führten, sind Emulsionen; sie stehen vorläufig im Verhältnis zur Wissenschaft, wie das Kochbuch zur Ernährungsphysiologie. Auch für die Metallegierungen, als Emulsionen betrachtet, dürften sich neue Anregungen ergeben. Auf der anderen Seite spielen sie in der Biologie eine überaus wichtige Rolle. Am bekanntesten unter den Emulsionen ist die Milch, nicht weniger die Nervensubstanz. Erwähnen wir zum Schluß noch, daß der Emulsionstherapie vielleicht eine erhebliche Bedeutung zuzusprechen ist, so dürfte wohl der Berechtigungsnachweis für den Plan einer eingehenden quantitativen Analyse der Emulsionen erbracht sein.

Wir haben soeben Emulsionen im allgemeinen nicht auseinandergehalten von den eingangs erwähnten dreiphasigen Emulsionen. Inwieweit wir dazu berechtigt sind, mag sich später erweisen.

Experimenteller Teil.

Versuchsanordnung.

Die Versuche wurden meist in verschließbaren Meßzylindern teils von 50, teils von 100 ccm Inhalt vorgenommen. Die Flüssigkeiten und Pulver wurden eingebracht, meistens zehn Minuten kräftig geschüttelt und nach 24 Stunden langem Stehen das Volumen der Schichten in der Teilung abgelesen. Kurz nachdem die geschüttelten Massen etwas geruht hatten, trat eine Trennung der Schichten ein: unten setzte sich die spezifisch schwerere Flüssigkeit (meist Wasser) ab, auf ihr ruhte eine Emulsionsschicht und über ihr die spezifisch leichtere Flüssigkeit, z. B. Benzol. Es zeigte sich, daß nach zehn Minuten kräftigen Schüttelns das Maximum der Emulsionsbildung erreicht war und daß nach 24 Stunden weitere Trennung der Flüssigkeiten voneinander und vom Pulver nicht mehr erfolgte.

Als Flüssigkeiten verwendeten wir meistens — insbesondere für quantitative Versuche — Wasser-Benzol und Wasser-Paraffinöl. Aus Handversuchen ergibt sich jedoch, daß auch

andere nicht mischbare Flüssigkeiten, wie Wasser-Nitrobenzol, -Anilin, -Isobutylaldehyd, -Schwefelkohlenstoff u. a. mit Hilfe fester Pulver emulgierbar sind.

Wie schon erwähnt, wurden die verschiedensten feinverteilten Körper zur Emulgierung zweier Flüssigkeiten benützt. Mit Zinkstaub, Eisenstaub, Ton, Kieselgur gelingt es ebenso, wie mit Hefe, Hämoglobin oder Eiweißlösungen. Ein Vergleich zwischen diesen Versuchen ist aber nicht ohne weiteres möglich, weil außer der chemischen Verschiedenheit dieser Substanzen noch die Verschiedenheit einiger physikalischer Eigenschaften die Emulsionsbildung beeinflußt (spez. Gew., Korngröße, Benetzbarkeit).

1. Korngröße.

Es wurde Tonpulver verwendet von einem zu Kriegsseife benutzten Ton, der uns seitens der Firma Gustav Böhm, Offenbach a. M., zur Verfügung gestellt war. Der an sich schon sehr feine Ton wurde durch Aufschwemmen in Wasser und Dekantieren in drei Sorten von verschiedener Korngröße zerlegt, die wir als „grob“, „mittel“ und „fein“ bezeichnen wollen. Die groben Tonteilchen hatten etwa den fünffachen Durchmesser der feinen. Es wurden je 2 g Ton zu 49 ccm Wasser 49 ccm Rohbenzol⁷⁾ gesetzt und aus je zwei Proben, die übrigens voneinander kaum abwichen, das Mittel genommen. Es wurde, wie beschrieben, 10 Minuten geschüttelt und dann zum Absetzen hingestellt. Tabelle Ia zeigt die Resultate nach 24 Stunden.

Tabelle Ia.
Rolle der Korngröße der festen Phase (Ton).

	Wasser	Emulsion	Benzol
Ton grob . .	36 ccm	64 ccm	—
Ton mittel . .	29 „	71 „	—
Ton fein . .	31 „	69 „	—

Es erreicht also die Emulsionsbildung bei einer gewissen Korngröße des Tons ein Maximum und nimmt bei weiterer Vergrößerung der Oberfläche ab.

Auch Kieselgur wurde in gleicher Weise durch Aufschwemmen und Dekantieren in einem „groben“ und „feinen“ Anteil zerlegt. Der Versuch wurde wie oben, diesmal jedoch mit Reinbenzol, angestellt.

⁷⁾ Unterschied zwischen Rohbenzol und Reinbenzol siehe S. 8.

Tabelle Ib.
Rolle der Korngröße der festen Phase (Kieselgur).

	Wasser	Emulsion	Benzol
Kieselgur grob	51 ccm	10 ccm	40 ccm
Kieselgur fein	38 "	60 "	2 "

Der Versuch zeigt noch charakteristischer die Bedeutung der Feinheit des Pulvers für die Emulsionsbildung. Ein Vergleich der absoluten Werte mit dem ersten Versuch ist nicht zugänglich, weil im ersten Rohbenzol, im letzten Reinbenzol verwendet wurde.

Es läge sehr nahe, die Versuche mit noch feineren Suspensionen, nämlich Suspensions-Kolloiden, zum quantitativen Vergleich durchzuführen. Versuche mit kolloidem Berlinerblau gelangen jedoch nicht, da Lösungen mit entsprechender Konzentration bereits eine Paste bilden. Versuche mit anderen sehr fein verteilten kolloiden organischen Substanzen fielen

wie folgt aus: 2 Proz. Hämoglobininlösung bzw. 2 Proz. Eiweißlösungen wurden mit gleichen Volumina (50 : 50 ccm) Benzol, wie üblich, behandelt. Hämoglobin gab 62 ccm Emulsion, Eiweiß 59 ccm. Wurden die wässrigen Lösungen so verdünnt, daß man aus ihnen mit einer Pipette 25 ccm Lösung mit ebensoviel destilliertem Wasser ersetzte und wieder schüttelte, so änderte sich das Emulsionsvolumen nicht. Die Hämoglobin- und Eiweißemulsionen wurden mit 2 g Ton weiter emulgiert. Das Emulsionsvolumen vergrößerte sich nicht wesentlich. Die Emulsion ist fester geworden.

II. Die Zusatzwirkung.

Als die Versuche begonnen wurden, war kein Reinbenzol zur Verfügung. Wir benutzten daher das durch Vermittlung der Kriegsrohstoffabteilung erreichbare Benzol, welches als Motortriebstoff dient. Als die Versuche (Wasser-Benzol-Ton) dann mit reinem Benzol wiederholt wurden, klappten sie nicht. Die Emulsionsbildung war überaus herabgesetzt. Vgl. Tab. II.

Tabelle II.

Emulsionsbildung mittels Ton zwischen Wasser-Reinbenzol und Wasser-Rohbenzol (50 ccm Ton Suspension + 50 ccm Benzol).

Ton/Wasser	Reinbenzol	Emulsion	Wasser	Rohbenzol	Emulsion	Wasser
1 : 5	—	100	Spur	—	100	—
1 : 10	2	55	43 mit viel Ton	—	85	15 mit 1 ccm Ton
1 : 20	10	40	50 " " "	Spur	66	34 mit viel Ton
1 : 50	keine Emulsionsbildung Ton im Wasser			0,5	64	36
1 : 100				< 1,0	61	38

Um der Ursache nachzugehen, schüttelten wir unser Rohbenzol mit etwas konzentrierter Salzsäure, wuschen es zweimal mit Wasser aus, destillierten in vier Partien und benutzten die Fraktion, welche zwischen 82 — 98° C übergang. Die Versuche mit dieser Fraktion gaben wieder schlechte Resultate. Wurde aber zu Reinbenzol etwas von der Substanz gegeben, welche mit Salzsäure ausgeschüttelt war (vorherige Neutralisation durch KOH), so war das Emulgierungsvermögen wieder hergestellt. Es mußte also durch eine basische Substanz bedingt sein, welche in Rohbenzol vorkommt. Als solche war mit Wahrscheinlichkeit Pyridin anzusprechen. Kontrollversuche erwiesen die Berechtigung unserer Annahme. Es war nicht nur der basische Charakter des Pyridins, welcher die Emulsionsbildung begünstigte, denn Kalilauge wirkte bei weitem nicht so stark in dem Sinne wie Pyridin.

