Ueber die Beziehung der Steigzeit und der Steighöhe zur Konzentration beim kapillaren Aufstieg im Filtrierpapier.

Von Hans Schmidt (Hamburg).

(Eingegangen am 7. Januar 1920.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ konnte ich zeigen, daß es möglich ist die Konzentration einer verdünnten Säure durch deren Ausbreitung in Lösch- oder Filtrierpapier zu berechnen. In einer späteren Arbeit von mir²⁾ wurde gezeigt, daß die kapillare Ausbreitung einer verdünnten Mineralsäure in Lösch- und Filtrierpapier den gleichen Gesetzen folgt, ob die Ausbreitung kreisförmig in der Ebene oder als Aufstieg im Streifen erfolgt. In beiden Fällen wird die Berechnung der Konzentration durch den Umstand ermöglicht, daß die Säure durch Adsorption an das Papiermaterial sich weniger ausbreitet als das Wasser, was sich durch einen geeigneten Indikator unschwer feststellen läßt. Diese Möglichkeit der Konzentrationsbestimmung gilt für alle dispersen Systeme, bei denen durch Adsorption die disperse Phase im Aufstieg zurückbleibt; ausgenommen sind natürlich die Fälle elektropositiver Kolloide, die sofort ausflocken und die Filterporen verstopfen (Fichter und Sahlbohm). Während die Konzentrationsbestimmung solcher disperser Systeme an die Wahl geeigneter Indikatoren geknüpft ist, die das Zurückbleiben der dispersen Phase anzeigen, und es demzufolge darauf ankommt, die relative Höhendifferenz bei gleicher Höhe des Dispersionsmittels zu messen ungeachtet der Steigzeit, die (bei geringer Viskosität) nur wenig verschieden zu sein braucht, so läßt dieses Verfahren da im Stich, wo entweder keine besondere Adsorption der dispersen Phase stattfindet, oder dieselbe nicht erkennbar gemacht werden kann. Einige derartige Lösungen können eine mit der Konzentration sehr wechselnde Steigzeit haben, da letztere ceteris paribus von der Viskosität und diese von der Konzentration abhängt.

Von solchen viskösen Lösungen fand ich für die folgenden Untersuchungen besonders wässrige Lösungen von Glycerin und Zucker brauchbar, und ich stellte mir die Aufgabe, in dem kapillaren Aufstieg ein Maß für ihre Konzentration zu erhalten.

Die zu den Versuchen benutzten Papiere (Löschpapier 117; Filtrierpapier 602 extra hart, 602 hart, 598 von C Schleicher u. Schüll), sowie die Versuchsanordnung waren die gleichen

wie in meiner früheren Arbeit³⁾, weswegen auf diese verwiesen sei. Als Material für meine Versuche diente eine Glycerinlösung, die bei 20° Celsius ein mittelst Pyknometer ermitteltes spezifisches Gewicht von 1,225 hatte. Diesem Glycerin entsprach nach W. Gerlach⁴⁾ eine Konzentration von 86 Prozent. Während der 10 Tage, in denen die folgenden Versuche gemacht wurden, war anzunehmen, daß das hygroskopische Glycerin seine Konzentration verändert hatte.

In der Tat ergab eine Nachprüfung ein spezifisches Gewicht von 1,220, dem etwa 84 Prozent entspricht; die daraus hergestellten Verdünnungen hatten sich entsprechend geändert. Von Zuckerarten wurde Dextrose untersucht, von dem eine bei 20° Celsius gesättigte, wässrige Lösung hergestellt und als 100 Prozent in Rechnung gesetzt wurde. Daraus wurden dann die weiteren Verdünnungen mit Wasser hergestellt. Die Annahme von 100 Prozent ist willkürlich; das Verhältnis der Konzentrationen der Dextroslösungen untereinander ist jedoch so genau als möglich.

Die folgenden Versuchsprotokolle liegen allen weiteren Rechnungen zugrunde.

Tabelle I.

Glycerin. Löschpapier 117. Temp. 16–16,5°.

Höhe in cm	Zeit in Minuten bei Konzentration in Proz.			
	86	57,3	28,6	aqua.
1,25	18,7	2,6	0,66	0,25
2,5	63	9,5	2,36	0,88
3,75	122	22,2	5,36	1,91
5	183	39,5	9,75	3,55
7,5	295	83,5	22,5	8,15
10	696	120,2	40,25	14,63

Tabelle II.

Glycerin. Filtrierpapier 598 (quer geschnitten). Temp. 15–16°.

