

auch durch Dehnung derselben entstandenen große Aehnlichkeit haben, findet man vielfach bei den in der Natur vorkommenden organischen und anorganischen Bildungen vertreten. Am typischsten vertreten ist diese Struktur bei Längsschnitten durch verholzte Membrane, wie man sie auf gehobelten Holzplatten sehr schön beobachten kann. Wislicenus<sup>\*)</sup> hat eine Theorie der Verholzung bei den pflanzlichen Faserstoffen auf kolloidchemischer Grundlage aufgestellt, und läßt sich eine gewisse Aehnlichkeit bei diesen Vorgängen mit den rhythmischen Erscheinungen in Gallerten nicht abstreiten. Auch bei dem Verholzungsprozeß wird man demnach die Ab- und Einlagerung der ausgeschiedenen Substanzen in Form kolloider Partikelchen in abwechselnd dichten und weiten Schichten verfolgen können.

Bei diesen Diffusionsvorgängen ist es zur Erzeugung der Strukturen vollkommen gleichgültig, ob eine der reagierenden Verbindungen in den gallertartigen Substanzen bereits vorher

gleichmäßig verteilt war, oder ob es sich nur um eine Verbindung handelt, die infolge hydrolytischer Spaltung in zwei Verbindungen zerlegt wird. In allen Fällen tritt bei Verschiebung der Netzstruktur innerhalb der Gallerte auch eine entsprechende Verteilung dieser Flüssigkeiten in dem Maße ein, wie auch die Zwischenräume gebildet werden. Der Mizellarverband der Fibrille ist für kolloide Bestandteile undurchlässig und nur für molekulardisperse Bestandteile passierbar.

Die zwischengelagerte strukturlose  $\beta$ -Gelatine, welche demnach auch die gelösten Stoffe enthält, ist für alle Bestandteile gleich gut durchlässig. Nur in solchen Fällen, wo eine chemische Reaktion zwischen diesen Spaltungsprodukten der Gelatine und den zugefügten Agentien stattfindet, können Abweichungen von der gegebenen Theorie eintreten.

Die weitere Erklärung der verschiedenartigsten rhythmischen Erscheinungen auf Grund der vorliegenden Theorie werde ich mir in einer späteren Arbeit vorbehalten.

<sup>\*)</sup> Wislicenus, Koll.-Zeitschr. 6, 17 (1910).

## Ueber das Zeitgesetz des kapillaren Aufstiegs von Flüssigkeiten.

Von Richard Lucas (Gera, Reuß).

(Eingegangen am 10. April 1918.)

Die bekannte von Schönbein gemachte Entdeckung, daß gewisse in Wasser gelöste Stoffe ein ungleich großes Wanderungsvermögen in ungeleimtem Papier besitzen, daher in Filtrierpapierstreifen verschieden hoch steigen und auf diese Weise getrennt werden können, bildet die Grundlage der heutigen Kapillaranalyse. Daß das Ziel, ein allgemein gültiges Gesetz über diese außerordentlich empfindliche Analysenmethode aufzustellen, heute noch nicht erreicht worden ist, erscheint nicht allzu verwunderlich angesichts der Kompliziertheit des Phänomens. Hängt doch allein die Geschwindigkeit und die Höhe des Aufstiegs von mehreren Faktoren ab. Das kapillare System, als welches man Filtrierpapier ja aufzufassen hat, wirkt ferner als disperses Gebilde mit sehr großer Oberfläche. Es findet Adsorption statt, die zu Konzentrationsänderungen in der Lösung, resp. zu Ausscheidungen der gelösten Stoffe entsprechend ihrer besonderen stofflichen Zusammensetzung führt, während das Lösungsmittel weiter wandert. Sind die in der Lösung befindlichen Stoffe kolloider Natur, so können beim Aufsteigen der Flüssigkeit durch Strömungsströme hervorgerufene elektromotorische Kräfte in Wirksamkeit treten, Entladung der positiv geladenen Teilchen

bewirken und damit Ausfällung veranlassen; u. a. m.

Etwas einfacher gestalten sich die Verhältnisse, wenn Flüssigkeiten kapillarisiert werden, die keine gelösten Stoffe enthalten. Die Abhängigkeit der Steighöhe einer einheitlichen Flüssigkeit von der Zeit läßt sich dann recht gut durch eine von Wo. Ostwald<sup>1)</sup> rein empirisch gefundene Formel wiedergeben, welche lautet:

$$\left. \begin{aligned} h &= K \cdot t^m, \text{ bezugsweise} \\ h \frac{1}{m} &= k \cdot t; \end{aligned} \right\} I_b$$

wobei  $h$  die von der Flüssigkeit in der Zeit  $t$  zurückgelegte Aufstiegstrecke und  $m$  und  $K$ , resp.  $k$  Konstanten sind.

Wie ersichtlich, enthält jedoch die Formel die maximale Steighöhe, die doch zweifellos vorhanden ist, nicht. Dies allein schon läßt darauf schließen, daß man es hier mit einer Formel zu tun hat, die zwar unter gewissen Bedingungen gültig ist, daß sich aber in ihr nicht die gesamte komplizierte Erscheinung widerspiegelt. Auch über die nähere Bedeutung der Konstanten  $K$  und  $m$  sagt die Formel nichts aus.

<sup>1)</sup> Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 2, Suppl.-Heft II (1908).

Es war das Ziel der vorliegenden Arbeit, die hier kurz skizzierten Punkte aufzuklären und wenn möglich ein theoretisch begründetes Gesetz aufzustellen, welches gestattet, die zu einer beliebigen Zeit  $t$  vorhandene Steighöhe  $h$  einer in einem beliebigen Kapillarsystem aufsteigenden, einheitlichen Flüssigkeit aus bekannten Größen zu berechnen.