Im Reagenzglasversuch wurde festgestellt, ob auch andere Zusätze zu Reinbenzol die

Emulsionsbildung mit Wasser bei Gegenwart von Ton begünstigen. Es ergab sich dabei die überraschende Tatsache, daß dies für alle untersuchten Stoffe zutrifft. Es wurden zugesetzt (meistens genügt bereits ein Tropfen):

Essigsäure	Natriumhydroxyd
Nitrobenzol	Natriumchlorid
Alkohol	Bariumchlorid
Benzylcyanid	Kaliumsulfat
Chlorkohlensaures Aethyl	Natriumphosphat
Aethylentetrachlorid	Magnesiumsulfat
Amylalkohol	Natriumnitrat
Dimethylanilin	Kaliumcyanat
Diäthylanilin	Kresotinsaures Natrium
Phenylhydrazin	Phenolsulfosaures Natrium
	Seignettesalz

Zunehmender Zusatz dieser Stoffe bedingt häufig etwas Dünnerwerden der Emulsion, die dann bei weiterem Zusatz wieder fester wird. (Besonders charakteristisch bei chlorkohlensaurem Aethyl und Phenylhydrazin.) Siehe Tab. III u. IV.

Tabelle III.

Angewandt: 1 g Ton, 25 ccm molare Salzlösung, 25 ccm Reinbenzol und wachsende Verdünnung der wässrigen Lösung.

Lösung	enthält g Salz in 100 ccm Wasser	$\frac{1}{1}$ mol.			$\frac{3}{4}$ mol.			$\frac{1}{2}$ mol.			$\frac{1}{4}$ mol.			$\frac{1}{8}$ mol.		
		H ₂ O	Emul- sion	Benzol	H ₂ O	Emul- sion	Benzol	H ₂ O	Emul- sion	Benzol	H ₂ O	Emul- sion	Benzol	H ₂ O	Emul- sion	Benzol
Kochsalz	5,846	20,5	29,0	0,5	20,5	28,0	2,0	20,5	29,0	0,5	20,5	28,5	1,0	21,0	27,0	2,0
Kaliumsulfat	10,900	9,8	40,2	Spur	10,0	40,0	Spur	12,5	37,5	Spur	12,0	38,0	Spur	13,0	37,0	Spur
Natriumazetat	13,610	21,0	27,5	1,5	20,5	28,0	2,0	20,5	28,0	1,5	20,5	27,0	2,5	21,0	28,0	1,0
Bariumchlorid	24,432	20,5	29,0	0,5	20,0	30,0	0,5	19,5	29,5	1,0	20,0	28,5	1,5	20,5	28,5	1,0
Seignettesalz	20,713	15,0	35,0	0,5	14,0	36,0	Spur	14,5	35,5	Spur	15,5	34,5	Spur	17,0	32,5	0,5
Natrium cresotinicum	16,806	12,5	38,0	Spur	13,5	37,0	—	15,5	34,5	—	19,0	30,0	1,5	20,5	28,5	1,0
Phenolsulfosaures Natrium	23,322	13,5	37,0	—	15,0	35,0	—	15,5	34,5	—	15,5	34,0	0,5	17,0	33,0	Spur
Pyridin	7,905	11,0	39,0	0,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Lösung	enthält g Salz in 100 ccm Wasser	$\frac{1}{16}$ mol.			$\frac{1}{32}$ mol.			$\frac{1}{64}$ mol.			$\frac{1}{128}$ mol.			$\frac{1}{256}$ mol.		
		H ₂ O	Emul- sion	Benzol	H ₂ O	Emul- sion	Benzol	H ₂ O	Emul- sion	Benzol	H ₂ O	Emul- sion	Benzol	H ₂ O	Emul- sion	Benzol
Kochsalz	5,846	21,5	25,5	3,0	21,5	25,5	3,0	22,5	23,5	4,0	22,5	23,5	4,0	23,0	22,0	5,0
Kaliumsulfat	10,900	16,0	34,0	Spur	15,5	34,5	Spur	17,0	32,5	0,5	18,0	31,5	0,5	19,5	29,5	1,0
Natriumazetat	13,610	21,5	23,5	5,0	22,5	25,5	2,0	22,5	22,5	5,0	22,5	24,0	3,5	23,0	22,5	4,5
Bariumchlorid	24,432	21,0	27,0	2,0	21,0	27,0	2,0	21,5	24,5	4,0	21,5	26,0	2,5	21,5	25,5	3,0
Seignettesalz	20,713	15,5	31,0	0,5	20,0	29,0	1,0	21,0	27,0	2,0	21,5	27,5	1,0	21,5	27,5	1,0
Natrium cresotinicum	16,806	21,0	29,0	Spur	22,0	28,0	Spur	22,0	27,0	1,0	21,5	28,0	0,5	21,5	27,5	1,0
Phenolsulfosaures Natrium	23,322	18,5	31,5	—	20,0	29,0	1,0	22,5	26,5	1,0	23,0	25,5	1,5	23,5	25,0	1,5
Pyridin	7,905	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle IV.

Angewandt: 1 g Trockenhefe, 25 ccm Reinbenzol, 25 ccm $\frac{1}{16}$ molare Lösung, steigende Konzentration durch Zugabe reiner Reagenzien.

Lösung	$\frac{1}{1}$ mol.			$\frac{3}{4}$ mol.			$\frac{1}{2}$ mol.			$\frac{1}{4}$ mol.			$\frac{1}{8}$ mol.			$\frac{1}{16}$ mol.		
	H ₂ O	Emul- sion	Benzol	H ₂ O	Emul- sion	Benzol	H ₂ O	Emul- sion	Benzol	H ₂ O	Emul- sion	Benzol	H ₂ O	Emul- sion	Benzol	H ₂ O	Emul- sion	Benzol
Pyridin I	24,0	12,0	21,9	20,2	35,7	—	20,0	33,9	—	18,0	33,9	—	16,7	33,3	—	16,0	34,0	—
" II	27,8	3,5	26,7	26,0	4,0	25,9	22,5	31,4	—	21,5	30,4	—	21,5	26,5	—	20,0	30,0	—
Alkohol I	21,0	33,8	Spur	20,0	33,6	Spur	20,0	32,4	—	18,5	32,7	—	17,5	32,5	—	16,5	33,5	—
" II	23,5	31,3	—	23,0	30,6	—	22,5	29,9	—	21,5	29,7	—	20,8	28,7	—	19,0	31,0	—
Kaliumsulfat I	—	—	—	—	—	—	19,0	31,0	—	18,0	32,0	—	18,0	32,0	—	18,0	32,0	—
" II	—	—	—	—	—	—	23,5	26,5	—	23,5	26,5	—	22,0	28,0	—	20,5	29,5	—

Unter den Zusätzen finden wir solche, die nur in Benzol (z. B. Nitrobenzol, Dimethylanilin u. a.), nur im Wasser (z. B. Natriumnitrat, Magnesiumsulfat u. a.) und welche, die in beiden Flüssigkeiten (z. B. Pyridin, Amylalkohol u. a.) löslich sind. Wir finden Nichtelektrolyte und Stoffe, die fast vollkommen oder nur teilweise elektrolitisch dissoziiert sind. Wir finden Säuren, Basen, Salze und bei all diesen Stoffen ist die Wirkung wenigstens qualitativ die gleiche.

Die quantitative Wirkung der Zusätze wurde in verschiedenen Versuchsanordnungen geprüft. Einmal so, daß sowohl die Menge der festen Phasen, wie auch die Flüssigkeitsvolumina konstant gehalten wurden. Dann veränderten wir außer der Menge des Zusatzes auch die Menge

der festen Phase. Und schließlich die Verhältnisse der Flüssigkeitsvolumina bei konstanter Menge fester Phase. Die beiden letzteren Versuchsreihen werden nach der Beschreibung der entsprechenden Versuchsanordnungen ohne Zusätze besprochen. (Vgl. S. 12, 14, 15.) Hier folgen Versuche mit konstanter fester Phase (Ton bzw. Hefe) und konstanten Flüssigkeitsvolumina.