Höhe in cm	Zeit in Minuten bei Konzentration in Proz.					
	86	57,3	43	28,6	17,2	aqua.
2,5	31,5	4,13	2,05	1,25	0,46	0,28
5	104,5	20,5	9,16	5,73	2,41	1,93
7,5	185,5	51,08	23,33	14,5	6	4,91
10	—	93,16	44,08	28	11,66	9,33

³⁾ H. Schmidt, Koll.-Zeitschr. 24, 49 (1919).

⁴⁾ W. Gerlach, Chem. Industrie 7, 281 (1884), zitiert in Abderhalden's Biochem. Handlexikon.

¹⁾ H. Schmidt, Koll.-Zeitschr. 13, 146 (1913).

²⁾ H. Schmidt, Koll.-Zeitschr. 24, 19 (1919).

Tabelle III.

Glyzerin. Filtrierpapier 602 hart (quer).
Temp. 15,5°

Höhe in cm	Zeit in Minuten bei Konzentration in Proz.					
	86	57,3	43	28,6	17,2	aqua.
1,25	32	4,5	1,75	1,33	0,55	0,5
2,5	108	18,5	7,75	6	2,16	2,08
3,75	198	42,5	18,5	14	4,83	4,75
5	287	73,5	33	25	8,58	8,5
7,5	—	144,5	71	55,5	19	18,83
10	—	217	118,5	97,5	34,42	33,8

Tabelle IV.

Glyzerin. Filtrierpapier 602 extra hart (quer).
Temp. 16—17°.

	46	6,6	4,25	1,95	1,08	1,0
1,25	32	18	9,08	4,33	3,83	
2,5	164	38,5	20,75	9,16	8,16	
3,75	258	62,5	36	15,5	14,16	
5	430	100	78,5	34	30,0	
7,5	—	206	122,5	61	51,5	
10	—	309,5	192,5			

Tabelle V.

Dextrose. Löschpapier 117. Temp. 15,2°.

Höhe in cm	Zeit in Minuten bei Konzentration in Proz.					
	100	66,6	50	33,3	20	12,5
2,5	6,16	3,03	1,93	1,53	1,21	1,05
5	26,5	13,5	8,91	6,66	5,33	4,5
7,5	59	31,5	21,5	15,6	12,5	10,416
10	104,5	56,5	39,5	28,5	22,5	18,75

Tabelle VI.

Dextrose. Filtrierpapier Nr. 598 (quer).
Temp. 15°.

Höhe in cm	Zeit in Minuten bei Konzentration in Proz.					
	100	66,6	50	33,3	20	12,8
2,5	3,33	1,91	1,26	0,98	0,76	0,63
5	14,5	8,41	5,66	4,33	3,5	2,75
7,5	34,5	20,16	14	10,33	8,5	6,66
10	69,5	37	26,4	19,5	15,8	12,25

Tabelle VII.

Dextrose. Filtrierpapier 602 hart (quer).
Temp. 15,5°.

Höhe in cm	Zeit in Minuten bei Konzentration in Proz.					
	100	66,6	50	33,3	20	12,5
1,25	2,58	1,41	1,08	0,75	0,58	0,58
2,5	12	5,91	4,25	3,25	2,41	2,33
3,75	27,5	14,5	10	7,66	5,91	5,5
5	47	26,5	19	13,66	10,5	9,8
7,5	100	60	43	30	23,75	22
10	—	106	77	53	42	38,5

Tabelle VIII.

Dextrose. Filtrierpapier Nr. 602 extra hart (quer).
Temp. 15—16°.

Höhe in cm	Zeit in Minuten bei Konzentration in Proz.					
	100	66,6	50	33,3	20	12,8
1,25	8,5	4,38	2,7	2,45	1,61	1,23
2,5	32	18,5	12	9,5	6,83	5,25
3,75	67	40	28	20,5	15	11,5
5	106	60	48	35,5	26	19,5
7,5	196	145	102	76	55	40,5
10	—	235	190	135,5	102	70

Beim kapillaren Aufstieg verschieden konzentrierter wässriger Lösungen von Glyzerin und Dextrose unter sonst gleichen Bedingungen treten drei Größen auf: die Konz. C, die Steighöhe H und die Steigzeit t, welche aufs engste miteinander verknüpft sind, und deren Beziehungen zueinander im folgenden einzeln untersucht wurden.

I. Beziehung zwischen Steighöhe und Steigzeit bei konstanter Konzentration.

Für die Beziehung der Steighöhe zu der Zeit beim kapillaren Aufstieg einer Flüssigkeit hatten Cameron und Bell⁵⁾ und unabhängig Wo. Ostwald⁶⁾ eine Gleichung gefunden von der Form $H = k \cdot t^n$, deren Gültigkeit in späteren Arbeiten von H. Schmidt (loc. cit.) und R. Lucas⁷⁾ bestätigt wurde. Für jede Konzentration und für jedes der verwandten Papiere wurde nun die betr. Formel $H = k \cdot t^n$ mit Hilfe graphischer Konstruktion berechnet und die Anwendung der Formel ergab auch hier eine gute Uebereinstimmung zwischen gefundenen und beobachteten Werten. Die Werte der Konstanten k und n für die einzelnen Gleichungen sind in folgenden Tabellen Ia—VIIfa zusammengestellt.