Taucht man eine von Flüssigkeit vollkommen und gleichartig benetzte, zylindrische Röhre vom Radius  $r$  vertikal in ihre Oberfläche ein, so wirkt bekanntlich die Oberflächenspannung in einem senkrecht zur Röhre gelegten Schnitt mit der Kraft: Länge des Querschnittes ( $2 r \pi$ ) mal Oberflächenspannung ( $\omega$ ). Diese Kraft vermag die Flüssigkeit bis zu solcher Höhe emporzuheben, daß die Schwere sie gerade kompensiert. Es wird somit im Gleichgewichtszustand

$$2 r \pi \omega = r^2 \pi \sigma \cdot h_0;$$

wobei  $h_0$  die maximale Steighöhe der Flüssigkeitssäule und  $\sigma$  das spezifische Gewicht der gehobenen Flüssigkeit bedeuten, der rechts stehende Ausdruck somit das Gewicht der gehobenen Flüssigkeit repräsentiert<sup>2)</sup>. Es folgt somit für die maximale Steighöhe

$$h_0 = \frac{2 \omega}{r \cdot \sigma} \quad \text{II}$$

Die Endsteighöhe  $h_0$  hängt somit nur von der Oberflächenspannung, dem Radius der Kapillaren und von dem spezifischen Gewicht der kapillarisierten Flüssigkeit ab.

Die Geschwindigkeit, mit welcher die Flüssigkeit unter der Einwirkung der Zugkraft emporgehoben wird, vermindert sich mit zunehmender Höhe in dem Maße, als das Gewicht der gehobenen Flüssigkeit wächst, sie ändert sich also proportional dem Abstand ( $h_0 - h$ ) der augenblicklichen Steighöhe von der Endsteighöhe. Außerdem erfolgt der Aufstieg um so langsamer, je zäher die Flüssigkeit ist.

Zur Bestimmung der Zähigkeit ( $\eta$ ) einer Flüssigkeit läßt man die letztere bekanntlich unter konstantem Druck durch eine enge Röhre ausströmen, wobei sie sich an einer dünnen Flüssigkeitshaut reibt. Fließt durch ein Kreis-kapillarrohr von der Länge  $l$  und dem Halbmesser  $r$  in der Zeit  $t$  das Flüssigkeitsvolumen  $v$  aus, so ist nach Poiseuille:

$$v = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{\pi}{8} \cdot \frac{r^4}{l} \cdot p \cdot t \quad \text{III}^a$$

Erfolgt der Austritt aus dem Rohr in ein weiteres Gefäß, so ist die Druckhöhe gleich der

Höhendifferenz ( $H_1 - H$ ) beider freien Oberflächen und der Druck beträgt ( $H_1 - H$ )  $\sigma$ .<sup>3)</sup> Es ist dann:

$$v = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{\pi}{8} \cdot \frac{r^4}{l} (H_1 - H) \sigma \cdot t \quad \text{III}^b$$

Führt man noch an Stelle des Volums die mittlere Geschwindigkeit ein, so erhält die Formel auf den sich hier abspielenden Vorgang angewendet die Gestalt:

$$\begin{aligned} dv &= r^2 \pi \cdot dh = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{\pi}{8} \cdot \frac{r^4}{h} (h_0 - h) \cdot \sigma \cdot dt; \\ \text{oder } \frac{dh}{dt} &= \frac{r^2 (h_0 - h) \cdot \sigma}{\eta \cdot 8 \cdot h} \quad \text{IV} \end{aligned}$$

Die Steiggeschwindigkeit ist danach im Anfang am größten und vermindert sich in dem Maße, wie der Abstand der augenblicklichen Steighöhe von der Endsteighöhe abnimmt, sie wird schließlich Null, und es tritt Gleichgewicht ein, wenn die Steighöhe die maximale Steighöhe erreicht; sie ist ferner proportional dem Querschnitt und umgekehrt proportional der inneren Reibung oder — was dasselbe ist — proportional der Fluidität ( $f$ ) der jeweiligen Flüssigkeit, im Einklang mit der Erfahrung.

Wird die Gleichung IV integriert, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \int_{h=0}^{h=h} \frac{h \cdot dh}{h_0 - h} &= \frac{r^2 \sigma}{8 \eta} \int_{t=0}^{t=t} dt \\ \log \frac{h_0 - h}{h_0} + \frac{h}{h_0} &= - \frac{r^2 \sigma t}{8 \eta h_0} \quad \text{V} \end{aligned}$$

Wie es bei einem so verwickelten Vorgang nicht anders zu erwarten, erhält man eine ziemlich komplizierte, nicht rein logarithmische Beziehung zwischen der Steighöhe  $h$  und der Zeit  $t$ .

Wir entwickeln noch in Reihen:

$$\begin{aligned} - \left( \frac{h}{h_0} \right) - \frac{1}{2} \left( \frac{h}{h_0} \right)^2 - \frac{1}{3} \left( \frac{h}{h_0} \right)^3 - \dots + \frac{h}{h_0} &= - \frac{r^2 \sigma \cdot t}{8 \eta h_0}; \\ \text{oder } h^2 \left[ 1 + \frac{2}{3} \left( \frac{h}{h_0} \right) + \frac{2}{4} \left( \frac{h}{h_0} \right)^2 + \frac{2}{5} \left( \frac{h}{h_0} \right)^3 + \dots \right] &= + \frac{r^2 \sigma \cdot h_0 \cdot t}{4 \eta} \quad \text{Va} \end{aligned}$$

Werden die Messungen weit vom Gleichgewicht entfernt ausgeführt, ist also  $h$  klein gegen  $h_0$ , wie dies a. a. O. mitgeteilten Untersuchungen<sup>4)</sup> bereits der Fall war, so wird

<sup>3)</sup> streng genommen: ( $H_1 - H$ ) ( $\sigma - \lambda$ ), wo  $\lambda$  das spezifische Gewicht der Luft ist; vgl. Kohlrausch, Praktische Physik, 221.

