

sonderen sei darauf hingewiesen, daß in solchen Fällen, wo die Phase, welche man variiert, eine kleinere Dichte als die andere Phase besitzt, sich aus der Regel von E. Hatschek bezüglich der Wirkung der Dichte die entgegengesetzte Folgerung ergibt wie (nach der bekannten Regel von R. Eötvös) aus der Oberflächenspannung. Hat dagegen die variierte Phase die größere Dichte, so kommt man in beiden Fällen zu gleichen Folgerungen.

Zusammenfassung: Es werden einige Beobachtungen über die Stabilität von Oel-Wasser-Emulsionen mitgeteilt und gezeigt, daß weder die Dichte des Oels, noch die Löslichkeit des Wassers in dem Oel für die Beurteilung der Stabilität dieser Emulsionen ausschlaggebend ist.

Anhang: Bei der Benennung der Emulsionen werden meist die vorhandenen Phasen

in willkürlicher Reihenfolge dem Worte Emulsion vorgesetzt. Ich möchte vorschlagen, dabei das Dispersionsmittel voranzustellen und z. B. die Wasser-Emulsion in Petroleum als Petroleum-Wasser-Emulsion zu bezeichnen, während Oel-Emulsionen in Wasser als Wasser-Oel-Emulsionen zu benennen wären. Sind mehrere disperse Phasen vorhanden, so zählt man sie (ohne Rücksicht auf ihre Menge) lediglich nach ihrem Dispersitätsgrade auf, und zwar derart, daß die am wenigsten disperse Phase direkt hinter dem Dispersionsmittel, die am meisten disperse zuletzt genannt wird. Ist eine sowohl im Dispersionsmittel wie in den dispersen Phasen lösliche Flüssigkeit zugesetzt, so bezeichnet man sie am besten durch ein Adjektiv, z. B. die von E. Hatschek untersuchten Emulsionen als alkohol- bzw. azetonhaltige Wasser-Oel-Emulsionen.

Ueber die Bestimmung der Häufigkeitsverteilung der Teilchengrößen in einem dispersen System.

Von The Svedberg und Knud Estrup. (Eingeg. am 4. November 1911)

Einer der wichtigsten Fortschritte, den die Kolloidchemie in den letzten Jahren gemacht hat, besteht in der Erkenntnis und Anerkennung der großen Bedeutung des Dispersitätsgrades für die Eigenschaften der dispersen Systeme. Dabei hat man immer als Maß des Dispersitätsgrades eine dem invertierten Wert der mittleren Teilchengröße proportionale Zahl benutzt. Nun finden sich aber, wie es ja jedem Ultramikroskopiker wohl bekannt ist, in einer kolloiden Lösung immer nebeneinander Teilchen von sehr verschiedener Größe. Man ist zwar imstande, durch gewisse Kunstgriffe Sole von ziemlich gleichförmigem Dispersitätsgrade herzustellen und solche für Untersuchungen über die Abhängigkeit der verschiedenen Eigenschaften von dem Dispersitätsgrade zu verwenden; genaueren Aufschluß über den Grad der gewonnenen Gleichförmigkeit des Dispersitätsgrades zu erhalten, hat man aber noch kaum versucht. Zwar hat J. Perrin¹⁾ durch fraktioniertes Zentrifugieren eine ungleichförmig disperse Gummiguttsuspension zum Teil in gleichförmig disperse Suspensionen aufgespalten, und H. Bechhold²⁾ hat durch Ultrafiltration verschiedene disperse Silbersole

aus einem einzigen ungleichförmig dispersen Silbersol herzustellen versucht. Diese Arbeiten haben uns jedoch nur sehr wenig über die Häufigkeitsverteilung der Teilchengrößen in dispersen Systemen gelehrt. Ein anderer Versuch in dieser Richtung ist vor kurzem im chem. Universitätslaboratorium zu Upsala von S. Odén³⁾ gemacht worden. Er hat nämlich gezeigt, daß die Empfindlichkeit von Schwefel- und Silberhydrosolen Salzlösungen gegenüber mit wachsender Teilchengröße ansteigt und darauf eine auf fraktionierter Koagulation beruhende Methode zur Trennung der verschiedenen Teilchengrößen voneinander ausgearbeitet. Ferner hat er den interessanten Nachweis gebracht, daß die Bestimmung der Temperaturgleichgewichtskurven Mittel in die Hand gibt, den Grad der Gleichförmigkeit des Dispersitätsgrades zu beurteilen. Ueber die eigentliche Häufigkeitsverteilung der Teilchengrößen haben auch diese Arbeiten nur einen sehr unvollständigen Aufschluß gegeben.

Es gibt aber eine — allerdings ziemlich mühsame — Methode, die, mit gewisser Vorsicht benutzt, unbedingt zum Ziele führt. Durch

¹⁾ Kolloidchem. Beih. 1, 244 (1910).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 60, 271 (1907).

