

Dem Herrn Prof. R. Zsigmondy sprechen wir an dieser Stelle unseren verbindlichsten

Dank aus für das liebenswürdige Entgegenkommen bei unseren Untersuchungen.

Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen.

Quantitative Beziehungen in der Kapillaranalyse.

Von Hans Schmidt (Kew).

(Eingegangen am 20. Juni 1913)

Von J. Holmgren ist in dieser Zeitschrift¹⁾ eine Formel gegeben worden, welche die Kapillarercheinungen, die verdünnte Säuren in Filtrier- und Löschpapieren hervorrufen; zu einer quantitativen Bestimmung derselben ermöglicht. Er glaubte selbst, daß seine Formel einer genauen Kritik nicht standhalten möchte, war aber von ihrer praktischen Verwendbarkeit überzeugt, die er bei Untersuchungen der freien Magensaftsalzsäure nach dieser Methode zeigte. Ed. Skraup und Mitarbeiter hatten die Brauchbarkeit derselben auch bei ihren kapillaranalytischen Untersuchungen erprobt, und konnten auch das reichliche Beobachtungsmaterial von Fr. Goppelsroeder mit dieser Formel behandeln. Ich fand ebenfalls bei Magensaftuntersuchungen diese Methode brauchbar. Theoretische Bedenken veranlaßten mich dann zu einer genauen Prüfung dieser Beziehung, deren Resultat in *The Biochemical Journal* 7, 231 (1913), veröffentlicht wurde und deren wesentlichster Inhalt hier kurz mitgeteilt sei.

Zwei verdünnte Säuren von der Konzentration C und C_1 (ca. 2,0—0,01 Proz.) seien in Tropfenform auf ein mit einem Indikator (Kongorot oder Methylorange) gefärbtes Löschpapier gebracht. Die Säureflecken haben die Radien r und r_1 und die umgebenden Wasserringe die Radien R und R_1 . Alsdann soll nach Holmgren die Beziehung gelten:

$$(1) \quad \frac{C}{C_1} = \frac{\frac{r^2}{R^2 - r^2}}{\frac{r_1^2}{R_1^2 - r_1^2}}$$

Es sei $C_1 = P$, wenn $\frac{r_1^2}{R_1^2 - r_1^2} = 1$ ist. Dann gilt

$$(2) \quad C = P \cdot \frac{r^2}{R^2 - r^2}$$

$$(3) \quad \text{und } P = C \cdot \frac{R^2 - r^2}{r^2}$$

P ist nach Holmgren eine für das Papier charakteristische und für alle Konzentrationen die

gleiche Konstante. Ist dieselbe bekannt, dann folgt die Berechnung einer beliebigen Konzentration nach Formel (2).

Nimmt man in dem Papier einen Adsorptionsvorgang an, dann muß sich für die Variablen eine Beziehung von der Form einer Exponentialgleichung finden lassen. Die beiden Veränderlichen sind in vorliegendem Falle die Konzentration einerseits und die Radien andererseits. Das Tropfvolum ist konstant zu halten, was mit einem Traube'schen Stalagmometer geschehen kann. Wenn g das Gewicht des Tropfens und s das spezifische Gewicht der angewandten Säure ist, dann ist (unter Vernachlässigung der meist sehr geringen Oberflächenspannungsänderung mit der Konzentration) das Tropfvolum $\frac{g}{s} = a$.

Es hat sich nun (siehe weiter unten) herausgestellt, daß R eine Konstante ist, die von der Konzentration als unabhängig zu betrachten ist.

Zwischen der Konzentration $C = \frac{m}{a}$ (m ist die Säuremenge in dem Tropfvolum a) und dem Radius r fand sich nun die Beziehung

$$(4) \quad r = \beta \cdot m^n$$

für ein Tropfvolum a .

Für Löschpapier Nr. 123 von der Firma C. Schleicher & Schüll in Düren fand sich, wenn $a = 116$ cmm genommen wurde, für $\beta = 18,88$ und $n = 0,273$ eine gute Uebereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung.