<sup>4)</sup> R. Lucas, Koll.-Zeitschr. 21, 105, 192 (1917).

<sup>2)</sup> Vgl. W. Nernst, Theoretische Chemie, 60.

$$h^2 = \frac{r^2 \sigma \cdot h_0}{4 \eta} \cdot t \quad \text{VI}$$

oder wenn man gemäß Gleichung II die Oberflächenspannung  $\omega$  einführt:

$$h^2 = \frac{\omega}{\eta} \cdot \frac{r}{2} \cdot t \quad \text{VI}^a$$

Bevor wir noch zu den eigentlichen Messungen übergehen und die Theorie auf diese anwenden, stellen wir noch die Dimensionen der vorkommenden Größen fest. Es ist nach vorstehender Gleichung:

$$[l^2] = \frac{[m \cdot t^2]}{[l^{-1} \cdot m \cdot t^{-1}]} = [l^2].$$

Ist die Benetzung keine vollkommene, so wird für gewöhnlich angenommen, daß zum Emporheben des vertikal nach unten wirkenden Flüssigkeitsgewichtes nur die vertikale Komponente dieser Kraft verwendet wird, deren Größe  $2 r \pi \cdot \omega \cdot \cos d$  ist, wenn man mit  $d$  den Randwinkel bezeichnet. Ueber die Größe des Winkels  $d$  läßt sich nur sagen, daß er größer als Null und kleiner als  $90^\circ$  ist, daß also  $\cos d$  zwischen 1 und Null liegt.

Bei nicht vollkommener Benetzung, wie dies hier wohl angenommen werden muß<sup>5)</sup>, würde die Gleichung VI demnach geschrieben werden können:

$$h^2 = \frac{\omega}{\eta} \cdot \frac{r}{2} \cdot \cos d \cdot t \quad \text{VI}^b$$

Man sieht, daß diese Gleichung mit der empirischen Formel von Ostwald (Gleichung I<sup>b</sup>) identisch wird, wenn man setzt:

$$m = 0,5$$

$$k = \frac{\omega}{\eta} \cdot \frac{r}{2} \cdot \cos d \quad \text{VII}^a$$

Die von Ostwald aus den Versuchen von Goppelsroeder ermittelten  $m$ -Werte zeigen nun bedeutende Schwankungen, sie variieren zwischen 0,04 für Aceton und 0,49 für Methylonylketon. Die Wiederholung der Messungen von Goppelsroeder zeigten mir jedoch<sup>6)</sup>, daß sich die Abweichungen aus der nicht genügenden Berücksichtigung der Verdunstung hinreichend erklären lassen. Kapillarisiert man die verschiedenartigsten Flüssigkeiten in Filtrierpapieren verschiedenster Porenweite, so erhält

<sup>5)</sup> Vgl. z. B. A. Pockels, Physik. Zeitschr. 15, 39 (1914).

<sup>6)</sup> loc. cit.

man durchweg  $m$ -Werte, die untereinander alle nur ganz wenig abweichen und dem Werte 0,5 nahekommen.

Bei der Prüfung der Formel VI hatte man Flüssigkeiten auszuschließen, welche eine Aenderung der Porenweiten durch allmähliche Quellung der Zellfasern bewirken, also Säuren, Laugen, Wasser. Ob eine Flüssigkeit allmähliche Quellung des Papiers bewirkt, läßt sich ja leicht dadurch feststellen, daß man durch Eintauchen in die Flüssigkeit das Gewicht der aufgesaugten Flüssigkeit ermittelt und zusieht, ob durch längeres Eintauchen in die Flüssigkeit allmählich größere Flüssigkeitsmengen aufgenommen werden. Ferner waren zweckmäßig solche Flüssigkeiten auszuwählen, die hinsichtlich ihrer inneren Reibung untereinander bedeutende Unterschiede aufweisen, da die Aufstiegggeschwindigkeit einer Flüssigkeit in erster Linie durch ihre Viskosität bedingt wird. Kapillarisiert wurden deshalb die folgenden Flüssigkeiten: Glyzerin, Anilin, Aethylalkohol, Nitrobenzol, Tetrachlorkohlenstoff, Methylalkohol, Benzol, Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff. Analoges galt für die auszuwählenden Filtrierpapiersorten; es wurde verwendet das sehr engporige Papier Nr. 602 extra hart, das Papier mittlerer Porenweite Nr. 598 und das außerordentlich rasch filtrierende, sehr weitporige Filtrierpapier Nr. 1450 von Schleicher & Schüll. Die Versuchsanordnung und die Art der Berechnung der Konstanten waren die schon bei früheren Untersuchungen beschrieben, die  $K$ - und  $m$ -Werte einer in einem bestimmten Papier kapillarisierten Flüssigkeit wurden auf Grund der Ausgangsgleichung I<sup>a</sup> auf graphischem Wege ermittelt, hieraus auf Grund der Beziehung I<sup>b</sup>  $k$  berechnet und dieses auf Centimeter/Sekunden umgerechnet ( $k'$ ). Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen I–III zusammengestellt.

Tabelle I.

Filtrierpapier Nr. 602 extra hart.

a) Anilin (16,5° R).