Abweichungen zwischen den von mir und von R. Lucas erhaltenen Zahlen, der mit gleichem Papier gearbeitet hatte, möchte ich dem Umstand zuschreiben, daß meine Versuche bei etwas höherer Temperatur stattfanden. Ueber die Abhängigkeit der Steigzeit und Steighöhe von der Temperatur stehen eingehende Untersuchungen noch aus.

⁵⁾ Cameron und Bell, Bull. Nr. 30; Bureau of Soils; W. S. Department of Agriculture; Journal of phys. Chem. 10, 658 (1906).

⁶⁾ Wo Ostwald, Koll.-Zeitschr. 2, Suppl.-Heft II (1908).

⁷⁾ R. Lucas, Koll.-Zeitschr. 21, 105, 192 (1917); 23, 15 (1918).

Tabellen Ia—IVa.
 Glycerin.

Papier	Konz. in Proz.	k	n	Mittel- wert
Ia 117	86	0,224	0,58	0,5
	57,3	0,758	0,51	
	28,6	1,660	0,479	
	aqua.	2,754	0,48	
IIa 598	86	0,276	0,618	0,44
	57,3	1,318	0,450	
	43	1,799	0,454	
	28,6	2,291	0,444	
	17,2	3,467	0,439	
	aqua.	3,758	0,439	
IIIa 602 h.	86	0,141	0,616	0,5
	57,3	0,586	0,5	
	43	0,929	0,49	
	28,6	1,047	0,49	
	17,2	1,667	0,50	
	aqua.	1,742	0,50	
IVa 602 e. h.	86	0,204	0,544	0,53
	57,3	0,478	0,500	
	43	0,549	0,578	
	28,6	0,794	0,517	
	17,2	1,12	0,538	
	aqua.	1,239	0,531	

Tabellen Va—VIIIa.

Dextrose.

Papier	Konz. in Proz.	k	n	Mittel- wert
Va 117	100	0,955	0,51	0,5
	66,6	1,429	0,48	
	50	1,738	0,47	
	33,3	2,028	0,47	
	20	2,16	0,50	
	12,5	2,34	0,50	
VIa 598	100	1,429	0,46	0,463
	66,6	1,841	0,47	
	50	2,239	0,46	
	33,3	2,559	0,46	
	20	2,818	0,46	
	12,5	3,141	0,47	
VIIa 602 h.	100	0,662	0,51	0,5
	66,6	1,023	0,49	
	50	1,202	0,49	
	33,3	1,380	0,49	
	20	1,517	0,50	
	12,5	1,585	0,50	
VIIIa 602 e. h.	100	0,371	0,56	0,5
	66,6	0,616	0,50	
	50	0,691	0,47	
	33,3	0,794	0,51	
	20	0,977	0,50	
	12,5	1,094	0,52	

Die empirisch gefundene Formel $H = k \cdot t^n$ ist dem Vorgang des kapillaren Aufstieges zwar sehr angepaßt, aber sie ist nicht genügend eindeutig in bezug auf die Konstanten k und n , über die weiter nichts ausgesagt wird.

Einer Arbeit von R. Lucas (loc. cit.) zufolge gibt es eine Gleichung, aus der die Natur der Konstanten k hervorgeht.

Setzt man in $H = k \cdot t^n$

$$K = k \frac{1}{n}$$

Dann wird $H \frac{1}{n} = K \cdot t$

Bezeichnet man mit

ω die Oberflächenspannung,

η die Zähigkeit,

r den Radius der Kapillaren des Papiers (die kreisförmig im Querschnitt gedacht sind),

d den Randwinkel bei nicht vollkommener Benetzung,

so wird, unter Voraussetzung, daß H gegenüber der maximalen Steighöhe klein ist,

$$H^2 = \frac{\omega}{\eta} \cdot \frac{r}{2} \cdot \cos d \cdot t.$$

Diese Gleichung geht in die obige Formel von Ostwald über, wenn man

$$n = 0,5 \text{ und}$$

$$K = \frac{\omega}{\eta} \cdot \frac{r}{2} \cos d \text{ setzt.}$$

In den Tabellen Ia—VIIIa bewegen sich die Zahlen sämtlicher n -Werte so nahe um 0,5 herum, daß man annehmen kann, daß allen Gleichungen der gleiche Wert 0,5 für n zukommt. (Es würde sich also um Parabeln handeln.)