³⁾ Arkiv f. Kemi etc. utg. af K. Svenska Vetensk.-Akad. Stockholm 3, Nr. 31 (1910). Koll.-Zeitschr. 8, 186 (1911); 9, 100 (1911).

die Experimentaluntersuchungen der letzten Jahre⁴⁾ ist erwiesen worden, daß die Stokes'sche Formel für den Reibungswiderstand einer in einer Flüssigkeit sich bewegenden Kugel

$$f = 6 \pi \eta P \cdot v,$$

gilt, wo

η die Viskosität der Flüssigkeit,
 P den Radius der Kugel,
 v die Geschwindigkeit

bedeuten, auch für Suspensionen und kolloide Lösungen mit annähernd sphärischen Teilchen gültig ist. Wenn man also für eine große, zufällig ausgewählte Anzahl von Teilchen in einem dispersen System f bestimmt, so kann, falls η bekannt ist, P berechnet, und so die Häufigkeitskurve gezeichnet werden. Um f zu ermitteln, gibt es zurzeit zwei Verfahren:

1. man bestimmt die Fallgeschwindigkeit der Teilchen,
2. man bestimmt die Lagenänderungen der Teilchen infolge der Brown'schen Bewegung.

Im Falle 1 ist

$$f = \frac{4}{3} \pi P^3 \Delta g = 6 \pi \eta v P$$

$$\therefore P = \sqrt{\frac{9}{2} \frac{\eta}{\Delta g}} \cdot v \quad [1]$$

wenn

Δ die Differenz in dem spez. Gewicht der dispersen Phase und des Dispersionsmittels,

g die Akzeleration der Schwere bedeuten. Im Falle 2 ist

$$\frac{f}{v} = 6 \pi \eta P = \frac{RT}{N} \cdot \frac{2}{\lambda_x^2}$$

$$\therefore P = \frac{RT}{N} \frac{1}{3 \pi \eta \lambda_x^2} \quad [2]$$

wenn

R die Gaskonstante,
 T die absolute Temperatur,
 λ_x^2 das mittlere Quadrat der Lagenänderungen, des Teilchens längs der x -Achse

bedeuten⁵⁾.

Das erste Verfahren ist natürlich nur bei Systemen von niedrigem Dispersitätsgrade an-

wendbar, weil für sehr kleine Teilchen v allzu klein ausfällt. Das zweite Verfahren kann dagegen bei allen ultramikroskopisch auflösbaren dispersen Systemen benutzt werden.

Im folgenden werden wir über einige nach dem ersten Verfahren ausgeführte Messungen berichten. Eine von The Svedberg im Verein mit J. Nordlund nach dem zweiten Verfahren in Angriff genommene Untersuchung wird später mitgeteilt werden.

Das zu untersuchende disperse System wurde in eine Objektkammer von 0,2 mm Tiefe eingeschlossen, in vertikaler Lage auf dem Tische eines horizontal umgelegten Mikroskops montiert und bei Dunkelfeldbeleuchtung (Paraboloidkondensor von Zeiss-Jena) beobachtet. Mit Hilfe einer Okularskala und einer Stoppuhr bestimmten wir die Fallgeschwindigkeit. Die Optik des Mikroskops war bei den Versuchen 1, 3, 4 Apochromat-Spezialobjektiv (H. Siedentopf) $f=3$ mm (von Zeiss-Jena) und Huygens'sches Okular 1, bei den Versuchen 2, 5, 6, 7 Achromatobjektiv DD (von Zeiss-Jena) und Huygens'sches Okular 2. Es wurden Quecksilbersuspension (durch elektrische Zerstäubung hergestellt), Gummiguttsuspension, Milchsaft von *Chelidonium laciniatum* Mill., Kuhmilch, Sahne von Kuhmilch und Kokosmilch untersucht.

Die nachstehende Tabelle enthält das Resultat der Beobachtungen. Die entsprechenden Häufigkeitskurven sind in Fig. 1 und 2 wiedergegeben. Der Radius P der Teilchen ist nur für die beiden ersten Versuche (Quecksilber und Gummigutt) berechnet worden; für die anderen, bei denen das spez. Gewicht der dispersen Phase und die Viskosität des Dispersionsmittels uns nicht genau bekannt waren, haben wir die Häufigkeiten auf die dem Radius proportionale Größe \sqrt{v} bezogen. Ein Blick auf die Häufigkeitskurven lehrt, wie groß die Verschiedenheit in der Teilchengröße innerhalb eines dispersen Systems oft ist. Je höher und steiler die Kurven sind, um so gleichförmiger ist der Dispersitätsgrad.

⁴⁾ Siehe z. B. J. Perrin, Kolloidchem. Beihette 1, 254 (1910); The Svedberg, Koll. Zeitschr. 7, 1 (1910); The Svedberg und Katsuji Inouye, Arkiv f. Kemi etc. utg. af K. Svenska Vetensk.-Akad. Stockholm 4, Nr. 19 (1911)

⁵⁾ Literaturangaben finden sich in Koll.-Zeitschr. 7, 1 (1910).