Zeit (t) in Minuten	Steighöhe (h) in cm		Differenz
	beobachtet	berechnet	
1	0,7 <sup>5</sup>	0,8	–0,0 <sup>5</sup>
2	1,0 <sup>5</sup>	1,1	–0,0 <sup>5</sup>
3	1,4 <sup>5</sup>	1,4 <sup>5</sup>	0,0
5	1,6 <sup>5</sup>	1,6	+0,0 <sup>5</sup>
10	2,3	2,3	0,0
15	2,8	2,8	0,0

$$m = 0,5, K = 0,729, k = 0,53.$$

Zeit (t) in Minuten	Steighöhe (h) in cm beobachtet	berechnet	Differenz
---------------------	--------------------------------	-----------	-----------

## b) Aethylalkohol (16° R).

1	1,2	1,2	0,0
2	1,6	1,6	0,0
3	1,9 <sup>s</sup>	1,9 <sup>s</sup>	0,0
4	2,2	2,2	0,0
5	2,4 <sup>s</sup>	2,4 <sup>s</sup>	0,0
6	2,6 <sup>s</sup>	2,6 <sup>s</sup>	0,0
10	3,3	3,3	0,0

$$m = 0,445, K = 1,1915, k = 1,4827.$$

## c) Nitrobenzol (15,5° R).

1	1,2	1,2	0,0
2	1,6	1,6	0,0
3	1,9 <sup>s</sup>	1,9 <sup>s</sup>	0,0
4	2,2	2,2 <sup>s</sup>	-0,0 <sup>s</sup>
5	2,5	2,5	0,0
6	2,7 <sup>s</sup>	2,7	+0,0 <sup>s</sup>

$$m = 0,466, K = 1,177, k = 1,938.$$

## d) Tetrachlorkohlenstoff (16,5° R).

1	1,5	1,5	0,0
2	2,1	2,1	0,0
3	2,5	2,5	0,0
4	2,8 <sup>s</sup>	2,8 <sup>s</sup>	0,0
5	3,1 <sup>s</sup>	3,1 <sup>s</sup>	0,0
6	3,4	3,4	0,0

$$m = 0,445, K = 1,537, k = 2,616.$$

## e) Methylalkohol (17° R).

1	1,6 <sup>s</sup>	1,6 <sup>s</sup>	0,0
2	2,3	2,3	0,0
3	2,8	2,7 <sup>s</sup>	+0,0 <sup>s</sup>
4	3,1 <sup>s</sup>	3,1 <sup>s</sup>	0,0
5	3,5	3,5	0,0
6	3,8	3,8	0,0

$$m = 0,466, K = 1,6535, k = 2,943.$$

## f) Chloroform (15,5° R).

1	1,7 <sup>s</sup>	1,7 <sup>s</sup>	0,0
2	2,4	2,4	0,0
3	2,9	2,9	0,0
4	3,3	3,3	0,0
5	3,6	3,6 <sup>s</sup>	-0,0 <sup>s</sup>
6	3,9	3,9 <sup>s</sup>	-0,0 <sup>s</sup>

$$m = 0,456, K = 1,742, k = 3,376.$$

Tabelle II. Filtrierpapier Nr. 598.

## a) Glycerin (d = 1,225) (16° R).

1	0,5 <sup>s</sup>	0,5	+0,0 <sup>s</sup>
3	0,7	0,7	0,0
6	0,9	0,9	0,0
10	1,2	1,2	0,0
20	1,7	1,7	0,0
45	2,5 <sup>s</sup>	2,5 <sup>s</sup>	0,0

$$m = 0,445, K = 0,3164, k = 0,07525.$$

Zeit (t) in Minuten	Steighöhe (h) in cm beobachtet	berechnet	Differenz
---------------------	--------------------------------	-----------	-----------

## b) Anilin (17,5° R).

1	1,7	1,7	0,0
2	2,4	2,4	0,0
3	2,9	2,9 <sup>s</sup>	-0,0 <sup>s</sup>
4	3,3	3,3 <sup>s</sup>	-0,0 <sup>s</sup>
5	3,7	3,7	0,0
6	4,1	4,0 <sup>s</sup>	+0,0 <sup>s</sup>
10	5,2 <sup>s</sup>	5,2	+0,0 <sup>s</sup>

$$m = 0,488, K = 1,695, k = 2,950.$$

## c) Aethylalkohol (14° R).

1	2,1	2,1	0,0
2	2,9 <sup>s</sup>	2,9 <sup>s</sup>	0,0
3	3,5	3,5 <sup>s</sup>	-0,0 <sup>s</sup>
4	4,0 <sup>s</sup>	4,0 <sup>s</sup>	0,0
5	4,5	4,5	0,0
6	4,9	4,9	0,0

$$m = 0,466, K = 2,118, k = 5,004.$$

## d) Nitrobenzol (14° R).

1	2,3	2,3 <sup>s</sup>	-0,0 <sup>s</sup>
2	3,1 <sup>s</sup>	3,1 <sup>s</sup>	0,0
3	3,7 <sup>s</sup>	3,8	-0,0 <sup>s</sup>
4	4,3	4,3 <sup>s</sup>	-0,0 <sup>s</sup>
5	4,8 <sup>s</sup>	4,8	+0,0 <sup>s</sup>
6	5,3	5,2 <sup>s</sup>	+0,0 <sup>s</sup>

$$m = 0,466, K = 2,327, k = 6,126.$$

## e) Tetrachlorkohlenstoff (13° R).

1	2,6 <sup>s</sup>	2,6 <sup>s</sup>	0,0
2	3,7	3,7	0,0
3	4,4 <sup>s</sup>	4,4 <sup>s</sup>	0,0
4	5,1	5,1	0,0
5	5,6 <sup>s</sup>	5,6 <sup>s</sup>	0,0
6	6,1 <sup>s</sup>	6,1 <sup>s</sup>	0,0

$$m = 0,466, K = 2,671, k = 8,234.$$

## f) Methylalkohol (15° R).

1	2,9	2,9	0,0
2	4,0 <sup>s</sup>	4,0 <sup>s</sup>	0,0
3	4,9	4,9	0,0
4	5,6 <sup>s</sup>	5,6	+0,0 <sup>s</sup>
5	6,2	6,2 <sup>s</sup>	-0,0 <sup>s</sup>
6	6,8	6,8	0,0