Die Uebereinstimmung ist bei Dextrose genauer, da auch den Messungen mit Dextrose weniger Fehler zugrunde liegen, wie mit dem durch sein wasseranziehendes Vermögen veränderlichen Glycerin. Auch dürfte die nicht genau gleiche Temperatur, bei der die Versuche stattfanden, für die eine oder andere Abweichung verantwortlich zu machen sein.

Sofern es sich bei Glycerin und Zucker um Stoffe handelt, die die Oberflächenspannung des Wassers gegen Luft nicht wesentlich herabsetzen, so bleibt eine Aenderung der Oberflächenspannung bei Aenderung der Konzentration unbemerkt und für Glycerin und Zucker in wässriger Lösung ist praktisch ω als konstant zu betrachten.

Unter dieser Voraussetzung und bei Verwendung wässriger Lösungen und gleichem Papier ist demnach der Ausdruck

$$\left(\omega \cdot \frac{r}{2} \cdot \cos d \right)$$

praktisch von der Konzentration unabhängig und als konstant zu betrachten.

Es wäre demnach

$$\frac{1}{k^2} = K = \frac{\text{konst.}}{\eta}$$

oder $\eta \cdot K = \text{konst.}$

Dies ist die Gleichung einer rechtwinkligen Hyperbel. In den Gleichungen der Tabellen Ia—VIIIa repräsentieren demnach die Werte für die Konstante k die Faktoren, die den Unterschied in der Steigzeit für die gleiche Höhe bewirken. Der wesentlichste Faktor ist erfahrungsgemäß die Viskosität, die nach obiger Formel dem Wert für k umgekehrt proportional zu setzen ist.

Bei Bestimmung der Viskosität von Glycerin und Dextrose habe ich mich nicht des üblichen Viskosimeters nach W. Ostwald bedient, da die Ausflußzeiten bei Zimmertemperatur für Glycerin zu groß wurden, sondern ich benutzte das kleine, nicht gebogene Modell des Stalagmometers von Traube für die Bestimmung der Oberflächenspannung von viskösen Flüssigkeiten und bestimmte die Ausflußzeit derjenigen Flüssigkeitsmenge, die in dem durch Marken abgegrenzten Volumen sich befand. Bezeichnet η die Zähigkeit und z die beobachtete Ausflußzeit, bei konstanter Temperatur, dann gilt für diese Temperatur

$$\eta : \eta_{\omega} = z : z_{\omega}$$

Die Temperatur betrug 19° Celsius und nach Thorpe und Rodger⁸⁾ beträgt für Wasser

$$\eta_{\omega} = 0,0100.$$

Demnach $\eta = \frac{z}{z_{\omega}} \cdot 0,0100$

Die Messungen bei Dextrose waren bei einer Temperatur von $17,8$ gemacht. Für diese Temperatur ist $\eta_{\omega} = 0,0110$. Die so erhaltenen Werte sind in folgenden Tabellen IX und X gegeben.

Für Flüssigkeiten, die ihre Oberflächenspannung nicht merklich mit der Konzentration ändern, ergab sich (bei konstanter Temperatur)

$$K \cdot \eta = \text{konst.}$$

Legt man den Rechnungen die Beobachtungen bei Papier 602 hart (Tab. III und VII) zugrunde, die der Bedingung $n = 0,5$ am nächsten kommen, so zeigen folgende Tabellen XI und XII wenigstens für Dextrose eine befriedigende Konstanz, während die Abweichungen für Glycerin beträchtlicher sind.

Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß sowohl den Konzentrationswerten wie auch den

Viskositätsbestimmungen keine große Genauigkeit zukommt; außerdem sind noch die bei allen Kapillarsteigversuchen nur schwer vermeidbaren Beobachtungsfehler in Betracht zu ziehen.

Tabelle IX.
Glycerin bei 19° .

Konz. in Proz.	Ausflußzeit in Minuten	η
86	70	$8578,0 \times 10^{-4}$
57,3 *	—	1300,0
43	2,83	349,2
32,25	1,90	232,8
28,6 *	—	209,0
24,8	1,53	187,4
19,1	1,23	150,7
17,2 *	—	142,5
12,45	1,05	128,6
6,8	0,93	110,2
4,3	0,88	107,8
aqua.	0,816	100,0

Durch graphische Interpolierung ermittelt.

Tabelle X.
Dextrose bei $17,8^{\circ}$.

Relative Konz. in Proz.	Ausflußzeit in Minuten	η
100	17,20	$1081,0 \times 10^{-4}$
80	8,95	562,5
66,6	5,95	374,0
50	4,08	256,0
33,3	2,91	182,8
20	2,33	146,4
aqua.	1,75	110,0

Tabelle XI.
Glycerin. Papier 602 hart.