Ton. Es wurden molare Lösungen nachstehender, in Benzol unlöslicher Salze und als Vergleich auch eine molare Pyridinlösung (sowohl in Wasser wie auch in Benzol gut löslich) hergestellt. Zu je 25 ccm der in der Tab. III angeführten Salzlösungen wurden 25 ccm Reinbenzol und 1 g Ton gesetzt. Dann wurde in

üblicher Weise geschüttelt und das Emulsionsvolumen nach 24 Stunden abgelesen. Zwecks Verdünnung wurde eine Pipette unter leichtem Ueberdruck durch die Emulsionsschicht hindurchgeführt, mit ihr 6,25 ccm wässrige Lösung entnommen und diese durch 6,25 ccm reines Wasser ersetzt. Später wurden 12,5 ccm Lösung mit Wasser ersetzt. Auf diese Weise wurde die Salzlösung bis zur M/256 verdünnt. Die Resultate sind in Tabelle III wiedergegeben.

Fig. 1 25 ccm Salzlösung (wachsende Verdünnung) + 25 ccm Benzol (Tonemulsion).

Man sieht, daß mit abnehmender Konzentration der Salze in erster Annäherung auch das Emulsionsvolumen abnimmt. Jedoch darf man die Schwankungen des Emulsionsvolumens bei hohen Salzkonzentrationen nicht außer acht lassen. Wie aus späteren Versuchen ersichtlich (Versuche mit wechselnden Mengen Zinkstaub und Zusätze) ist das Auftreten eines Maximums des Emulsionsvolumens manchmal ganz ausgeprägt.

Beziehungen zwischen spezifischem Gewicht der Salzlösungen, Wertigkeit der Ionen oder elektrolytischer Dissoziation der Salze und ihrer Wirksamkeit ist nicht festzustellen. Derartige Untersuchungen wie bei zweiphasigen Emulsionen sind hier nicht möglich [vgl. insbesondere Ellis⁸⁾, Powis⁹⁾ u. a.]. Sowohl der elektrochemische Charakter der meisten Suspensionen, wie auch rein physikalische Eigenschaften derselben komplizieren das Problem.

Hefe. Es wurden zwei verschiedenartig vorbehandelte Hefelösungen hergestellt: Je 150 ccm

käufliche Hefe wurde 15 Minuten auf 100° erwärmt, dann abgekühlt und filtriert. Es wurden die Trockenrückstände bestimmt: Bei Hefe I ergab sich 9,87 Proz. Trockensubstanz, 90,13 Proz. Wasser; bei Hefe II 34 Proz. Trockensubstanz und 66 Proz. Wasser. Aus beiden wurde eine je zweiprozentige Aufschwemmung hergestellt. Von Hefe aufschwemmung I und II wurden nun je 25 ccm mit 25 ccm Benzol und 1/16 Mol pro Liter Alkohol, Pyridin bzw. Kaliumsulfat versetzt und in üblicher Weise emulgiert.

Wie aus Tabelle IV ersichtlich, entspricht jedem Zusatzstoffe bei gegebener Art und Menge von Hefe eine Konzentration, bei welcher das Emulsionsvolumen ein Maximum ist. Dann fällt das Emulsionsvolumen, um nachher wieder etwas zu wachsen. Diese Verhältnisse sind in Fig. 2 graphisch dargestellt.

Um eine eventuelle Wirkung des Zusatzes auf die Absetzbarkeit des Tons zu prüfen, wurden in einem graduierten Zylinder 1 g Ton mit 25 ccm Wasser geschüttelt und nachher neben der Kontrolle jeder Probe 10 Tropfen Pyridin, Alkohol, Essigsäure zugesetzt. Nur bei der Probe der Essigsäure erfolgte, was ja nicht überrascht, eine rasche Klärung. Die Absetzbarkeit des Tons kann somit für die Beständigkeit und Volumen der Emulsion nicht in Betracht kommen.

Kontrollen, die angesetzt wurden zwecks Feststellung einer möglicherweise von der festen

Fig. 2 25 ccm Lösung (wachsende Verdünnung) + 25 ccm Benzol (Hefeemulsion).

⁸⁾ C. Ellis, Zeitschr. f. physik. Chem. 79, 385.

⁹⁾ F. Powis, Zeitschr. f. physik. Chem. 89, 91, 172 u. 186.

Phase unabhängigen Wirksamkeit der Zusätze, fielen negativ aus. Die vorher erwähnten Zusätze (Essigsäure, Nitrobenzol usw.) bildeten keine Emulsion. Die Schichten trennten sich sofort.

Die verschiedene emulgierende Wirkung verschiedener Korngröße, die schon oben erwähnt wurde, wird auch durch Pyridinzusatz beein-

flußt, und zwar bei grobem Korn verhältnismäßig stärker als bei feinem.

Durch Aufschwemmen und Dekantieren gewonnener grob- und feinkörniger Kieselgur (je 2 g) wurde mit 50 ccm Wasser und 50 ccm Reinbenzol geschüttelt. Nach Ablesen dieser Versuche wurden zu denselben Emulsionen noch 2–40 Tropfen Pyridin zugesetzt.

Tabelle V.
Rolle der Korngröße der festen Phase bei Pyridinzusatz.

Kieselgur									
-fein					grob				
Pyridin	Wasser	Emulston	Benzol	Salz	Wasser	Emulsion	Benzol	Salz	
0	38,0	60,0 <small>grob fest</small>	2,0	10,0	51,0	10,0 <small>grob</small>	40,0	10,0	
2 Tr.	30,0	70,0 <small>mittel fein fest</small>	Spur	1,5	47,0	39,0 <small>grob mittel fest</small>	14,0	7,0	
10 „	31,0	68,5 <small>feiner fester</small>	0,5	1,0	45,0	47,0 <small>grob mittel fest</small>	8,0	2,5	
20 „	32,0	67,0 „	1,0	2,0	44,0	54,0	2,0	1,0	
40 „	33,5	65,5	1,0	3,0	43,0	54,0	3,0	1,0	

Während bei Reinbenzol sich ein starker Bodensatz von Grob- und Feinkieselgur abgesetzt hatte, war er nach Pyridinzusatz nur gering. Das Pyridin hatte also den Kieselgur gewissermaßen in die wässrigen Zwischenräume zwischen das disperse Benzol gezogen und so die Emulsionsbildung begünstigt. Bemerkenswert ist, daß auf Pyridinzusatz zu Kieselgur-emulsionen ein Maximum des Emulsionsvolumens auftritt.

III. Veränderliche Mengen der festen Phase.

Ton. Es wurden 50 g Ton mit 50 g Wasser in einer Knetmaschine zusammengeknetet. Der so gewonnene Teig mit verschiedenen Mengen Wasser verdünnt und 50 ccm dieser Verdünnung mit 50 ccm Rohbenzol versetzt, 10 Minuten geschüttelt und 24 Stunden stehen gelassen. In der gleichen Weise wurden 50 ccm Verdünnung mit 50 ccm Paraffinöl behandelt. Die Resultate sind in Tabelle VI numerisch und in Fig. 3 graphisch dargestellt.

Der Verlauf der beiden Kurven in Fig. 3 ist ein sehr ähnlicher. 10 Proz. Ton auf das Gesamtvolumen vermag in beiden Fällen alles zu emulgieren. Der 20. Teil erzeugt noch ca. 50 ccm Emulsion. Die freie flüssige Phase

ist fast ausschließlich Wasser. Wenn auch die Oelphase auftritt, dann sinkt das Emulsionsvolumen rasch ab.

Fig. 3

Einwirkung wechselnder Tonmengen auf die Emulgierung von Wasser-Rohbenzol und Wasser-Paraffinöl.

Tabelle VI.

Einwirkung wechselnder Tonmengen auf die Emulgierung von Wasser-Rohbenzol und Wasser-Paraffinöl.