$$m = 0,477, K = 2,899, k = 9,316.$$

## g) Benzol (14° R).

1	3,4 <sup>s</sup>	3,4 <sup>s</sup>	0,0
2	4,8 <sup>s</sup>	4,8 <sup>s</sup>	0,0
3	6,0	5,9 <sup>s</sup>	+0,0 <sup>s</sup>
4	6,8 <sup>s</sup>	6,8	+0,0 <sup>s</sup>
5	7,6	7,6	0,0
6	8,2 <sup>s</sup>	8,3	-0,0 <sup>s</sup>

$$m = 0,488, K = 3,468, k = 12,79.$$

Zeit (t) in Minuten	Steighöhe (h) in cm		Differenz
	beobachtet	berechnet	

## h) Chloroform (14,5° R).

1	3,5	3,5	0,0
2	4,7	4,8 <sup>b</sup>	-0,1 <sup>b</sup>
3	5,9	5,8 <sup>b</sup>	+0,0 <sup>b</sup>
4	6,8	6,7	+0,1
5	7,5	7,4 <sup>b</sup>	+0,0 <sup>b</sup>
6	8,1 <sup>b</sup>	8,0	+0,1 <sup>b</sup>

$$m = 0,466, K = 3,513, k = 14,83.$$

## i) Aether [13° R)].

1	4,6	4,6	0,0
2	6,4	6,3	+0,1
3	7,5 <sup>b</sup>	7,5	+0,0 <sup>b</sup>
4	8,5 <sup>b</sup>	8,5 <sup>b</sup>	0,0
5	9,3 <sup>b</sup>	9,4 <sup>b</sup>	-0,1

$$m = 0,445, K = 4,612, k = 31,02.$$

k) Schwefelkohlenstoff [18° R]<sup>\*)</sup>.

1	5,2	5,2 <sup>b</sup>	-0,0 <sup>b</sup>
2	7,2	7,2	0,0
3	8,6 <sup>b</sup>	8,6	+0,0 <sup>b</sup>
4	9,8	9,7 <sup>b</sup>	+0,0 <sup>b</sup>
5	10,8	10,8	0,0
6	11,6	11,7	-0,1

$$m = 0,445, K = 5,261, k = 41,72.$$

Tabelle III. Filtrierpapier Nr. 1450.

## a) Anilin (17,5° R).

1	2,6	2,6	0,0
2	3,7	3,6 <sup>b</sup>	+0,0 <sup>b</sup>
3	4,5	4,4	+0,1
4	5,1 <sup>b</sup>	5,1 <sup>b</sup>	0,0
5	5,7	5,7 <sup>b</sup>	-0,0 <sup>b</sup>
6	6,3	6,3	0,0

$$m = 0,5, K = 2,53, k = 6,64.$$

## b) Aethylalkohol (16,5° R).

1	3,3	3,3	0,0
2	4,5 <sup>b</sup>	4,5 <sup>b</sup>	0,0
3	5,5	5,4 <sup>b</sup>	+0,0 <sup>b</sup>
4	6,2	6,2	0,0
5	6,8 <sup>b</sup>	6,9	-0,0 <sup>b</sup>
6	7,4	7,5	-0,1

$$m = 0,456, K = 3,30, k = 13,71.$$

\*) Bei nicht völliger Vermeidung von Verdunstung fällt der berechnete m-Wert etwas zu klein aus (loc. cit. 193). Die m-Werte der sehr leicht verdunstenden Flüssigkeiten Aether und Schwefelkohlenstoff sind deshalb wahrscheinlich etwas zu klein, der Bruch ( $k': \eta f$ ) infolgedessen etwas zu groß.

Zeit (t) in Minuten	Steighöhe (h) in cm		Differenz
	beobachtet	berechnet	

## c) Nitrobenzol (15,5° R).

1	3,7	3,6 <sup>b</sup>	+0,0 <sup>b</sup>
2	5,0	5,0 <sup>b</sup>	-0,0 <sup>b</sup>
3	6,1	6,0 <sup>b</sup>	+0,0 <sup>b</sup>
4	6,9	6,9	0,0
5	7,6 <sup>b</sup>	7,6 <sup>b</sup>	0,0
6	8,3	8,3	0,0

$$m = 0,456, K = 3,673, k = 17,34.$$

## d) Tetrachlorkohlenstoff (16° R).

1	4,2 <sup>b</sup>	4,2 <sup>b</sup>	0,0
2	5,8	5,7	+0,1
3	6,8	6,8	0,0
4	7,7	7,6 <sup>b</sup>	+0,0 <sup>b</sup>
5	8,4 <sup>b</sup>	8,4	+0,0 <sup>b</sup>
6	8,9 <sup>b</sup>	9,1	-0,1 <sup>b</sup>

$$m = 0,424, K = 4,248, k = 30,36.$$

## e) Methylalkohol (16° R).

1	4,5	4,5	0,0
2	6,0	6,0 <sup>b</sup>	-0,0 <sup>b</sup>
3	7,2	7,2	0,0
4	8,1	8,1	0,0
5	8,9	8,9	0,0
6	9,6	9,6	0,0

$$m = 0,424, K = 4,5, k = 34,70.$$

## f) Chloroform (16° R).

1	5,4	5,4	0,0
2	7,2 <sup>b</sup>	7,2 <sup>b</sup>	0,0
3	8,5 <sup>b</sup>	8,6	-0,0 <sup>b</sup>
4	9,6 <sup>b</sup>	9,7	-0,0 <sup>b</sup>
5	10,5	10,6	-0,1

$$m = 0,424, K = 5,389, k = 53,09.$$

In den folgenden drei Tabellen IV–VI sind für jede der drei untersuchten Papiersorten die gefundenen m-, K- und k-, resp. k-Werte der kapillarisierten Flüssigkeiten zusammen mit ihren Oberflächenspannungen und ihren reziproken inneren Reibungen, ihren Fluiditäten [f]<sup>7)</sup>, im absoluten Maß übersichtlich zusammengestellt.