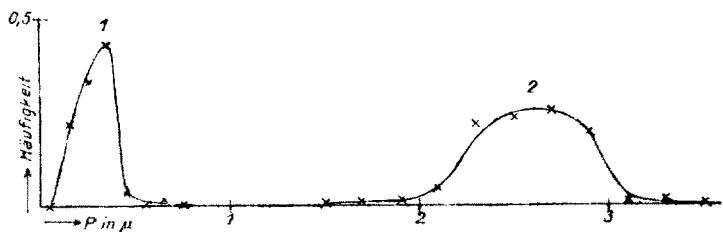


Fig. 1

$10^4 \cdot \nu$ in cm/Sek.	P in μ	Häufigkeit	Anmerkung
--------------------------------	------------	------------	-----------

1. Quecksilber

0—0,1	0	In Upsala unter-
0,1—0,2	0,208	sucht, Fallge-
0,2—0,3	0,325	schwindigkeit
0,3—0,4	0,428	positiv
0,4—0,5	0,026	
0,5—0,6	0	
0,6—0,7	0,013	
0,7— ∞	0	

2. Gummigutt

0—1,6	0	In Kopenhagen
1,6—1,8	0,008	untersucht,
1,8—2,0	0,016	Fallgeschwin-
2,0—2,2	0,049	digkeit positiv
2,2—2,4	0,212	
2,4—2,6	0,236	
2,6—2,8	0,252	
2,8—3,0	0,195	
3,0—3,2	0,008	
3,2—3,4	0,016	
3,4—3,6	0,008	
3,6— ∞	0	

3. Milchsaft von *Chelidonium laciniatum* Mill.

0—100	0	In Upsala unter-
100—125	0,039	sucht, Fallge-
125—150	0,143	schwindigkeit
150—175	0,195	negativ
175—200	0,350	
200—225	0,156	
225—250	0,078	
250—275	0,013	
275—300	0	
300—325	0	
325—350	0,026	
350— ∞	0	

4. Kuhmilch (100 mal verdünnt)

0—400	0	In Upsala unter-
400—500	0,018	sucht, Fallge-
500—600	0,018	schwindigkeit
600—700	0,036	negativ
700—800	0,179	
800—900	0,286	
900—1000	0,268	
1000—1100	0,125	
1100—1200	0,036	
1200—1300	0	
1300—1400	0,018	
1400—1500	0,018	
1500— ∞	0	

5. Kuhmilch (100 mal verdünnt)

0—600	0	In Kopenhagen
600—700	0,018	untersucht,
700—800	0,018	Fallgeschwin-
800—900	0,099	digkeit negativ
900—1000	0,108	
1000—1100	0,153	
1100—1200	0,216	
1200—1300	0,207	
1300—1400	0,126	
1400—1500	0,045	
1500—1600	0,009	
1600— ∞	0	

$10^4 \cdot \nu$ in cm/Sek.	P in μ	Häufigkeit	Anmerkung
--------------------------------	------------	------------	-----------

6. Sahne von Kuhmilch (100 mal verdünnt)

0—1100	0	In Kopenhagen
1100—1200	0,013	untersucht,
1200—1300	0,050	Fallgeschwin-
1300—1400	0,075	digkeit negativ
1400—1500	0,075	
1500—1600	0,200	
1600—1700	0,325	
1700—1800	0,137	
1800—1900	0,088	
1900—2000	0,013	
2000—2100	0,013	
2100—2200	0,013	
2200— ∞	0	

7. Kokosmilch

0—900	0	In Kopenhagen
900—1000	0,023	untersucht,
1000—1100	0,056	Fallgeschwin-
1100—1200	0,168	digkeit negativ
1200—1300	0,123	
1300—1400	0,225	
1400—1500	0,180	
1500—1600	0,079	
1600—1700	0,090	
1700—1800	0,045	
1800—1900	0,011	
1900— ∞	0	

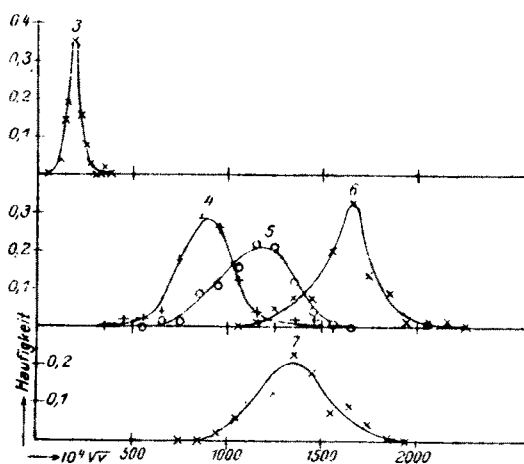


Fig. 2

Da bei den obigen Versuchen die Zahl der Einzelbeobachtungen nicht sehr groß war (sie schwankte zwischen 56 und 123), so sind die erhaltenen Häufigkeitskurven nur als von orientierendem Charakter anzusehen.

Die Untersuchung wurde in Upsala von uns gemeinsam in Angriff genommen und in Kopenhagen von Knud Estrup abgeschlossen.

Chem. Chem. Laboratorium
Universitätslaboratorium der Techn. Hochschule
Upsala Kopenhagen

Oktober 1911.