Ton g	Wasser ccm	Emul- sion ccm	Ben- zol	Wasser ccm	Emul- sion ccm	Para- finöl
10	—	100	—	—	100	—
5	15	85	—	14	86	—
2,5	34	66	Spur	32	68	—
1,0	36	63,5	0,5 ccm	45	55	Spur
0,5	38	61,0	<1,0 „	48	49	3 ccm
0,05	50	—	50,0 „	50	—	50 „

Hefe¹⁰⁾. Aus einer auf 63°¹¹⁾ erhitzte Hefe wurde eine Aufschwemmung, die 20 Proz. Trockensubstanz enthielt, hergestellt. Diese Suspension wurde in sieben Proben so verdünnt, daß verschiedene Hefekonzentrationen in je

¹⁰⁾ Die Hefezellen sind gleichmäßige etwa kugelige Gebilde von annähernd der gleichen Dimension wie unser feiner Ton. Sie wurde gewählt, um zu sehen, ob Unterschiede bestehen zwischen einem kompakten weder von Wasser noch Benzol usw. beeinflussbaren organischen Material und einem quellbaren kolloiden Pulver.

¹¹⁾ Die so behandelte Hefe scheint am geeignetsten zur Emulsionsbildung zu sein.

25 ccm Flüssigkeit waren. Es wurde zu diesen je 25 ccm Benzol hinzugefügt und wie üblich behandelt. Tabelle VII zeigt diese Resultate.

Tabelle VII.

25 ccm verschiedenen konz. Hefelösungen mit 25 ccm Benzol.

Hefe Proz.	H ₂ O	Emulsion	Ben- zol
20	—	50,0	—
10	10,0	40,0	Spur
5	17,5	32,0	0,5
2	21,5	28,0	0,5
1	22,0	17,0	1,0
0,4	23,0	20,0	7,0
0,1	23,0	15,0	11,5

Das Verhalten ist ähnlich wie beim Ton. Es ist nur auffallend, daß das Emulsionsvolumen hier fast stetig abnimmt. Möglicherweise liegt das an der starken Hydrophilie der Hefe.

Zinkstaub. Der gleiche Versuch wie mit Ton wurde auch mit Zinkstaub vorgenommen: 25 ccm Wasser, 25 ccm Reinbenzol und wechselnde Mengen Zinkstaub wurden zuerst ohne Zusatz, später mit 2, 4, 7 Tropfen Pyridin in üblicher Weise emulgiert.

Tabelle VIII.

Je 25 ccm Wasser wurden mit je 25 ccm Reinbenzol und wechselnden Mengen Zinkstaub geschüttelt, dann wachsende Mengen Pyridin zugesetzt.

Zink- staub g	ohne Pyridin			2 Tr. Pyridin			4 Tr. Pyridin			7 Tr. Pyridin		
	Wasser	Emul- sion	Ben- zol	Wasser	Emul- sion	Ben- zol	Wasser	Emul- sion	Ben- zol	Wasser	Emul- sion	Ben- zol
10	0	43	7	0	45,5	4,5	0	44	6	0	40	10
5	0	41	9	0	43,5	6,5	0	43	7	16	27	7
2,5	14	34	2	8,5	40	1,5	8	41	1	8,5	41	0,5
1,0	10	37,5	2,5	13,5	34	2,5	14,5	33,5	2	15,5	33,5	1
0,5	24	3	23	23	13	14	22,5	22,5	5	21	26	3
0,2	fast 25	1	24	23,5	12,5	14	23,5	16,5	10	23	15	12
0,05	„ 25	Träube	25	24,5	Sack	25	24,5	Sack	25,5	24	Sack	26

Wie aus der ersten Kolonne der Tabelle VIII ersichtlich, ist die Menge der festen Phase auch hier für die Emulsionsbildung ausschlaggebend. Wenn wir uns zu der Ansicht bekennen, daß die Emulsionsbildung bedingt ist durch eine Membran, welche die feste Phase um die disperse flüssige Phase bildet, so sind die obigen Ergebnisse ohne weiteres verständlich. Zur Umhüllung eines Tropfens ist eben eine gewisse minimale Menge fester Phase erforderlich: je feiner das Pulver ist, um so mehr Tropfen wird es umhüllen können, um so mehr Emulsion kann sich

bilden. Ferner bei gleicher Korngröße wird sich um so mehr Emulsion bilden können, je mehr festes Pulver (Emulsionsbildner) vorhanden ist. Das gilt, bis ein Maximum erreicht ist, nämlich das Emulsionsoptimum. Jedoch ist eine Abweichung bei der Benzolphase auffallend. Während wir bei abnehmender Ton- und Hefemenge eine stetige Zunahme der Benzolphase wahrnehmen, nimmt bei Zinkstaub die Benzolphase zunächst ab, um erst nach Durchlauf eines Minimums stetige Zunahme aufzuweisen.

Es scheint, daß das Volumen der Emulsion vom spezifischen Gewicht der

festen Phase und der beiden Flüssigkeiten abhängt.

Wie aus geometrischen Überlegungen (siehe S. 18) folgt, ist zu jedem Volumen disperser Phase ein minimales Volumen der anderen flüssigen Phase bestimmt (diese Verhältniszahl ist 1,35). Ist das spezifische Gewicht der dispersen Phase leichter wie das der äußeren Phase, so wird die Emulsion nach oben, ist sie schwerer, dann wird sie nach unten zusammengepreßt. Falls der Unterschied der spezifischen Gewichte der inneren und äußeren Phase nicht groß ist — dies wird von der Art und Menge fester Substanz abhängen —, so kann sich die Emulsion ausbreiten.

Wenn wir beachten, daß die meisten Emulsionszustände praktisch nur als ein labiles Gleichgewicht anzusehen sind und daß bei inniger Mischung die Viskosität und Trägheit der Teilchen eine große Rolle bei der Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichtes spielt, dann ist es verständlich, daß, falls Ueberschuß an äußerer Phase vorhanden ist, die Entmischung begünstigt wird. Eine ähnliche Unstetigkeit findet man, wenn man aus verschiedenen Mengenverhältnissen der Flüssigkeiten bei konstanter Menge fester Substanz ausgeht. Ist die Benzol-

phase im großen Ueberschuß, dann bildet Zink keine Emulsion, bleibt jedoch in der Benzolphase und bildet einen Sack in der Grenzfläche.

Die Wirkung des Pyridins bei den verschiedenen Mengen Zinkstaub (horizontale Linien der Tabelle VIII) ist eine ähnliche, wie sie bei anderen Zusätzen (Ton und Hefe) beobachtet wurde (S. 9). Die dort besprochene Minima bzw. Maxima scheinen auch hier vorhanden zu sein, wenn sie auch nicht immer im Versuchsbereich liegen. Diese Maxima liegen bei verschiedenen Zinkstaubmengen bei verschiedenen Pyridinkonzentrationen.

IV. Das Emulsionsvolumen.

Um festzustellen, was der Gehalt verschiedener Emulsionsvolumina an den einzelnen Bestandteilen ist, wurde die Emulsion fraktioniert zentrifugiert. Es ist zu erwarten, daß in dieser Weise zuerst der Ueberschuß der äußeren Phase frei wird.

Ton-Wasser-Benzol-Emulsionen, die durch das Schütteln von verschiedenen Mengen Ton mit gleicher Volumina H_2O und Benzol entstanden sind, wurden 15 Minuten, dann 30 Minuten an der Wasserzentrifuge, schließlich 30 Minuten an der elektrischen Zentrifuge zentrifugiert.

Tabelle IX.
Zentrifugieren von Ton-Benzol-Wasser-Emulsionen.

		Ton 5 g/100 ccm				Ton 2,5 g/100 ccm				Ton 1,25 g/100 ccm				Ton 0,5 g/100 ccm				Ton 0,25 g/100 ccm			
		Ton	Wasser	Emulsion	Benzol	Ton	Wasser	Emulsion	Benzol	Ton	Wasser	Emulsion	Benzol	Ton	Wasser	Emulsion	Benzol	Ton	Wasser	Emulsion	Benzol
Wasser-Zentrifuge	15'	1,5	6,0	9,0	0	0,5	3,5	11,5	0	Spur	3	12	0	0,2	2,0	10	3,0	Spur	2,5	1,5	11,0
	30'	1,5	6,0	9,0	0	0,5	3,5	11,5	0	0,4	3	12	0	0,2	2,2	4,8	8,0	„	2,5	1,5	11,0
Elektr. Zentr.	30'	1,7	6,7	7,8	0,5	0,7	4,5	9,0	1,5	0,7	4	1	10	0,5	3,0	<0,5	11,5	Schichten getrennt			

Tabelle IX zeigt, daß die Abnahme des Emulsionsvolumens unter dem Einfluß der Zentrifugalkraft in ähnlicher Reihenfolge und Art folgt, wie unter dem Einfluß der Schwerkraft, wenn viel fester Körper von hohem spezifischen Gewicht zugegen ist. Bei den Tonemulsionen wird erst Wasser abzentrifugiert. Dann erst erfolgt die Abscheidung vom Benzol, die mit Trennung der Emulsion einhergeht.