Wie ersichtlich ist, liegen die m-Werte wiederum durchweg zwischen 0,4 und 0,5; ein besserer Anschluß an die Theorie ( $m = 0,5$ ) ist wohl kaum zu erwarten, da einerseits jede Möglichkeit einer Verdunstung sich nicht vollkommen ausschließen ließ, und andererseits starre, genau kreisförmige Kapillaren sicher nicht vorliegen. Da die mittleren Porenweiten dieser Kapillaren nicht mit Sicherheit bekannt sind,

7) Nach den Angaben von Drucker in Handwörterbuch d. Naturw. IV, 93, 95.

Tabelle IV. Filtrierpapier Nr. 598.

Name der Flüssigkeit	m	K	$k = K^{\frac{1}{m}}$	$k' \left( \frac{\text{cm}}{\text{Sek.}} \right)$	Oberflächen- spannung $\omega$ dyn/cm	Fluidität f sek./cm g	$\omega \cdot f$	$\frac{k'}{\omega \cdot f}$
Glycerin <sup>1)</sup>	—	—	0,019	0,00032	65	0,127	8,2	$4 \cdot 10^{-5}$
Anilin	0,488	1,695	2,950	0,049	43,8	22,4	981	$5,0 \cdot 10^{-5}$
Aethylalkohol	0,466	2,118	5,004	0,083	21,9	84,0	1840	$4,5 \cdot 10^{-5}$
Nitrobenzol	0,466	2,327	6,126	0,102	42,2	59,5	2511	$4,1 \cdot 10^{-5}$
Tetrachlorkohlenstoff	0,466	2,671	8,234	0,137	25,7	103,1	2650	$5,1 \cdot 10^{-5}$
Methylalkohol	0,477	2,899	9,316	0,155	23,0	169,2	3892	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Benzol	0,488	3,468	12,79	0,213	28,9	154,0	4451	$4,8 \cdot 10^{-5}$
Chloroform	0,466	3,513	14,83	0,247	26,7	177,2	4731	$5,2 \cdot 10^{-5}$
Aether <sup>2)</sup>	0,445	4,612	31,02	0,517	16,5	426	7029	$7,3 \cdot 10^{-5}$
Schwefelkohlenstoff <sup>2)</sup>	0,445	5,261	41,72	0,695	33,5	272,5	9129	$7,6 \cdot 10^{-5}$

<sup>1)</sup> Aus Glycerin-Wasser-Gemischen auf 100 prozentiges Glycerin extrapoliert.

<sup>2)</sup> Bei nicht völligem Ausschluß von Verdunstung fällt der berechnete m-Wert zu klein aus (loc. cit. 193). Die m-Werte der beiden sehr leicht verdunstenden Flüssigkeiten, Aether und Schwefelkohlenstoff, sind deshalb wahrscheinlich etwas zu klein, der Bruch ( $k' : \omega f$ ) infolgedessen etwas zu groß.

Tabelle V. Filtrierpapier Nr. 602 extra hart.

Name der Flüssigkeit	m	K	$k \left( \frac{\text{cm}}{\text{Min.}} \right)$	$k' \left( \frac{\text{cm}}{\text{Sek.}} \right)$	$\omega \cdot f$	$\frac{k'}{\omega \cdot f}$
Anilin	0,500	0,729	0,53	0,0088	981	$0,9 \cdot 10^{-5}$
Aethylalkohol	0,445	1,1915	1,4827	0,0247	1841	$1,3 \cdot 10^{-5}$
Nitrobenzol	0,466	1,1177	1,938	0,0323	2511	$1,3 \cdot 10^{-5}$
Tetrachlorkohlenstoff	0,445	1,537	2,616	0,0426	2650	$1,6 \cdot 10^{-5}$
Methylalkohol	0,466	1,6535	2,943	0,0490	3892	$1,3 \cdot 10^{-5}$
Chloroform	0,456	1,742	3,376	0,056	4731	$1,2 \cdot 10^{-5}$

Tabelle VI. Filtrierpapier Nr. 1450.

Name der Flüssigkeit	m	K	$k \left( \frac{\text{cm}}{\text{Min.}} \right)$	$k' \left( \frac{\text{cm}}{\text{Sek.}} \right)$	$\omega \cdot f$	$\frac{k'}{\omega \cdot f}$
Anilin	0,500	2,53	6,64	0,1167	981	$11,9 \cdot 10^{-5}$
Aethylalkohol	0,456	3,30	13,71	0,2285	1840	$12,4 \cdot 10^{-5}$
Nitrobenzol	0,456	3,673	17,34	0,289	2511	$11,5 \cdot 10^{-5}$
Tetrachlorkohlenstoff	0,424	4,248	30,36	0,5060	2650	$19,1 \cdot 10^{-5}$
Methylalkohol	0,424	4,50	34,70	0,5783	3892	$14,8 \cdot 10^{-5}$
Chloroform	0,424	5,389	53,09	0,885	4731	$18,7 \cdot 10^{-5}$

so wurde das Verhältnis  $k' : \left( \frac{\omega}{\eta} \right)$ , oder — was dasselbe ist — Aufstiegskonstante  $k'$  dividiert durch (Oberflächenspannung  $\omega$  mal Fluidität  $f$ ) gebildet, das nach der Theorie gleichfalls konstant, nämlich  $= \frac{r}{2} \cos d$ , sein muß. Dies ist in der Tat innerhalb der Versuchsfehler der Fall (vgl. letzte Vertikalreihe).