Konz. in Proz.	$k^2 = K$	$\eta \cdot K$
86	0,0198	$170,7 \times 10^{-4}$
57,3	0,343	446,0
43	0,864	301,7
28,6	1,096	229,0
17,2	2,778	395,8
aqua.	3,034	303,4

Tabelle XII.
Dextrose. Papier 602 hart.

Konz. in Proz.	$k^2 = K$	$K \cdot \eta$
100	0,438	$473,4 \times 10^{-4}$
66,6	1,046	391,2
50	1,444	370,5
33,3	1,904	346,5
20	2,301	336,8
aqua.	3,034	333,7

⁸⁾ Thorpe und Rodger, Proc. Roy. Soc. 55, 148 (1894).

Stellt man die Beziehung zwischen der Konzentration und den Werten für k aus der Formel $H = k \cdot t^{0,5}$ graphisch dar, so findet man, daß gemäß den Fehlerquellen das Kurvenbild für Dextrose ein genaueres wird als das für Glycerin. Fig. 1 stellt die $C-k$ -Kurve für Dextrose dar.

Fig. 1

Die verschiedenen Papiersorten ordnen sich in die Kurvenschar nach dem Grade ihrer Durchlässigkeit ein, resp. nach der Geschwindigkeit, mit der eine bestimmte Höhe vom Wasser erreicht wird. Es ist die gleiche Reihenfolge, die R. Lucas für die Filtriergeschwindigkeit und für die Porengröße fand. — Für eine bestimmte Konzentration sind die Werte von k um so größer, je poröser das Papier ist, und umgekehrt. Mit abnehmender Konzentration wächst bei ein und demselben Papier der Wert für k und ist am größten bei Wasser. Der Konzentrationsbereich zwischen Wasser einerseits und der gesättigten Dextroselösung bzw. einer 100prozentigen Glycerinlösung andererseits ist nur ein Ausschnitt aus der Kurve, die vielmehr nach beiden Seiten weiter verlaufend gedacht werden muß. Die Kurven nähern sich der Konzentrationsachse immer mehr und werden sie schließlich in einem Punkte treffen, wo $k = 0$ ist, resp. da k umgekehrt proportional der Viskosität ist, wo die Viskosität einen solchen Wert erreicht hat, bei dem ein Aufsteigen im Papier überhaupt nicht mehr stattfinden kann. — Die Schnittpunkte mit der k -Achse sind insofern willkürlich, als die k -Achse durch die Konzentration 0 resp. Wasser gelegt wurde, mithin die Schnittpunkte die k -Werte für Wasser darstellen. Die Kurve ist jedoch darüber hinaus verlängert und muß sich einer Geraden nähern, die einer Flüssigkeit von denkbar geringster Viskosität, demnach größtem k -Wert entspricht.

Würde man demnach statt der Konzentration die Viskosität als Ordinate nehmen, dann würde man eine graphische Beziehung zwischen den k -Werten der Papiere und der Viskosität für alle Werte von η erhalten. Da die Steig-

geschwindigkeitskonstante k auch vom Radius r abhängt, so hat man auch eine graphische Darstellung der Steigzeit für Kapillarsysteme aller Grade, vom dichtesten Papier an bis zur weitesten Glaskapillare. Diese Kurven würden dann den kinetischen Vorgang beim kapillaren Aufstieg im Filtrierpapier für eine bestimmte Flüssigkeit bei gleicher Temperatur vollständig wiedergeben; vorausgesetzt dabei ist, daß die Oberflächenspannung sich mit Zunahme der Konzentration nicht merklich ändert.

Durch die Oberflächenspannung wird nur die maximale Steighöhe beeinflusst, die jedoch mit Papier experimentell nur angenähert darzustellen ist wegen verschiedener Umstände, darunter auch dem, daß gute Filtrierpapiere im Handel nicht in Streifen zu erhalten sind, die lang genug sind.

Setzt man zu Wasser etwas Saponin- oder Essigsäure, wodurch die Oberflächenspannung des Wassers gegen Luft stark vermindert wird, so findet sich kein Unterschied von reinem Wasser in bezug auf die Zeit, die die Flüssigkeit braucht, um eine bestimmte Höhe zu erreichen.

II. Beziehung von Konzentration zur Höhe bei konstanter Zeit.

Sehr ähnlich den $C-k$ -Beziehungen sind diejenigen zwischen der Konzentration der Lösung zu den Höhen, die in gleichen Steigzeiten erreicht werden. Die Höhenwerte wurden durch graphische Interpolation ermittelt aus den Daten der Versuche I—VIII und in folgendem sei eins dieser Protokolle in Tab. XIII wiedergegeben.

Tabelle XIII.

Dextrose. Papier 117.