V. Wechselnde Mengen der flüssigen Phasen.

In den bisher beschriebenen Versuchen haben wir die Emulgierbarkeit zweier Flüssigkeiten

mittels verschiedener Mengen eines feinverteilten festen Stoffes unter Hinzufügung verschiedener in geeigneten Konzentrationsverhältnissen emulsionfördernder Substanzen behandelt. Wir fanden, daß genügende Mengen fester Substanz, insbesondere solcher, deren spezifisches Gewicht klein ist, in weiten Grenzen verschiedene Mengenverhältnisse von Flüssigkeiten beständig emulgieren können.

Hält man jedoch die Menge der festen Phase konstant, so kann man Einblick gewinnen in die gegenseitige Beeinflussung der flüssigen Phasen und in die quantitative Wirkung des Zusatzes. Derartige ausführliche Versuche wur-

den mit Hefe-Benzol-Wasser und Ton-Benzol-Wasser ausgeführt.

Ton. 1-g getrockneter Ton wurde mit je 50 ccm Gesamtflüssigkeit, bestehend aus Benzol und Wasser, in wechselnde Verhältnisse versetzt und in bekannter Weise emulgiert. Die Reihenfolge des Zusammenbringens war Ton, Benzol, Wasser. Das Ablesen der Resultate geschah auch hier nach 24 Stunden.

Tabelle X.
Wechselnde Flüssigkeitsmengen
(Reihenfolge Ton-Wasser-Benzol).

	Flüssigkeits- Verhältnisse	Wasser	Emul- sion	Benzol
I	5 H ₂ O / 45 Benzol	5	—	45
II	10 " / 40 "	10	1,5	39
III	15 " / 35 "	15	2,5	33
IV	20 " / 30 "	15	35,0	Spur
V	25 " / 25 "	21	29,0	"
VI	30 " / 20 "	26	24,0	"
VII	35 " / 15 "	32	18,0	"
VIII	40 " / 10 "	38	12,0	"
IX	45 " / 5 "	44	6,0	"

In der ersten Kolonne der Tabelle X entspricht dem Verhältnis 20 ccm Wasser zu 30 ccm Benzol ein Maximum des Emulsionsvolumens, ein Maximum der verbrauchten Menge Benzol; jedoch kein ausgeprägtes Maximum der verbrauchten Menge Wasser. Die Emulsion ist grobkörnig. Verändert man jedoch die Mischungsreihe, wie es bei anderen Versuchen (siehe Tabelle XIa, ohne Pyridin) geschehen ist (Ton-Wasser-Benzol), dann ist der Endzustand ein verschiedener, das Emulsionsmaximum liegt bei 30 ccm Wasser zu 20 ccm Benzol.

Dann wurden zu der Emulsionsreihe (Tabelle XIa) 2 Tropfen Pyridin zu jeder Probe hinzugefügt und neu emulgiert (10 Minuten langes Schütteln, Ablesung nach 24 Stunden). Das Maximum des Emulsionsvolumens hat sich vom Verhältnis 30 ccm Wasser : 20 ccm Benzol zu 20 ccm Wasser : 30 ccm Benzol verschoben. Die Emulsion ist fest geworden und bleibt auch bei wasserreicheren Mischungen so. Verfährt man ähnlich weiter, indem man 4, 7, 10, 15, 20 und 40 Tropfen Pyridin zusetzt, so verschiebt sich das Maximum des Emulsionsvolumens noch weiter in der Richtung der wasserarmen Mischungen. Bei 10 Tropfen Pyridin liegt es bei 15 ccm Wasser : 35 ccm Benzol. Die Emulsion wird dabei auch fester und feiner. Auch fällt bei Gegenwart von Pyridin das Emulsionsvolumen nicht so steil ab, wenn man sich den in wasserreicheren Mischungen nähert. So wird bei Gegenwart von 10 Tropfen Pyridin geringe Menge Wasser in viel Benzol und wenig Benzol in viel Wasser vollständig emulgiert.

Anschaulich zeigt diese Verhältnisse die graphische Darstellung in Fig. 4. Auf der Abszisse werden die Mischungsverhältnisse von Wasser und Benzol aufgetragen, auf der Ordinate die Anzahl der Tropfen Pyridin. Zu jeder Verhältniszahl Wasser-Benzol gehören zwei Kurven, die die Abnahme der Flüssigkeitsvolumina mit der Vermehrung des Pyridinzusatzes veranschaulichen. Zwischen einem solchen Kurvenpaar liegt ein Gebiet, welches der Emulsionphase angehört. Rechts von diesem Bereich liegt dasjenige des reinen Benzols, links das des Wassers. Man sieht so anschaulich die Verschiebung des Emulsionmaximums mit dem Pyridinzusatz.

Fig. 4 Emulsionsbildung bei verschiedenen Flüssigkeitsverhältnissen

Anmerkung: Ein jedes Kurvenpaar umschließt das Gebiet der entsprechenden Emulsion. Links des Kurvenpaares liegt das Gebiet der Wasser-Phase; rechts das der Benzol Phase.

Tabelle XIa.
Wechselnde Flüssigkeitsmengen bei Pyridinzusatz (a), später Salzsäurezusatz (b).

Flüssigkeits- Verhältnisse Wasser/Benzol	ohne Pyridin			2 Tr. Pyridin			4 Tr. Pyridin			7 Tr. Pyridin			10 Tr. Pyridin			15 Tr. Pyridin			20 Tr. Pyridin			40 Tr. Pyridin			
	Wasser ccm	Emuls. ccm	Benzol ccm	Wasser ccm	Emuls. ccm	Benzol ccm	Wasser ccm	Emuls. ccm	Benzol ccm	Wasser ccm	Emuls. ccm	Benzol ccm	Wasser ccm	Emuls. ccm	Benzol ccm	Wasser ccm	Emuls. ccm	Benzol ccm	Wasser ccm	Emuls. ccm	Benzol ccm	Wasser ccm	Emuls. ccm	Benzol ccm	
5 / 45	5,5	—	45,0	5,0	—	45,0	5,0	—	45,0	5,0	—	45,0	—	5,0	45,0	—	5,0	45,0	—	5,0	45,0	—	5,0	45,0	
10 / 40	10,5	grob 0,5	40,0	10,5	grob 0,5	40,5	10,0	grob 2,0	39,5	10,0	grob 2,5	39,0	—	13,0	38,0	—	16,5	34,5	—	19,0	32,0	—	—	21,0	30,0
15 / 35	15,5	„ 1,0	34,5	15,5	„ 1,5	34,0	15,0	„ 3,0	33,0	13,5	fest 6,5	31,0	—	49,5	1,5	—	50,0	1,0	—	50,0	1,0	—	—	50,0	0,5
20 / 30	20,5	„ 1,5	29,5	13,0	fest 38,0	0,5	9,0	fest 42,0	0,5	7,0	„ 44,0	0,5	5,0	46,0	0,5	4,5	46,5	0,5	4,0	46,5	0,5	5,0	46,0	Spur	
25 / 25	25,5	„ 3,5	22,0	20,0	„ 31,0	0,5	16,0	„ 35,5	Spur	14,0	„ 37,5	Spur	12,5	38,5	Spur	12,5	38,5	Spur	12,0	39,0	Spur	13,0	38,0	„	
30 / 20	29,5	„ 15,5	5,5	25,0	„ 25,5	Spur	22,5	„ 28,0	„	21,0	„ 30,0	—	20,0	31,9	—	19,5	31,5	—	19,0	32,0	—	21,0	30,0	—	
35 / 15	34,5	„ 12,0	4,5	30,5	„ 20,5	„	29,5	„ 21,5	—	28,5	„ 23,0	—	27,5	23,0	—	27,5	23,0	—	27,5	23,0	—	30,5	20,5	—	
40 / 10	39,0	„ 10,0	2,0	36,5	„ 14,5	—	36,0	„ 16,0	—	35,5	„ 16,0	—	35,0	17,0	—	35,0	17,0	—	35,0	17,0	—	37,5	13,5	—	
45 / 5	44,5	feiner 5,0	1,0	43,0	„ 8,0	—	43,0	„ 8,0	—	42,5	„ 10,0	—	42,5	10,0	—	42,5	10,0	—	42,5	10,0	—	44,0	7,0	—	

Tabelle XIb.