Die Mittelwerte  $\frac{r}{2} \cos d$  für die drei Papiersorten sind danach:

für Nr. 602 e. h.	$1,2 \cdot 10^{-5}$
" " 598	$5 \cdot 10^{-5}$
" " 1450	$15 \cdot 10^{-5}$

Die Porenweiten stehen danach im Verhältnis  
1,2 : 5 : 15; oder  
1 : 4 : 12,5.

Die absolute Größe der Porenweiten läßt sich nicht mit Sicherheit angeben, da sich über die Größe des Randwinkels nichts Bestimmtes aussagen läßt. Setzen wir  $\cos d = 1$ , nehmen wir also vollkommene Benetzung an, so erhalten wir jedenfalls eine untere Grenze für die Porenweiten. Danach würden die Porenweiten für Nr. 602 e. h.  $> 0,5 \mu$ ;  
" " 598  $> 2 \mu$ ;  
" " 1450  $> 6 \mu$  sein.

Mangels eines geeigneten Thermostaten ließ sich die Temperatur leider nicht ganz genau

konstant halten und schwankte diese innerhalb einiger Grade. Temperaturerhöhung vermindert zwar die Oberflächenspannung  $\omega$  nur um durchschnittlich 1–3‰ pro Grad in der Nähe der Zimmertemperatur bei Flüssigkeiten, deren kritische Temperatur hinreichend weit (etwa 50°) entfernt liegt, aber die innere Reibung ist in hohem Maße von der Temperatur abhängig. Die Zunahme der Fluidität beträgt in erster Annäherung 1–2‰ pro Grad. Das hier in Frage kommende Produkt ( $\omega \cdot f$ ) aus Oberflächenspannung und Fluidität wächst demnach mit steigender Temperatur ziemlich stark, und dementsprechend muß auch das kapillare Steigvermögen zunehmen. Auch diese Folgerung läßt sich leicht prüfen, wenn auch die verschiedenen Angaben über die Oberflächenspannungen der Flüssigkeiten ziemlich von einander abweichen. Läßt man beispielsweise eine Flüssigkeit mit der Oberflächenspannung  $\omega$  und der inneren Reibung  $\eta$ , etwa Äthylalkohol, bei zwei verschiedenen Temperaturen, etwa bei 0° und 20°, in zwei Papieren verschiedener Porenweite, etwa in Papier Nr. 602 e. h. und 1450, emporsteigen, so muß sich gemäß Gleichung VII für das Verhältnis der  $k$ -Werte in beiden Fällen derselbe Wert ergeben und zwar muß dieses Verhältnis den Wert

haben:  $\left(\frac{\omega_{20}}{\omega_0}\right) \cdot \left(\frac{\eta_0}{\eta_{20}}\right)$ . Für Äthylalkohol ist z. B.

bei 0°:  $\omega = 23,6$  und  $\eta = 0,0177$ ; bei 20° ist  $\omega = 21,9$ ;  $\eta = 0,0119$ . Also ist  $\left(\frac{\omega_{20}}{\omega_0}\right) : \left(\frac{\eta_0}{\eta_{20}}\right) = 1840 : 1333 = 1,4$ . Demnach

ist durch Kapillarisieren dieser Flüssigkeit etwa der gleiche Wert (1,4) für ( $k_{20} : k_0$ ) zu erwarten, unabhängig von der Wahl des Filtrierpapiers. Dies trifft in der Tat zu, wie die nachfolgende Tabelle VII zeigt.

Die Formel VI<sup>b</sup> ist unter der Bedingung abgeleitet, daß der Aufstieg in kreisrunden Kapillaren erfolgt, und daß die Messungen weit vom Gleichgewicht entfernt ausgeführt werden. Bei Verwendung von Filtrierpapieren ist sicherlich nur die zweite Bedingung streng erfüllt. Es lag deshalb nahe, die Prüfung auch auf

$$^b) \text{ Es ist } \frac{k'_{20}}{k'_0} = \frac{\left(\frac{\omega}{\eta}\right)_{20} \cdot \frac{r}{2} \cos d}{\left(\frac{\omega}{\eta}\right)_0 \cdot \frac{r}{2} \cos d} = \frac{\left(\frac{\omega}{\eta}\right)_{20}}{\left(\frac{\omega}{\eta}\right)_0} = \frac{k''_{20}}{k''_0}$$

solche Kapillaren auszudehnen, bei denen die erste Bedingung streng erfüllt ist, bei Glas-kapillaren. Bei diesen ist aber, wenn man nicht ganz außerordentlich feine Kapillaren verwendet, die maximale Steighöhe sehr klein, die Steiggeschwindigkeit außerordentlich groß, auch dann noch, wenn man zähflüssige Flüssigkeiten kapillarisiert. Wenn ich deshalb die nachfolgend mitgeteilten Messungen an Glycerin, konzentrierter Schwefelsäure und Anilin, angesichts auch der Schwierigkeit, die Porenweiten exakt zu messen, nur als vorläufige ansprechen möchte, so zeigen sie doch die Richtigkeit der hier abgeleiteten Beziehung, wie dies aus der spezialisierten Tabelle VIII (Anilin) und aus der Uebersichtstabelle IX deutlich hervorgeht.

Tabelle VII.

a) Äthylalkohol (0°); Papier Nr. 602 extra hart.

Zeit (t) in Minuten	Steighöhe (h) in cm		Differenz
	beobachtet	berechnet	
1	1,0	1,0	0,0
2	1,35	1,35	0,0
3	1,65	1,65	0,0
4	1,85	1,9	-0,05
5	2,05	2,1	-0,05
6	2,25	2,25	0,0
10	2,85	2,85	0,0

$$m = 0,456, K = 1,0, k = 1,0.$$

b) Äthylalkohol (0°); Papier Nr. 1450.