Konz. in Proz.	Steigzeit in Minuten			
	10	20	30	60
	Höhe in cm			
100	3,125	4,25	5,25	7,65
66,6	4,25	6	7,25	10,25
50	5,25	7,25	8,75	12,5
33,3	5,75	8,5	10,25	14,37
20	6,7	9,5	11,62	—
12,8	7,3	10,35	12,65	—
aqua.	8,375	11,4	13,62	18,12

Fig. 2

Die graphische Darstellung in Fig. 2 läßt die große Ähnlichkeit erkennen mit dem

Kurvenbild der Fig. 1. Auch hier ist die Kurve nach beiden Seiten verlängert zu denken und nähert sich wie dort mit steigender Konzentration einem Maximum an Viskosität, für das $t = 0$ wird und nach der anderen Seite einem geometrischen Ort für das Minimum der Viskosität, für das t die oberste Grenze wird. (Gase?)

Genauere Untersuchungen, bei denen statt der Konzentration die Viskosität aufgetragen wird, werden die Beziehungen zwischen der $C-k$ - und der $C-H$ -Kurve besser mathematisch erfassen lassen, und würden dazu beitragen, die Viskosität in klare Beziehung zu bringen zu dem komplexen Phänomen des kapillaren Aufstieges in Papieren.

III. Die Beziehung zwischen Konzentration und Zeit bei konstanter Höhe.

Nimmt man an, daß eine ähnliche Beziehung, wie zwischen H und t bei konstanter Konzentration in Form der Gleichung $H = k \cdot t^n$ besteht, auch für die Beziehung von C zu t bei gleicher Höhe gilt, so würden die Logarithmen der Werte von C und t in eine gerade Linie zu liegen kommen. Die Fig. 3 läßt eine solche Beziehung als möglich erscheinen, aber, wie die Fig. 4 zeigt, kommen die logarithmierten Werte anstatt in eine gerade Linie in eine ähnliche Kurve zu liegen. Die Beziehung von C zu t bei konstanter Höhe muß demnach anderer Natur sein.

Bei Analysierung der Kurve ergibt sich jedoch eine Möglichkeit, unter bestimmter Annahme doch eine ähnliche Beziehung zu erhalten, die eine numerisch ziemlich gute Uebereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung liefert.

Die Glycerinkonzentration schwankt zwischen 100 und 0 Prozent. — Das gleiche gilt für Dextrose unter Berücksichtigung der oben erwähnten willkürlichen Festsetzung einer bei Zimmertemperatur gesättigten Dextroselösung gleich 100 Prozent. — Praktisch ist aber schon 1 Prozent in bezug auf Steighöhendifferenz bei gleichen Zeiten nicht mehr zu unterscheiden. Das für solche Messungen in Betracht kommende Konzentrationsbereich wäre dann zwischen 100 Prozent und 1 Prozent, $\log$ der Logarithmen derselben 2 und 0 als Grenzen eingeschlossen.

In Fig. 3 verläuft die Kurve für $H = 5$ folgendermaßen. Die Kurve beginnt bei der Konzentration 0 in einem Punkte der t -Achse, der dem Wert für die Steigzeit für Wasser bis

zur Höhe $H = 5$ entspricht. Nach steilem Verlauf im Anfang flacht sich die Kurve ab und nähert sich allmählich einem bestimmten Wert für t , der einer Konzentration von 100 Proz. entspricht. Dieser Wert ist ein endlicher, und die Kurve läuft für Glycerin nicht weiter. Der asymptotische Verlauf ist nur ein scheinbarer. Die Kurve ist vielmehr von zwei bestimmten Punkten begrenzt.

Fig. 3

Die graphische Darstellung der Logarithmen von C und t in Fig. 4 gibt für den gleichen Fall folgenden Verlauf:

Fig. 4

Die Kurve beginnt bei der höchsten Konzentration ($\log \text{Konz.} = 2,0$). Die Kurve verläuft anfangs steil, dann flacher werdend und nähert sich scheinbar asymptotisch einer Geraden, die parallel zur ($\log \text{Konz.}$)-Achse ist und für welche gilt $\log t = \text{konstant}$. t ist hier der Wert für Konzentration 0 Prozent, also für Wasser, und bedeutet die Steigzeit für Wasser bis zur Höhe $H = 5$. Da der Endpunkt der Kurve bei demjenigen $\log t$ -Wert liegt, der der Konzentration 0 Prozent entspricht, letzterer Logarithmus aber nicht darstellbar ist, so ist der Verlauf der Kurve tatsächlich asymptotisch. Praktisch ist aber, wie gesagt, schon 1 Prozent Glycerin gleich Wasser zu setzen, und der Schnittpunkt der Kurve mit der $\log t$ -Achse gibt den Wert für t , den Wasser für die betreffende Steighöhe hat. Nimmt man daher diesen Schnittpunkt als Koordinatenanfang, transformiert man also die $\log t$ -Werte zu ($\log t - \log t_0$), dann kann man eine ähnliche

Beziehung wie oben $H = k \cdot t^n$ hier zwischen $\log C$ und $(\log t - \log t_0)$ annehmen. Es bestände also die Gleichung:

$$\log C = \beta \cdot (\log t - \log t_0)^\gamma$$

Mithin müßte die graphische Darstellung der Gleichung

$\log (\log C) = \log \beta + \gamma \log [\log t - \log t_0]$ eine gerade Linie geben.