Wenn $C = \frac{m}{a}$ ist, dann sei angenommen, daß die Flüssigkeitsmenge in dem Tropfvolum den Raum zwischen den Papierfasern einnimmt bis zur Ausdehnung R . Letzterer Raum ist, wenn δ die Papierdicke bedeutet, gleich $\pi R^2 \cdot \delta$, vermindert um das spezifische Volum des Papiermaterials. Wenn p das Gewicht der Volumeneinheit des Papiers bezeichnet, und s das spezifische Gewicht desselben, dann ist das spezifische Volum des Papiers in dem Raum $\pi R^2 \cdot \delta$ gleich $\pi R^2 \cdot \frac{p}{s}$ und es gilt daher:

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 4, 219 (1909).

$$(5) \quad a = \pi \cdot R^2 \cdot \delta - \pi R^2 \cdot \frac{p}{s}$$

oder:
$$a = R^2 \cdot \pi \cdot \left(\delta - \frac{p}{s} \right)$$

$$(6) \text{ und wenn } \pi \cdot \left(\delta - \frac{p}{s} \right) = k$$

(für Papier Nr. 123 war $k=0,20923$)

wobei k eine nur von der Papierbeschaffenheit abhängige Größe bedeutet, dann ist:

$$(7) \text{ oder: } R = \sqrt{\frac{a}{k}}$$

Mithin ist R nur abhängig von dem Tropfvolum, wenn mit dem gleichen Papier gearbeitet wird.

In Wirklichkeit hängt a (also auch R) von dem spezifischen Gewicht und der Oberflächenspannung ab, aber diese Abhängigkeit ist (wenigstens für Salzsäure) so gering, daß sie praktisch nicht zu beobachten ist. — Bei der Adsorption der Säure im Papier wird die Anfangskonzentration C zu C_1 vermehrt. C_1 ist gegeben durch die Säuremenge m in dem Tropfvolum a , dividiert durch die Summe der Zwischenräume in dem Papier, bis zur Entfernung r vom Zentrum. Man findet also analog wie (5):

$$C_1 = \frac{m}{\pi r^2 \cdot \delta - \pi^2 \frac{p}{s}}$$

$$(8) \text{ und } C_1 = \frac{m}{r^2 k}$$

Ist Z der Konzentrationszuwachs, also $C_1 = Z + C$, und substituiert man

$$C_1 = \frac{m}{r^2 k}$$

und:
$$C = \frac{m}{a},$$

dann folgt:
$$\frac{m}{r^2 k} = Z + \frac{m}{a},$$

da $a = k \cdot R^2$ (7)

ist:
$$Z = \frac{m \cdot R^2 - m \cdot r^2}{k \cdot r^2 \cdot R^2}.$$

Setzt man hintereinander $k \cdot R^2 = a$ und $\frac{m}{a} = C$ ein, dann folgt:

$$(9) \quad Z = C \cdot \frac{R^2 - r^2}{r^2}.$$

Dieser Wert für Z ist identisch mit dem Wert für Holmgren's Papierkonstante P [Gleichung (3)].

Holmgren nahm an, daß zwischen Anfangskonzentration C und Endkonzentration C_1 die Beziehung besteht:

$$(10) \quad C_1 = \frac{R^2 \cdot C}{r^2}.$$

Diese Annahme führt bei Berücksichtigung von Gleichung (8) zu:

$$R^2 \cdot C \cdot k = m$$

und da nach (7) $R^2 \cdot k = a$

folgt, daß $\frac{m}{a} = C$, was als Konzentration definiert war.

In Gleichung (10) setzte Holmgren aus Gleichung (3)

$$r^2 = \frac{C \cdot R^2}{P + C}$$

ein und erhielt dann: $C_1 = P + C$.

Es muß also:
$$P + C = \frac{m}{r^2 \cdot k},$$

was auch tatsächlich gefunden wurde, aber nur, wenn P für jeden Fall einzeln berechnet wurde. Nimmt man für P den Mittelwert als Konstante an, dann wird die Uebereinstimmung um so ungenauer, je geringer die Konzentration ist. Bei graphischer Darstellung findet man, P als konstant betrachtet, eine gerade Linie die unter 45° P von der Abszissenachse abschneidet, und die die parabolische Kurve $C_1 = \frac{m}{r^2 k}$ sehr nahe begleitet. In Wirklichkeit muß $C_1 = P + C$ ein System von Geraden sein, die unter 45° geneigt sind, und die Punkte, die die Beziehung zwischen der Endkonzentration C_1 und dem Radius r des Säureflecks darstellen, folgen einer Parabel, die dieses System schneidet.

Holmgren's Methode ist gut brauchbar, wenn auch theoretisch unkorrekt, solange man über der Konzentration 0,1 Proz. bleibt. Ich bin mir wohl bewußt, daß auch die oben entwickelten Beziehungen nur angenähert die wirklichen und sehr komplexen Verhältnisse beschreiben.

From the Lister Institute of Preventive Medicine, London.