Flüssigkeits- verhältnisse Wasser/Benzol	20 Tr. Salzsäure			22 Tr. Salzsäure			24 Tr. Salzsäure			26 Tr. Salzsäure			30 Tr. Salzsäure			35 Tr. Salzsäure			40 Tr. Salzsäure			60 Tr. Salzsäure			
	Wasser ccm	Emuls. ccm	Benzol ccm	Wasser ccm	Emuls. ccm	Benzol ccm	Wasser ccm	Emuls. ccm	Benzol ccm	Wasser ccm	Emuls. ccm	Benzol ccm	Wasser ccm	Emuls. ccm	Benzol ccm	Wasser ccm	Emuls. ccm	Benzol ccm	Wasser ccm	Emuls. ccm	Benzol ccm	Wasser ccm	Emuls. ccm	Benzol ccm	
5 / 45	—	5,0	45,0	—	5,0	45,0	—	5,0	45,0	—	5,0	45,0	—	5,0	45,0	—	8,0	42,0	—	8,0	42,0	—	1,0	9,0	41,0
10 / 40	—	11,0	40,0	1,0	11,0	38,0	1,0	12,5	38,0	2,0	11,0	38,5	1,5	12,5	38,0	1,0	14,0	36,5	—	50,0	1,0	—	51,0	1,0	
15 / 35	—	50,0	1,0	1,0	48,0	1,0	—	50,0	1,0	1,0	50,0	1,0	3,0	43,0	5,0	4,5	46,0	1,0	2,0	48,0	1,0	5,5	45,5	1,0	
20 / 30	6,0	44,5	0,5	8,0	41,0	1,0	5,5	45,0	1,0	7,0	42,0	1,0	7,0	43,0	1,0	7,5	43,0	1,0	7,0	45,0	0,5	7,0	44,0	0,5	
25 / 25	9,5	41,0	0,5	10,0	39,5	0,5	10,5	41,0	0,5	10,5	40,0	0,5	10,5	40,0	0,5	11,0	40,0	0,5	11,0	40,0	0,5	12,0	40,0	0,5	
30 / 20	13,5	37,0	Spur	14,5	35,0	0,5	14,0	37,0	0,5	14,0	37,0	0,5	14,5	37,0	Spur	15,0	36,0	0,5	15,0	36,0	Spur	17,0	34,0	Spur	
35 / 15	20,0	31,0	—	20,5	29,0	Spur	20,0	31,0	Spur	20,0	31,0	Spur	20,5	30,5	„	21,0	30,0	Spur	21,5	30,0	—	22,5	29,0	„	
40 / 10	24,5	27,0	—	26,5	23,5	—	25,0	26,0	—	25,0	26,0	„	25,0	26,0	„	25,5	26,0	„	25,5	26,0	—	27,0	25,0	—	
45 / 5	30,0	21,0	—	14,0	36,0	—	24,0	27,0	—	24,0	27,0	—	24,5	27,0	—	26,0	26,0	—	25,0	26,5	—	25,0	26,5	—	

Man kann auch sehen, daß die Wirkung des Pyridins am kleinsten ist, wenn viel Wasser da ist. Sie erreicht ihr Maximum bei den Verhältnissen 15 ccm Wasser : 35 ccm Benzol, also wie wir weiter unten sehen werden, ungefähr bei dem Verhältnis der Flüssigkeiten, in dem die Emulsion möglichst zusammengepreßt ist.

Eine weitere bemerkenswerte Erscheinung ist die unstetige Abnahme der Volumina, der flüssigen Phasen bei Zusatz von Pyridin. Man kann auch hier sagen, daß der Ueberschuß an Wasser die Emulsionsbildung hindert.

Um die Rolle der Basizität des Pyridins bei der Zusatzwirkung feststellen zu können, haben wir die Emulsion mit 40 Tropfen Pyridin versetzt und mit 4—5 Tropfen Salzsäure (spez. Gew. 1,12) auf Lackmus neutralisiert. Nach 4 Tropfen Salzsäure war die Lösung noch deutlich alkalisch, der folgende Tropfen machte sie sauer. Es wurden noch 15 Tropfen — zusammen 20 Tropfen — Salzsäure hinzugefügt und wie anfangs beschrieben, weiter verfahren. Nach 24 Stunden war die Reaktion eben schwach sauer, trotz des angewandten Ueberschusses an Salzsäure.

Wie aus der ersten Kolonne der Tab. XIb ersichtlich ist, ist die Wirkung der zugefügten Salzsäure keine aufhebende, sondern eine dem Pyridin ähnliche. Der Emulsionsbereich wird mit wachsender Menge Salzsäure immer breiter. Das Maximum verschiebt sich in der Richtung der benzolreichen Mischungen. Bei 40 Tropfen Salzsäure wird die unstetige Veränderung der Benzolphase mit dem wechselnden Verhältnis Wasser/Benzol sehr ausgeprägt.

Hefe. Versuche wurden mit zehnprozentiger Hefelösung (10 ccm) und wechselnde Mengen Wasser-Benzolgemisch angesetzt.

Die in Tabelle XII befindlichen Resultate entsprechen vollkommen den mit Ton gefundenen.

VI. Oberflächenspannung der flüssigen Phasen und ihre Veränderung auf Einwirkung von Zusätzen.

Um den Einfluß der Oberflächenspannung auf die Emulsionsbildung zu ermitteln, wurde die der einen flüssigen Phase gegenüber der zweiten mittelst des Stalagmometers gemessen. Es wurden 30 ccm Wasser mit 70 ccm Benzol geschüttelt. Das abgeschiedene Benzol in ein Gefäß mit weitem Hals gebracht. Das Stalagmometer wurde mit Wasser gefüllt. Während der Messung, die in üblicher Weise geschah, wurde die Austropföffnung des Stalagmometers in das Benzol hineingesenkt.

Tabelle XII.

10 ccm zehnprozentige Hefelösung mit wechselndem Mengenverhältnisse der Flüssigkeiten.

	Wasser/Benzol	ohne Pyridin			2 Tr. Pyridin			4 Tr. Pyridin			7 Tr. Pyridin			10 Tr. Pyridin			15 Tr. Pyridin			20 Tr. Pyridin			40 Tr. Pyridin		
		Wasser	Emulsion	Benzol	Wasser	Emulsion	Benzol	Wasser	Emulsion	Benzol	Wasser	Emulsion	Benzol	Wasser	Emulsion	Benzol	Wasser	Emulsion	Benzol	Wasser	Emulsion	Benzol	Wasser	Emulsion	Benzol
I	0/40	4,5	5,5	4,0	5,0	6,0	39,0	10,5	0,5	39,0	10,5	1,0	38,5	10,0	2,0	38,0	6,0	6,0	3,8	6,0	6,5	37,5	2,0	9,5	38,5
II	5/35	10,0	9,0	31,0	8,0	16,0	26,0	8,5	41,0	0,5	7,5	42,0	0,5	7,5	42,0	0,5	7,5	42,0	0,5	9,0	41,0	Spur	8,5	41,5	Spur
III	10/30	15,5	7,5	27,0	14,0	36,0	Spur	13,0	37,0	Spur	12,5	37,5	Spur	12,5	37,5	Spur	13,5	36,5	Spur	13,5	36,5	Spur	15,5	34,5	"
V	15/25	17,5	32,5	—	16,0	34,0	"	15,5	34,5	"	16,0	34,0	"	16,0	34,0	—	10,5	33,5	—	17,5	32,5	—	18,5	34,5	"
V	20/20	24,0	26,0	—	21,5	28,5	—	20,5	29,5	—	21,0	29,0	—	21,0	29,0	—	22,0	28,5	—	22,0	28,5	—	23,0	27,0	—
VI	25/15	29,0	21,0	—	27,0	23,0	—	26,5	23,5	—	26,5	23,5	—	28,0	22,0	—	29,0	21,5	—	29,0	21,0	—	29,5	20,5	—
VII	30/10	34,0	16,0	—	34,0	16,0	—	32,5	17,5	—	32,0	18,0	—	33,5	16,5	—	35,0	15,0	—	35,5	14,5	—	30,5	13,5	—
VIII	35/5	38,5	11,5	—	41,5	8,5	—	40,0	10,0	—	39,0	11,0	—	40,5	9,5	—	41,5	0,5	—	42,5	8,0	—	43,5	6,5	—

Tabelle XIIIa.