Diese Gleichung wurde auf die Versuchsprotokolle I—VIII angewandt und im folgenden sei der Raumersparnis halber nur das Protokoll für den Versuch I gegeben in den Tab. Ib und Ic.

Tabelle Ib.

Konz. in Proz.	H = log Konz.	1,25 log t	2,5 log t	3,75 log t	5 log t	7,5 log t	10 log t
86	1,934	1,273	1,799	2,086	2,262	2,469	2,842
57,3	1,758	0,4248	0,977	1,345	1,596	1,921	2,080
26,6	1,456	0,8195 ⁻¹	0,3729	0,729	0,989	1,352	1,604
Wasser	—	0,3979 ⁻¹	0,9459 ⁻¹	0,282	0,550	0,911	1,165

Tabelle Ic.

log (log Konz.)	log t — log t ₀						
	H = 1,25	2,5	3,75	5	7,5	10	
0,286	1,875	1,853	1,8039	1,710	1,558	1,677	
0,245	1,0269	1,0318	1,0631	1,038	1,010	0,914	
0,163	0,4216	0,427	0,4467	0,437	0,4409	0,439	
	log [log t — log t ₀]						Mittelwerte
	0,25164	0,2678	0,256	0,233	0,1927	0,224	0,246
	0,01152	0,0136	0,0265	0,0162	0,00453	0,9613 ⁻¹	0,00584
	0,62445 ⁻¹	0,6304 ⁻¹	0,650 ⁻¹	0,6404 ⁻¹	0,644 ⁻¹	0,6429 ⁻¹	0,6378 ⁻¹

Es ist bemerkenswert, daß die Werte für $(\log t - \log t_0)$ bei einer beliebigen Konzentration die gleichen sind für alle Höhenwerte, mithin einen für die betreffende Konzentration charakteristischen Wert liefern [vergl. $\left(\frac{h}{H-h}\right)$ bei dem Aufstieg verdünnter Säuren]. Nimmt man die Mittelwerte der $\log (\log t - \log t_0)$ und trägt sie auf der Abszisse und die $\log (\log C)$ auf der Ordinatenachse auf, dann liefern die zugeordneten Koordinaten Schnittpunkte, die bemerkenswert genau auf einer geraden Linie liegen, deren Gleichung lautet:

$$\log (\log C) = 0,244 + 0,2 \log (\log t - \log t_0)$$

$$\text{oder } \log C = 0,244 \cdot (\log t - \log t_0)^{0,2}$$

Tabelle Id.

Papier 117.

Konzentration von Glycerin

beobachtet	berechnet für H =					
	1,25	2,5	3,75	5	7,5	10
86	91,2	95,5	93,3	89,1	81,2	87,1
57,3	57,8	57,5	58,8	57,5	56,2	52,4
28,6	29,8	29,5	30,9	30,2	30,2	30,2

Bestimmt man mit Hilfe dieser Gleichung aus der Zeit, welche einerseits Wasser, andererseits die zu untersuchende Lösung brauchen, um eine bestimmte gleiche Höhe zu erreichen, die Konzentration der Lösung, so findet man, wie Tab. Id zeigt, eine in Anbetracht der Fehler gute Uebereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung.

Die Uebereinstimmung bei Dextrose ist ebenfalls eine relativ gute, wie die analoge Berechnung aus Versuch VIII in folgender Tab. VIII d zeigt.

Tabelle VIII d.

Papier 602 extra hart.

Konzentration für Dextrose in Proz.

beobachtet	berechnet für H =					
	1,25	2,5	3,75	5	7,5	10
100	104,2	103,3	102,1	95,9	87,3	—
66,6	64,1	69,3	69,9	62,3	69,3	66
50	40	46,8	51,2	50,8	50,8	54,7
33,3	35,9	36,3	36,9	36,9	37,1	38,8
20	19,2	23,1	24,2	24,2	24,2	27
12,5	10	13,6	14,5	13,8	13,1	13,4

Die Gleichungen für die Versuche I—VIII, welche in gleicher Weise errechnet die Be-

ziehung von Konzentration zur Steigzeit wiedergeben, sind in folgender Tab. XIV zusammengestellt.