1	2,75	2,75	0,0
2	3,8	3,8	0,0
3	4,55	4,55	0,0
4	5,2	5,2	0,0
5	5,75	5,75	0,0
6	6,3	6,25	+0,05

$$m = 0,456, K = 2,764, k = 9,29.$$

c) Papier Nr. 602 extra hart.

Temperatur	m	K	k $\frac{\text{cm}}{\text{Min.}}$	$\frac{k_{20}}{k_0}$
0° C	0,456	1,0	1,0	1,48
20° C	0,145	1,1915 <sup>1)</sup>	1,48	

d) Papier Nr. 1450.

0° C	0,456	2,764	9,29	1,48
20° C	0,456	3,300 <sup>2)</sup>	13,71	

1) vgl. Tabelle Ib.

2) vgl. Tabelle IIb.

Tabelle VIII. Glaskapillaren.  
Anilin (16° R).

h (cm)	t (Sek.)	$\frac{h^2}{t} = k'$
1,2	1	1,44
1,5	1,6	1,41
1,7	2	1,45

$$m = 0,5, k' = 1,43 \frac{\text{cm}}{\text{Sek.}}$$

Porenweite: 0,098 cm

1,7	2,4	1,20
2,2	4,0	1,21
2,7	5,8	1,26
3,2	8,2	1,25

$$m = 0,5, k' = 1,23 \frac{\text{cm}}{\text{Sek.}}$$

Porenweite: 0,072 cm

1,0	1,6	0,63
1,5	3,0	0,75
1,7	4,0	0,72
2,0	5,5	0,73

$$m = 0,5, k' = 0,73 \frac{\text{cm}}{\text{Sek.}}$$

Porenweite: 0,066 cm.

Tabelle IX. Glaskapillaren.

Name der Flüssigkeit	$\omega$ f.	Porenweite in cm	$k' \left( \frac{\text{cm}}{\text{Sek.}} \right)$	$\frac{k'}{\omega \cdot f \cdot \frac{r}{2}}$
Glyzerin ( $\sigma = 1,25$ )	8	0,160	0,019	0,06
		0,098	0,01092	0,06
konzentrierte Schwefelsäure	283	0,098	0,3255	0,05
		0,072	0,2658	0,05
		0,038	0,1163	0,04
Anilin	981	0,098	1,43	0,06
		0,072	1,23	0,07
		0,066	0,73	0,05

*Nachschrift bei der Korrektur.*

Wie mir Herr Prof. Wo. Ostwald mitteilt, haben bereits im Jahre 1905 die beiden amerikanischen Forscher Cameron und Bell<sup>9)</sup> eine Formel ( $y^n = K \cdot t$ ) für den kapillaren Aufstieg von Flüssigkeiten gefunden, die mit der von Wo. Ostwald 1908 unabhängig und gleichfalls auf empirischem Wege gefundenen identisch ist.

<sup>9)</sup> Cameron und Bell, Bull. Nr. 30, Bureau of Soils, W. S. Department of Agriculture.

In einer zweiten Mitteilung, betitelt: The flow of liquids through capillary spaces<sup>10)</sup> haben Cameron und Bell auch versucht, eine rationale Ableitung der Formel zu finden. Da ich auch erst durch die Liebenswürdigkeit von Herrn Prof. Wo. Ostwald Kenntnis von diesen beiden Arbeiten erhielt, gebe ich die Schlußfolgerungen, zu denen die beiden Forscher gelangt sind, hier wörtlich (in Uebersetzung) wieder.

„Die Bewegung von Wasser durch ein Kapillarrohr wird genau dargestellt durch die Gleichung  $y^n = K \cdot t$ , eine Gleichung, die von der von Poiseuille abgeleitet werden kann unter der Annahme, daß die Beschleunigung im Vergleich zur Geschwindigkeit vernachlässigt werden kann. Dieselbe Beschränkung bezüglich der Größe des Rohres gilt im vorliegenden Falle wie bei Poiseuille's Versuchen: die Rohrlänge muß groß sein, verglichen mit dem Rohrdurchmesser.

Eine empirische Gleichung  $y^n = K \cdot t$  stellt die Bewegung dar von Wasser und Lösungen durch poröse Materialien wie Filtrierpapier und trockene Böden. Der Wert von  $n$  liegt in den meisten Fällen über 2.

Die empirische Gleichung  $y^n = K \cdot t$  stellt ebenfalls die Bewegung dar von Lösungen durch Filtrierpapier und Böden, bei der die Lösungen während des Vorganges verändert werden. Sowohl das Vorwärtsschreiten des Gelösten als dasjenige des Wassers wird durch die Formel dargestellt.“

Man erkennt, daß Cameron und Bell finden, daß sich der Exponent der Steighöhe  $y$  theoretisch zu 2 berechnet, daß er aber praktisch über 2 liegt (der reziproke Wert des Exponenten demnach kleiner als 0,5 ist), in vollständiger Uebereinstimmung mit den Ergebnissen der hier vorliegenden Arbeit.

Man erkennt aber auch weiterhin, daß die von Cameron und Bell theoretisch abgeleitete Formel  $y^2 = K \cdot t$

nichts aussagt über die Konstante  $K$ , während die hier abgeleitete Formel VIa die Aufstiegs-konstante mit der Oberflächenspannung, der inneren Reibung und der Porenweite in innige berechenbare Beziehung zu einander zu setzen gestattet. Weiterhin wurde in der vorliegenden Arbeit u. a. gezeigt, daß die Abhängigkeit der Steighöhe von der Zeit einem ziemlich komplizierten logarithmischen Gesetz gehorcht und daß die parabolische Beziehung nur dann gilt, wenn die Beobachtungen im weiten Abstand vom Gleichgewicht ausgeführt werden.

<sup>10)</sup> Cameron und Bell, Journ. of phys. Chem. 10, 658 (1906).