Beeinflussung der Grenzflächenspannung durch Zusätze,
angegeben in Tropfenzahlen (30 ccm H₂O + 70 ccm Reinbenzol).

Zusatz	ohne	2 Tr.	4 Tr.	7 Tr.	10 Tr.	15 Tr.	20 Tr.	40 Tr.
Pyridin	12,5	13,0	13,0	13,0	13,5	13,9	14,2	15,9
Phenylhydrazin	12,5	13,2	14,0	14,7	16,0	18,1	19,8	25,0
Essigsäure	12,5	12,75	13,0	13,4	13,8	14,4	15,7	17,4
Alkohol	12,5	12,5	12,6	12,7	12,8	12,9	13,1	13,5
Nitrobenzol	12,5	12,5	12,5	12,5	12,4	12,3	12,1	12,0
Dimethylanilin	12,5	12,5	12,5	12,5	12,6	12,7	12,8	13,0
Diäthylanilin	12,5	12,5	12,5	12,6	12,7	12,8	12,9	13,5
Amylalkohol	12,5	12,6	12,8	13,1	13,9	14,7	15,6	18,0
Chlorkohlensaures Aethyl	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
Benzylcyanid	12,5	12,7	12,9	13,2	13,4	13,5	13,7	14,6
Aethyltetrachlorid	12,5	12,6	12,7	12,8	12,9	13,0	13,1	13,5

Es wurden stets viele Messungen in gleicher Weise durchgeführt. Um den Einfluß der Zusätze auf die so gemessene Oberflächenspannung zu ermitteln, wurden zu den Wasser-Benzolgemischen noch 2, 4, 7 usw. Tropfen Pyridin, Phenylhydrazin, Essigsäure usw. zugesetzt. Tabelle XIIIa u. b zeigt die Resultate in Tropfenzahlen (umgekehrt proportional der Oberflächenspannung).

Tabelle XIIIb.

25 ccm $\frac{m}{1}$ Salzlösung + 25 ccm Benzol.

Lösung	Tr.
Kochsalz	17,5
Kaliumsulfat	22,0
Natriumazetat	17,4
Bariumchlorid	31,5
Pyridin	20,5
Seignettesalz	23,1
Natrium cresotinicum	40,7
Phenolsulfosaures Natrium	24,0

Pyridin zeigte sich als nur mäßig oberflächenaktiv in der oben beschriebenen Anordnung, Phenylhydrazin dagegen außerordentlich stark. Eine wesentliche Erniedrigung der Oberflächenspannung wurde noch auf Zusatz von Essigsäure und Amylalkohol erreicht. Nitrobenzol und chlorkohlensaurer Kalk zeigen sich vollkommen inaktiv.

Die Oberflächenspannungsaktivität der Salze wurde in ähnlicher Weise untersucht. Es wurden gleiche Volumina molarer Salzlösungen mit Benzol geschüttelt und nach der Trennung die Oberflächenspannung der Lösungen wie oben beschrieben untersucht. Es zeigte sich eine fast allgemein größere Oberflächenspannungserniedrigung der Lösungen

gegenüber Benzol, wie bei Gegenwart von Pyridin.

Hat die Oberflächenspannungsveränderung der beiden flüssigen Phasen gegeneinander einen bestimmenden Einfluß auf die Emulsionsbildung, so muß bei solchen Mengen von verschiedenen Zusätzen, die die gleiche Oberflächenspannung des Wassers gegenüber Benzol bedingen, das Emulsionsvolumen auch das gleiche sein. Es wurden zur Entscheidung dieser Frage folgende Versuche angesetzt: Zu 15 ccm Wasser und 35 ccm Benzol wurde 1 g Ton gesetzt und dann soviel Tropfen verschiedener Zusatzstoffe hinzugefügt, wie nach den obigen Bestimmungen einer gleichen Oberflächenspannung des Wassers gegenüber Benzol entsprechen, 10 Minuten geschüttelt und nach 24 Stunden abgelesen. Wie aus Tabelle XIV ersichtlich, ist das Ergebnis negativ, die Oberflächenspannung der beiden flüssigen Phasen gegeneinander ist zumindest kein allein bestimmender Faktor für die Emulsionsbildung.

Tabelle XIV.

Emulsionen von Flüssigkeitsgemischen gleicher Grenzflächenspannung.

	Tr.	H ₂ O	Emulsion	Benzol
Kontrolle	—	15,0	3,5	31,5
Pyridin	8	5,5	43,5	1,0
Phenylhydrazin	2	8,5	40,0	1,5
Essigsäure	5,5	—	49,0	1,0
Alkohol	22	5,5	44,0	0,5
Diäthylanilin	60	13,5	6,5	30,0
Amylalkohol	7	15,0	3,0	32,0
Benzylcyanid	7	15,0	2,5	32,5
Aethyltetrachlorid	25	5,0	4,5	0,5

Anhang.

VII. Das günstige Verhältnis der äußeren und inneren Phase ¹²⁾ ¹³⁾.

Wenn wir einen Kubus mit der Kantenlänge $2r$ mit einer Kugel möglichst erfüllt denken — wir umschreiben eine Kugel mit dem Radius r mit einem Würfel —, so verhält sich das Volumen des Würfels zu dem der Kugel wie

$$\frac{V_g}{V_i} = \frac{8 r^3}{\frac{4}{3} r^3 \pi} = \frac{6}{\pi},$$

wo V_g = Gesamtvolumen, V_i = Volumen der inneren Phase und weiter unten V_a = Volumen der äußeren Phase, $2r$ = Kantenlänge, n = Anzahl der Kugeln in einer Reihe bedeutet. Denken wir uns jetzt die Kugeln verkleinert und so im großen Würfel verteilt, daß eine jede Kugel auch von einem kleinen Würfel umschrieben gedacht werden kann. Die umschreibenden kleinen Würfel sollen den großen Würfel möglichst vollständig erfüllen. Dann ist:

$$V_g = n 8 \frac{r^3}{n^3}; \quad V_i = n \frac{4}{3} \frac{r^3}{n^3} \pi$$

das Verhältnis auch diesmal:

$$\frac{V_g}{V_i} = \frac{6}{\pi} = 1,91.$$

Das Volumen des kugelfreien Raumes ist:

$$V_g - V_i = \frac{V_g \cdot 0,91}{1,91} = V_a.$$

Für ein Volumen von 100 ccm numerisch berechnet ist:

$$V_g = 100; \quad V_i = \frac{100}{1,91} = 52; \quad V_a = \frac{91}{1,91} = 48.$$

Wählen wir aber die dichteste Packung, die bei gleichförmigen Kugeln möglich ist, dann müssen wir uns die Kugeln so in dem Würfel angeordnet denken, daß die Mittelpunkte viel solcher sich gegenseitig berührender Kugeln ein Tetraeder bestimmen. Durch eine solche Anordnung der Kugeln läßt sich der Würfel fast vollständig ausfüllen. Größere Lücken, die in jeder Reihe am Ende einmal vorkommen, sind bei genügender Anzahl von Kugeln zu vernachlässigen.

Jeder Kante des Würfels wird bei dieser Packung eine verschiedene Anzahl von Kugeln

¹²⁾ Bezüglich des hier Folgenden vgl. Lorenz, Ueber die Berechnung der Raumerfüllung der Molekeln, Zeitschr. f. anorg. Chem. 90, 258 u. ff. (1916).