Tabelle XIV.
log Konz. = $\beta \cdot [\log t - \log t_0]^v$

	Papier	β	v
Glyzerin	I	117	1,75
	II	598	1,75
	III	602 e. h.	1,79
	IV	602 h.	1,77
Dextrose	V	117	2,14
	VI	602 h.	2,14
	VII	598	2,14
	VIII	602 e. h.	2,06

Die Gleichungen für Glyzerin sowohl wie für Dextrose weichen untereinander sehr wenig voneinander ab, was dafür zu sprechen scheint,

daß die Eigenart des Papieres, das zur Messung benutzt wird, nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Die Methode ist ein Annäherungsverfahren und theoretisch läßt sich zur Zeit noch nichts über die Natur der Konstanten sagen; es bedarf weiterer exakter Messungen auf diesem Gebiete, bei denen eventuell auch der Einfluß der Temperatur und der Oberflächenspannung in Rücksicht zu ziehen ist.

Zusammenfassung.

1. Die Steiggeschwindigkeitskonstante k des kapillaren Aufstiegs ist der Viskosität der Flüssigkeit umgekehrt proportional.

2. Es ist möglich, die Konzentration der Flüssigkeit aus dem Vergleich der Steigzeit derselben mit reinem Wasser angenähert zu berechnen.

Die „Hysteresis“ wässriger Aufschwemmungen humoser Böden.

Von Heinrich Puchner (Weihenstephan). (Eingegangen 14. Dezember 1919.)

Ueber die „Hysteresis“ humoser wässriger Lösungen ist vom Verfasser¹⁾ bereits früher in dieser Zeitschrift berichtet und dabei betont worden, daß die Flüssigkeit, in der humose Böden aufgeschwemmt sind, durch deren Anwesenheit zur humosen wässrigen Lösung wird. Die Vorgänge, welche sich bei der Hysteresis wässriger Aufschwemmungen humoser Böden abwickeln, sind demnach doppelter Art. Einmal unterliegt die humosgewordene Aufschwemmungsflüssigkeit der „Hysteresis“ und andererseits sind auch die schwebenden humosen Bodenteilchen daran beteiligt.

Die „Hysteresis“ humoser wässriger Lösungen konnte Verfasser nach den damaligen Untersuchungen in ihrer Wirkung dahin kennzeichnen, daß sich auf Kosten der gelösten Stoffe unter wahrscheinlicher Mitwirkung niederer Lebewesen eine sich als Niederschlag absetzende Trübung einstellt, welche mineralische und humose Gele sowie kristallinische Substanz von saurer Beschaffenheit und der Eigenschaft der Flüchtigkeit, der leichten Löslichkeit in heißem und schweren Löslichkeit in kaltem Wasser enthält.

Diese Ergebnisse müssen selbstredend mit berücksichtigt werden, wenn man zur richtigen Beurteilung dessen kommen will, was eintritt, wenn man humose Böden aufschwemmt und die Suspension stellen läßt.

Als Versuchsboden wurde wie in den früheren Untersuchungen ein sichtlich dem „Uebergangsmoor“²⁾ angehörender Torf mit mäßigem, aber stark wechselndem Kalkgehalt benützt. Zur Aufschwemmung kamen je 50 g des auf einer Knochenmühle zerkleinerten Torfes, welcher zunächst zur allmählichen sicheren Vertreibung der den einzelnen Teilchen anhaftenden Luft-hüllen in einer geräumigen Porzellanschale mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur in anfangs ganz geringen, nach beginnender Durchfeuchtung immer mehr gesteigerten Mengen geknetet wurde. Darauf folgte zur Trennung der gröberen und feineren Teilchen des Torfbreis voneinander nach weiterer Zufuhr von Wasser ein zwei-stündiges Kochen, dem sich unter weiterer Verdünnung bis auf eine Gesamtflüssigkeitsmenge von 5 Litern ein Einfüllen in entsprechend große Glasflaschen anschloß, deren Hals durch einen Gummistopfen verschlossen wurde.

Die unter durchaus gleichartigen Verhältnissen in mehreren Flaschen nebeneinander untergebrachten Aufschlammungen unterlagen nun in verschiedenen zeitlichen Intervallen der Untersuchung. Beim Einfüllen in die Aufbewahrungsgefäße zeigten die trüben Flüssigkeiten deutlich saure Reaktion. Aus dem Inhalt der ersten Flasche

²⁾ Unter „Uebergangsmoor“ ist hier ein infolge des niederschlagreichen Klimas oberflächlich ausgewaschenes und in hochmoorähnliche Beschaffenheit übergegangenes Niedermoor zu verstehen.

¹⁾ H. Puchner, Koll.-Zeitschr. 25, 196 (1919).