¹³⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Herr Prof. Wo. Ostwald machte uns freundlicherweise darauf aufmerksam, daß analoge Rechnungen im Falle zweiphasiger Emulsionen von Wa. Ostwald (Koll.-Zeitschr. 6, 103 (1910) schon gemacht und von E. Hatschek (Koll.-Zeitschr. 6, 295 (1910) verwendet wurden.

entsprechen. Wenn die Länge der einen Kante $a = 2r$ ist, wo $\frac{r}{n_1}$ Radius der Kugel bedeutet, und die Anzahl der Kugeln an der einen Kante n_1 ist, dann entspricht die zweite Kante einer Anzahl von Kugeln $n_2 = \frac{2}{3} n_1 \sqrt{3}$ und die dritte $n_3 = \frac{n_1}{2} \sqrt{6}$. Dies ist leicht einzusehen,

wenn man bedenkt, daß man den Abstand zwischen zwei Kugeln an der zweiten Kante durch die Höhe der einen Tetraederseite, an der dritten durch die Höhe des Tetraeders selbst rechnet.

Die Gesamtanzahl der Kugeln ist so:

$$n = n_1 \left(\frac{2}{3} n_1 \sqrt{3} \right) \left(\frac{1}{2} n_1 \sqrt{6} \right) = n_1^3 \sqrt{2}.$$

Der von den Kugeln erfüllte Raum:

$$V_i = \frac{n_1^3 \sqrt{2} \cdot 4 \pi r^3}{3 n_1^3},$$

da V_g wie früher $8 r^3$ ist, so findet man

$$\frac{V_g}{V_i} = \frac{8 r^3}{n^3 \sqrt{2} \cdot \frac{4}{3} \pi \frac{r^3}{n^3}} = \frac{6}{\sqrt{2} \pi} = 1,35;$$

$$V_a = \frac{V_g \cdot 0,35}{1,35}.$$

Für ein Volumen von 100 ccm numerisch berechnet:

$$V_g = 100; \quad V_i = \frac{100}{1,35} = 74; \quad V_a = \frac{35}{1,35} = 26$$

und $\frac{V_i}{V_a} = 2,85.$

Tatsächlich findet man (siehe Tab. X, XIa, XIb), daß bei vollständiger Emulgierung der beiden Flüssigkeiten die angewandten Flüssigkeitsmengen im Mittel sich wie 70 innere Phase zu 30 äußere verhalten und bis 80 innere Phase zu 20 äußere gehen. Bei 4 Tropfen Pyridinzusatz finden wir für $\frac{V_i}{V_a} = 2,68$ und $2,78$, statt $2,85$, also die

beste Uebereinstimmung mit der Theorie. Es müssen also die Emulsionstropfen ganz dicht gepackt sein. — Natürlich darf man die gute Uebereinstimmung nicht überschätzen. Ganz unregelmäßig große, nach der Wahrscheinlichkeit verteilte Kugeln, können im Durchschnitt ein vom obigen nicht wesentlich verschiedenes Verhältnis liefern.

Es soll noch bemerkt werden, daß die Uebereinstimmung dazu dienen kann, daß man, falls

die spezifischen Gewichte der beiden Flüssigkeiten hinreichend verschieden sind und dadurch die Emulsion genügend komprimiert wird, aus den Volumverhältnissen der beiden Flüssigkeiten folgern kann, welches die äußere und welches die innere Phase ist.

Wenn man es wagt, die hier mitgeteilten Tatsachen zu verallgemeinern, so ergibt sich, daß für die Bildung einer Emulsion die Eigenschaften der beiden flüssigen Phasen, selbst die verschiedenen Grenzflächenspannungen, nicht bestimmend sind.

Die Ueberlegungen von Reinders¹⁴⁾ reichen nicht aus für die Erklärung der obwaltenden Verhältnisse.

Wesentlich erscheinen die Emulsionsbildner, welche in den beiden flüssigen Phasen nicht löslich sein dürfen, und die Emulsionsförderer, welche mindestens in einer der beiden Phasen gut löslich sein müssen. Die Tatsache, daß hydrophile Kolloide, wie Eiweiß, gewisse Proteine und ähnliche wasserlösliche Substanzen Emulsionsbildner sind, spricht nicht dagegen, denn wir wissen, daß sie eine feste Membran an Grenzflächen bilden¹⁵⁾.

Ein Versuch, die Rolle der Emulsionsbildner und -förderer theoretisch zu begründen, soll die Aufgabe einer folgenden Arbeit sein.

Wie wir Seite 18 sehen, ist das möglichst günstige Emulsionsverhältnis innere Phase: äußere Phase 74:26. Hat man Ueberschuß der einen oder anderen Phase, so muß von selbst oder durch äußeren Zwang Abscheidung der überschüssigen Phase eintreten. Da es nun sehr labile Emulsionen gibt, bei denen leicht die innere zur äußeren wird und umgekehrt, so muß man theoretisch bei wiederholter Umkehrung fast vollkommene Entmischung herbeiführen können: macht man die innere zur äußeren Phase, so wird fast $\frac{2}{3}$ der ersten frei. Man trennt die so freigewordene Flüssigkeit z. B. mit Hilfe eines Scheidetrichters. Dann macht man wieder die innere Phase zur äußeren und so gewinnt man $\frac{2}{3}$ der anderen Flüssigkeit. Dieses Verfahren ist beliebig oft zu wiederholen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde an mehreren Beispielen gezeigt, daß zwei nicht mischbare Flüssigkeiten (Wasser-

¹⁴⁾ W. Reinders, Koll.-Zeitschr. 13, 235 (1913).

¹⁵⁾ Wir sehen hier ab von den spezifischen Fällen, wie sie M. H. Fisher und M. Hooker beschrieben (Science 1916, 468 u. ff.) und die durch eine hohe Viskosität der äußeren flüssigen Phase charakterisiert sind.

Benzol, Wasser-Paraffinöl u. a.) mit Hilfe eines Pulvers (Ton, Zinkstaub, Hefe usw.) emulgierbar sind.

2. Die Emulsionsbildung ist abhängig: a) von der Korngröße des Pulvers (Emulsionsbildners). Je kleiner das Korn, um so größer die Emulgierkraft; doch scheint ein Optimum zu bestehen, jenseits dessen die Emulgierkraft wieder abnimmt. b) von der Menge des Pulvers (Emulsionsbildners): je mehr feste Phase, desto mehr Emulsion. Das Pulver bildet eine Hülle um die einzelnen Tröpfchen der inneren Phase, deren Vereinigung es hindert. Je feiner das Korn und je größer die Pulvermenge, eine um so größere Fläche kann es bedecken, d. h. um so mehr Tropfen kann es umhüllen, um so mehr Emulsion kann gebildet werden. c) von gewissen Zusätzen (Emulsionsförderern), die in einer oder in beiden flüssigen Phasen löslich sind. Während Wasser-Reinbenzol durch z. B. Tonpulver nicht emulgierbar sind, tritt Emulsion ein nach Zusatz weniger Tropfen Pyridin, Essigsäure, Alkohol, Natronlauge, Natriumnitrat usw. usw. (s. S. 8 u. f.). Zu den Emulsionsförderern gehören Elektrolyte und Nichtelektrolyte, Säuren, Basen und Salze.

3. Es wurde versucht, die Rolle der Emulsionsförderer zu klären. Dabei zeigte sich, daß die Oberflächenspannung der beiden flüssigen Phasen gegeneinander kein bestimmender Faktor für die Emulsionsbildung ist. Somit kann auch deren Beeinflussung durch die Emulsionsförderer nicht wesentlich für die Emulsionsbildung sein. Wahrscheinlich wird die Benetzbarkeit des Pulvers seitens der beiden Flüssigkeiten durch die Emulsionsförderer beeinflusst.

4. Die Systeme: Wasser-Oel-Ton, Wasser-Benzol-Ton (bzw. Zinkstaub, Hefe) wurden auf ihre optimalen Mengenverhältnisse für die vollständige Emulgierbarkeit untersucht.

5. Auf Grund geometrischer Ueberlegungen wurde das optimale Verhältnis der inneren zur äußeren Phase = 74:26 berechnet und mit dem Experiment sehr gut übereinstimmend gefunden (siehe S. 18). Im allgemeinen liegt experimentell das optimale Verhältnis zwischen 60 bis 80 Volumen der inneren zu 20 bis 40 Volumen der äußeren Phase.

6. Das Volumen der Emulsion wird beeinflusst vom spezifischen Gewicht der festen Phase und der beiden Flüssigkeiten. Große Unterschiede im spezifischen Gewicht bedingen Pressung, d. h. Verkleinerung der Emulsions-schicht